キーワード

分解しにくい高粘度サンプル中の TN の分析

概要

化学発光検出（CLD）の為の O_2^+ パラメーターモードでの 高温燃焼分解条件の最適化

重油 , 供給材料 , 残油 – 高粘度で複雑なマトリックスサンプル中の高濃度窒素の信頼できる測定

はじめに

世界的にエネルギーに対する需要は成長をしており、基本的に見つけやすく価格の安い原油の埋蔵量が少なくなり、石油会社は、重質原油や重質留分の精製プロセス処理（例えば、蒸留残留物、燃料重油など）をすることが必要となっています。

糖蜜のように粘度のある重質留分は、輸送や取り扱いが難しいだけでなく、品質管理においても特別な方法が必要です。 窒素含有量が精製工程で悪影響を与える（例 . 触媒への影響、不必要な副精製品など）為に , 注目されています。

高温燃焼と化学発光検出法（CLD）による TN の測定は、ASTM D4629 ではナフサやガソリン、灯油のような軽質油の分析法として認められています。 窒素化合物は、簡単に分解できるピリジンやキノリンとして存在しています。重質留分では、分子量の大きい、複雑な構造の化合物 や縮合した窒素化合物（例 . ポルフィリン）がより多く存在します。 同じ測定メソッドで測定を行うと、これらの化合物は 25% ほど低い値しか得られません。

analytikjena
An Endress+Hauser Company

一般的に沸点が 400℃以上で 0.5wt% 以上の窒素を含む重質油中の窒素の測定は、重要です。非常に高濃度の窒素を含む場合には、測定前にサンプルを希釈しますが、希釈だけでは影響を取り除く事はできません。 回収率を 95-100%にするためには、分解工程の最適化が必要です。 この目的の為は、O_2^+ パラメーターモードを開発しました。

装置

multi EA® 5000 N と化学発光検出は、微量 (30 ppb) から高濃度 (1 wt-%) までの広領域の測定範囲をカバーしています。サンプル量も窒素濃度にあわせて調整可能 (1 – 100 µl) で、短時間で信頼性の高い測定を行う事ができます。

測定は multi EA® 5000 N の水平モードで行い、サンプルの導入は自動ボートドライブを使用しました。マルチマトリックスサンプラー MMS 5000 で、10 µl の希釈したサンプルを自動注入しました。 サンプルは 2 段階燃焼を行い、触媒なしの 1050° C で燃焼を行いました。 ポルフィリンのような化合物を完全に燃焼する為に O_2^+ パラメーターモードを使用しました。(表 1 参照)。 このモードでは、低い温度でのサンプルマトリックスの蒸発中に酸素を添加します。 3 段階の待機位置の ABD パラメータープログラムも使用しています。このパラメーターは、表 1 に示しました。停止と燃焼管へのサンプルボート導入速度が遅い為、顕著にサンプルの蒸発速度が遅くなります。これは複雑な構造の窒素化合物の最適な分解を保証します。これにより、化学発光で検出できない N_2O や N_2 などの望まれない副産物の生成が抑えられ、窒素酸化物の生成を改善します。

反応発生ガスは、含まれる NOx を化学発光検出器 (CLD)で検出する前に、乾燥、精製されます。
再現性が良かった為、信頼できる結果を得るのに 3 回繰り返しで十分でした。

表 1: O_2^+ パラメータモード – ABD パラメーターセット

待機位置	速度	停止位置	停止時間
1	600 mm/min	100 mm	0 s
2	60 mm/min	180 mm	0 s
3	30 mm/min	307 mm	0 s

サンプルと試薬

サンプル前処理

暗褐色の高粘度のオイルサンプル (真空軽油 , 重質残油等) を測定しました。 窒素化合物の分解の為だけでなく、オートサンプラーで再現性良く注入する為に、すべてのサンプルを希釈しました。サンプルを良く混和する為に、サンプルを 80 ° C のウォーターバスで 10 - 15 分温めて、その後よく振り混ぜました。サンプルは、o- キシレンで 50mg/Kg 程度になるように希釈しました。

検量線
検量線は、0-75ppmN 濃度の o- キシレンで希釈したアクリジンを用いて作成しました。

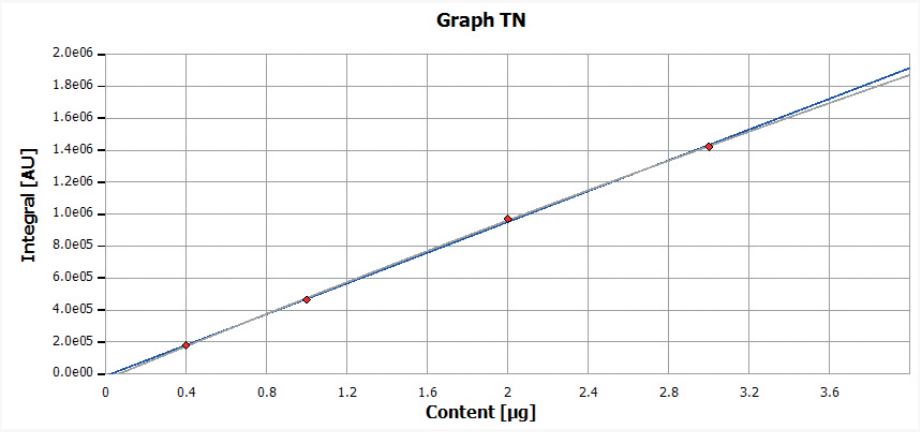

図 1: 検量線　濃度10-75ppm N　　検量線用試薬 o-キシレン希釈アクリジン

結果と考察

表 2 に一般的なメソッドと O_2^+ パラメーターモードでの比較をまとめました。 TN 分析のピークを図 2-4 に示します。
O_2^+ パラメーターモード使用時には、分解の困難なマトリックスサンプルでも高い回収率が得られ、再現性も良好でした。

表 2: 測定結果

サンプル	TN 公称値	回収率	
		一般的なメソッド	O_2^+ パラメーターモード
残油 1	0.64 wt-%	73 %	95 %
残油 2	0.70 wt-%	71 %	97 %
重油	0.50 wt-%	75 %	100 %

結論

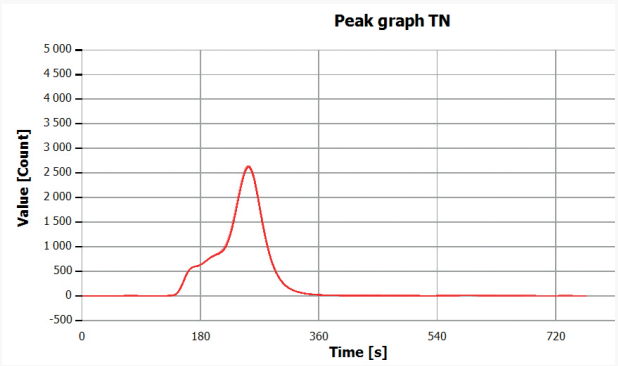

図 2:　TN ピーク “残油 1”

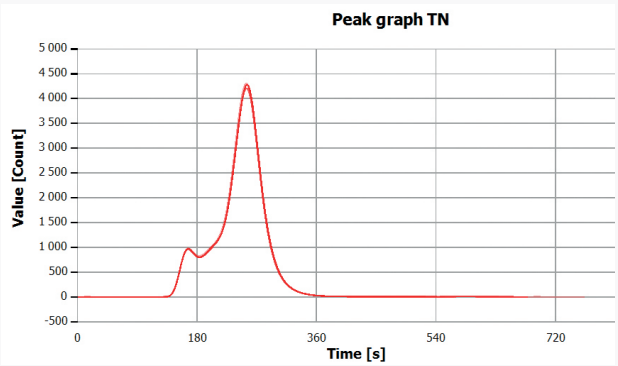

図 3:　TN ピーク “残油 2”

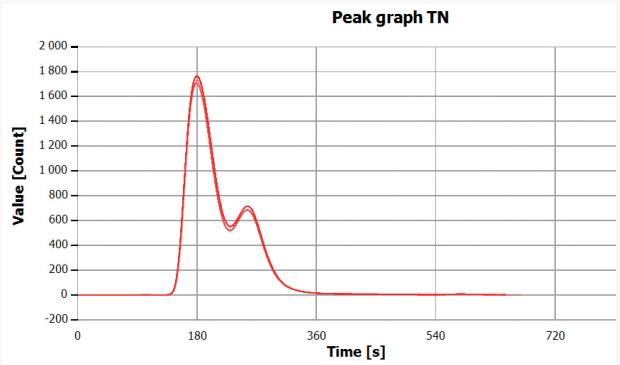

図 4: TN ピーク “重油”

multi EA® 5000 N と O_2^+ パラメーターモードの使用で、減圧残油や重油、残留オイル等の分解の困難な高粘度のサンプルでも正しく測定ができる事を証明できました。
multi EA® 5000 N はモジュールタイプの装置なので、固体、液体、ガス、LPG など様々なサンプルの硫黄 (TS), 塩素 (TX) 炭素 (TC) の測定に対応した装置へのアップグレードも可能です。

株式会社アナリティクイエナジャパン
神奈川県横浜市保土ヶ谷区神戸町134
横浜ビジネスパークイーストタワー11階
Tel 045-340-5740
Fax 045-340-5745
sales@analytik-jena.co.jp
www.analytik-jena.de/jp
jp · 06/2024
© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Pictures ©: Istock/graffizone