

# 燃料ガス中硫黄分オンラインモニタリング用 UV光分散型分析計 MU-1000

Po Chien

化石燃料など炭化水素中の硫黄成分は、燃焼する時に硫黄酸化物として排出され、天然ガス輸送パイプラインを腐食し、化学プロセスにおける触媒被毒を引き起こす。燃料ガス中硫黄分の組成と濃度をモニタリングすることは、環境のみならず、プロセスを最適化する上での課題である。従来、炎光光度検出器付ガスクロマトグラフィー（GC-FPD）がこの用途に広く用いられており、標準技術とされている。しかし、GC-FPD法は保守に手間がかかり相当なコストが必要となる。特に硫化水素、硫化カルボニル、メルカプタンなどの化合物の硫黄分を100ppm以下のレベルでモニタリングする場合はその傾向が強くなる。UV光分散型分析計 MU-1000は、GC-FPDと同機能を備えているが、その約半分のコストですみ、保守の手間もほとんどかからない。

## はじめに

燃料ガス中の硫黄化合物を測定するための分析技術は、NDIR<sup>\*1</sup>、CLD<sup>\*2</sup>、UVF<sup>\*3</sup>、GC-TCD<sup>\*4</sup>など多数存在するが、GC-FPD<sup>\*5</sup>及びUV光分散型分析法以外の分析技術では、燃料ガス中の硫黄分をppmレベルで特定することは困難である。水素還元炎中に、GCカラムから硫黄化合物が溶出すると、励起S<sub>2</sub><sup>\*</sup>が生成される。GC-FPDによる硫黄化合物の測定は、GCカラムによる分離と励起S<sub>2</sub><sup>\*</sup>が基底状態に戻る時に放出されるエネルギーを光電子倍増管で検出する原理に基づいている。GC-FPDの原理は、硫黄化合物の分離性に優れているといえる。信号はGCカラムによる分離だけではなく、S<sub>2</sub><sup>\*</sup>以外の化学物質によって放出されるエネルギー量にも依存する。一方、UV光分散型分析法はBeerの法則<sup>\*6</sup>の単純な応用で、Kマトリクス<sup>\*7</sup>として知られている方法によって容易に多成分の濃度を同時に求めることができる。カラムによる物質の分離や、流量と温度の最適化の必要はない。電子の励起に関連するUV吸収は直線的な応答で、相互干渉<sup>\*8</sup>がないという特性があるので、燃料ガス中の単一硫黄化合物の検量線は、ゼロ点以外の2点のみで実際に作成可能である。

\*1: 非分散赤外線吸収法 (Non-Dispersive Infrared )

\*2: 化学発光法 (Chemical Luminescence Detection )

\*3: 紫外蛍光法 (Ultraviolet Fluorescence )

\*4: 熱伝導度検出器 (Thermal Conductivity Detector )付ガスクロマトグラフィー (Gas Chromatography )

\*5: 炎光光度検出器 (Flame Photometric Detector )付ガスクロマトグラフィー。

\*6: 光の吸収が濃度に依存することを表す法則。

\*7: 分光器の定量計算手法。各波長に対する各成分の吸収係数を記号Kの行列で表わすことによる。この手法を使って複数の成分による吸収波形が重畳された波形から、各成分個別の吸収波形を求めることができる。

\*8: UVを吸収する物質のUV吸収レベルが、UVを吸収する別の物質に影響を受けること。

## MU-1000とGC-FPDの比較

GC-FPDは燃料ガス中の100ppm以下の硫化水素 (H<sub>2</sub>S)、硫化カルボニル (COS)、メルカプタン (CH<sub>3</sub>SH (MeMC)、メチルメルカプタン C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH (EtMC)、エチルメルカプタンなど)を測定する標準のプロセス分析計として知られている。標準的なGC-FPDの分析には16段階の手順があり、1回の測定に約6分かかる。

GC-FPD法の16段階の手順は以下の通りである。

- 1) クロマトグラフを起動する。
- 2) 第1作動バルブを開き、キャリアガスが燃料ガスを第1カラムに送れるようにする。
- 3) 第1カラムによるH<sub>2</sub>S及びCOSの分離を開始する。
- 4) H<sub>2</sub>S及びCOS分離前の溶出成分の検出を防ぐため、第3作動バルブを開きFPDをバイパスする。
- 5) 第3作動バルブを閉め、FPDによるH<sub>2</sub>S及びCOS検出を可能にする。
- 6) 第1作動バルブを閉めると、第2カラムに残留するH<sub>2</sub>S及びCOS分離後の成分の大部分について、FPDに流出することなく外部放出が可能となる。
- 7) 第2作動バルブを開き、キャリアガスが燃料ガスを第3カラムに送れるようにする。
- 8) 第3カラムによるメルカプタンの分離を開始する。
- 9) メルカプタン分離前の成分の検出を防ぐため、第3作動バルブを閉めた状態にしておく。
- 10) 第3作動バルブを開き、FPDによるメルカプタン検出を可能にする。
- 11) 第2作動バルブを閉めると、メルカプタン分離後の成分の大部分について、FPDに流出することなく外部放出が可能となる。
- 12) メルカプタン分離後の成分検出を防ぐため第3作動バルブを閉める。
- 13) 3本の透過管から硫黄添加剤をFPDに連続して供給し、測定全体での信号を高める。
- 14) FPDに供給する前に試料を予燃し、急冷及び/または燃料ガス中非硫黄成分からの熱の影響を測定全体で最小にする。
- 15) 検量前の保持時間及び信号マトリクスと比較して、組成及び濃度を決定する。
- 16) 規定の検量線またはPCRアルゴリズム<sup>9)</sup>を使用して非直線性を補正する。標準のバルブ作動設定及びGC-FPD操作フローチャートを以下の図1に示す。

\*9: 主成分回帰アルゴリズム(PCR:Principal Component Regression)

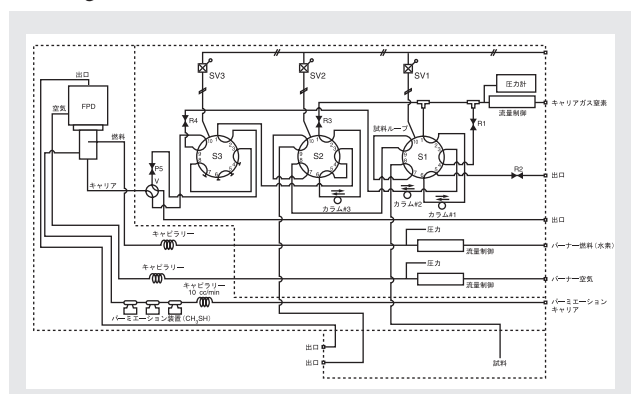


図1 3つの切替バルブと1つのバイパスバルブを持つGC-FPD標準フロー図

多重切替及びバイパスを行えば、燃料ガス中硫黄化合物及び残りの炭化水素を、適切なGCカラムにより完全に分離できる。しかし、揮散していない化学物質が炎光光度検出器に再び入るのを避けるため、最後の硫黄分が検出器を通過してもFPDを停止できない。そのため、GC-FPD法は燃料ガス中の硫黄分を測定するのに一般的に6分以上かかる。図2は、GC-FPD法による燃料ガス中の硫黄化合物の標準クロマトグラムである。

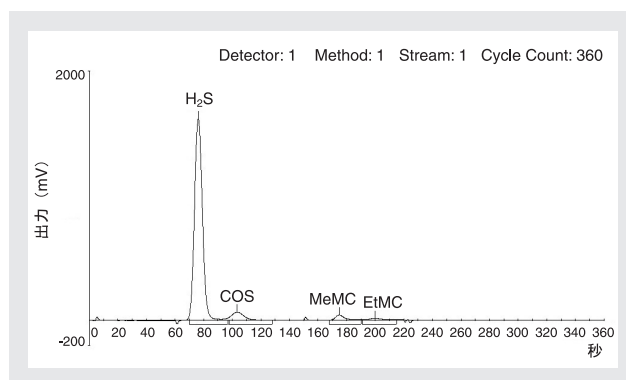


図2 GC-FPD法で分析した硫黄化合物クロマトグラム

MU-1000は高精度ダイオードアレイ技術及びケモメトリックデータ解析を採用しており、硫黄分の分析結果はGC-FPDと同程度に正確である。分析計のコストは一般的なGC-FPDより安価で、年間保守コストはGC-FPDより大幅に安価である。燃料ガス中硫化水素濃度0~300ppmにおける相対標準偏差は、GC-FPD測定で約0.4%、MU-1000では約0.2%である。また一方、MU-1000のデータ採取のプロセス及び処理はGC-FPDよりずっと簡便である。その手順はわずか4段階で、しかも分析計が定時に制御を行う自動機能である。手順を以下に示す。

- 1) 5、6時間毎に約2分間、測定セルに空気または窒素を流し、入射エネルギー( $I_0$ )を測定する。
- 2) 測定セルに試料を流し、硫黄化合物によるUVの吸収( $I$ )を測定する。
- 3) 吸光度( $-\log(I/I_0)$ )を計算する。
- 4) 事前に採取した検量線データファイルと比較して組成及び濃度を決定する。MU-1000のデータ更新速度は約30秒である。これは、GC-FPD法が必要とする最低6分の測定サイクル時間の10%未満である。

## MU-1000の動作原理

電子の励起に関連するUV吸収は、UVを吸収する分子数に直線的に比例し、同じUVエネルギー(波長)に吸収がある複数の分子による相互干渉はないことが知られている。従って、多成分定量分析は、どの波長での吸光度も各成分の吸光度の合計に全く等しいという事実に基づくことができる。すなわち、最も単純なケモメトリクス<sup>\*10</sup>である、CLS(Classical Least Squares)法<sup>\*11</sup>によるKマトリクス多重線形回帰を用いて、いかなる重複UV吸収でも分析することが可能である。Kマトリクスの数学的意味は、 $m$ 未知数を $n$ 式で解くことである。Kマトリクスでは、 $n$ 式の中の独立した式の数 $n$ が常に未知数の数 $m$ より多い。

\*10: 化学の分野において、多変量解析など数学的、統計学的な手法を用いて、データから抽出する情報量の最大化をはかる方法。

\*11: 最小2乗法のことで、PCRやPLS(Partial Least Squares)との比較から、Classicalの単語が付けられている。

## 特長

MU-1000の特長は以下のように要約できる。

- 高速 - ダイオードアレイ及びホログラフィックグレーティング技術。
- 多成分対応 - フルスペクトル測定。
- 容易なアプリケーション開発 - 単純なKマトリクスケモメトリクス。
- 保守が簡単 - ガス流路切り換えのための電磁弁の他は可動部が存在しない。
- メンテナンスが簡単 - モジュール設計。
- 厳しい試料流条件に適している - 試料ガスを導入する測定セルと光源・スペクトロメータを光ファイバーで接続できる。
- 低コストかつ高機能。

## 装置構成

MU-1000のハードウェア設計はモジュールとしての概念を取り入れている。このため、停止時間、サービス周期、修理時間は大幅に削減される。分析計は、電子装置と試料処理装置の2つの構成部品に分かれており、これら2つの構成部品を、1つの架台または2つの独立した架台にまとめることができる。2架台の場合は、測定セルに必要な切替バルブ、光源、及び検出器が1つの架台、

コンピュータ、通信モジュール、及び電源モジュールが別の架台にひとまとめになっており、USBケーブルにより2つの架台は接続されている。用途に応じて、第1架台及び(または)第2架台はZページ<sup>\*12</sup>またはNEMA 4X規格<sup>\*13</sup>に準じた汎用の防爆仕様対応が可能である。単一の架台設定の場合、電子装置はタッチスクリーンコンピュータ、通信モジュール、電源、分光計、及び光源から構成され、試料処理装置は、測定セル及び切替バルブで構成される。単一架台MU-1000は、Zページの設置によりClass I<sup>\*14</sup> Division II<sup>\*15</sup>の要求事項を満たすことが可能である。図3に汎用単一架台MU-1000の構成を示す。図4にClass I Division IIの要求事項を満たすZページ付MU-1000を示す。図5に示すMU-1000には、温調されたオープン及びポンプが存在する。オープンが試料の流れが凝縮するのを防ぎ、ポンプは試料流圧を高めて、MU-1000の検出限界を向上させる。

\*12: National Fire Protection Association (NFPA:米国防火協会)で規定されたページシステム。この他にXページ、Yページがある。

\*13: National Electrical Manufacturers Association (NEMA:米国電機製造者協会)で非防爆容器の防塵防水の性能を表すもので、4Xというのはそのクラスのうちの1つ。

\*14: National Electrical Code (NEC:米国電気安全基準)で規定された危険区域。Class Iは可燃性のガスまたは蒸気が爆発または発火を生じるのに十分な量が存在あるいは存在するかもしれない場所のこと。

\*15: National Electrical Codeで規定された危険存在の可能性を表す。Division Iは危険である確立が高い環境、Division IIは通常は危険ではない環境。

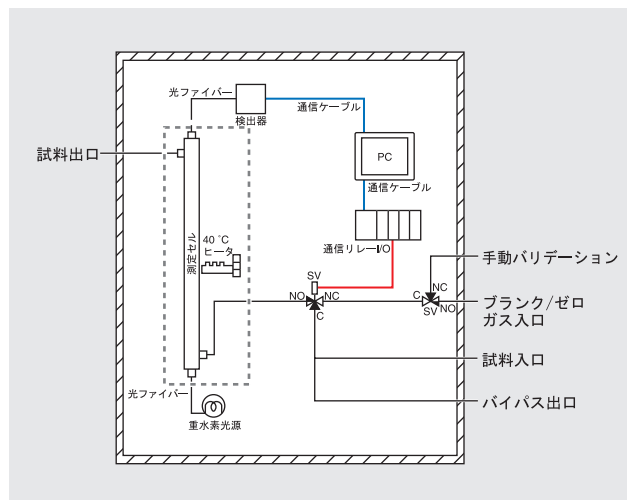


図3 天然ガス中硫黄分測定用単一架台MU-1000の構成



図4 Class I Division IIの要求事項を満たすZパージ付MU-1000



図5 試料凝縮防止用外部加熱測定セル及び硫黄化合物検出感度向上用オプションポンプが付いた内部構造

MU-1000に採用されている最も重要な設計の一つに“分析部に可動部が存在しない”ということが挙げられる。これは、凹面ホログラフィックグレーティングミラー及び1024素子ダイオードアレイ検出器を使用することで実現されている。ホログラフィックグレーティングは、分光及び集光の2機能を同時に行い、また、波長に応じた直線的な角度分散を得ることができる。ホログラフィックグレーティング機能は温度変化の影響を受けない。ホログラフィックグレーティングからの分散光は1024素子ダイオードアレイ検出器に入射し、検出器はさまざまな波長の光をすべて同時に測定する。このように、データ採取は同時に行われる。分析計は、190～400 nmのUV吸収を約1.5 nmのスペクトル分解能にて、1 nmダイオードアレイスリットで測定する。

光源、測定セル、ホログラフィックグレーティング及びダイオードアレイ検出器の配置を図6に図示する。

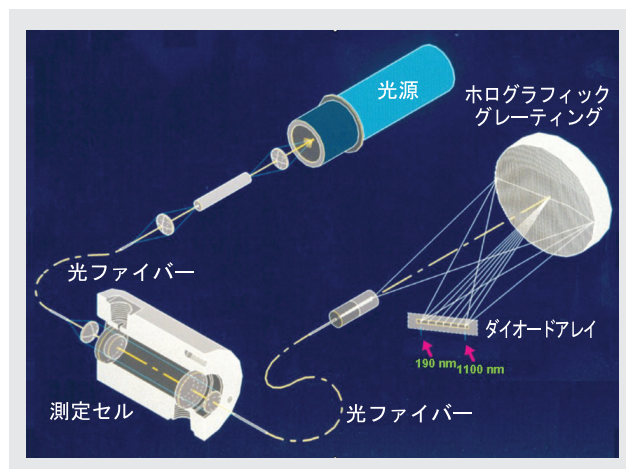


図6 光源、測定セル、ホログラフィックグレーティング及びダイオードアレイ検出器の配置

## MU-1000の検量線と測定

硫化水素 ( $H_2S$ )、硫化カルボニル ( $COS$ ) 及びメチルメルカプタン ( $CH_3SH$ ) は、燃料ガス中に最もよく含まれる硫黄化合物である。これらの化合物のUV吸収特性は全く異なる。図7にこれらの化合物のppmレベルのUV吸収度を示す。300 mmの光学測定セルを使用してこれらのスペクトルを取得した。 $H_2S$ 、 $COS$ 、及び $CH_3SH$ の濃度はそれぞれ100ppm、50ppm、50ppmである。これら化合物のUV吸収における明白な差異は、相互干渉がない完全なケモメトリクス解析の基礎となるものである。

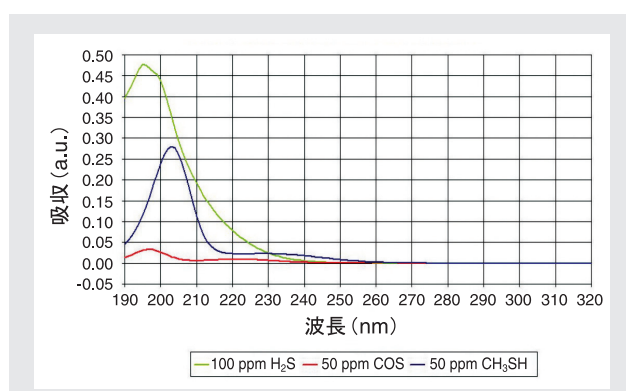


図7 100ppm硫化水素、50ppm硫化カルボニル及び50ppmメチルメルカプタンのUV吸収スペクトル

吸光度をベースラインノイズと比較することで H<sub>2</sub>S , COS ,及びCH<sub>3</sub>SHのフルレンジの100ppm測定によって “信号対ノイズ”比がそれぞれ2375 2800 300となることが計算される。これらの “信号対ノイズ”比は検出下限0.042ppm 0.036ppm ,及び0.33ppmと等価である。図8にUVスペクトルの標準的なノイズレベルを示す。

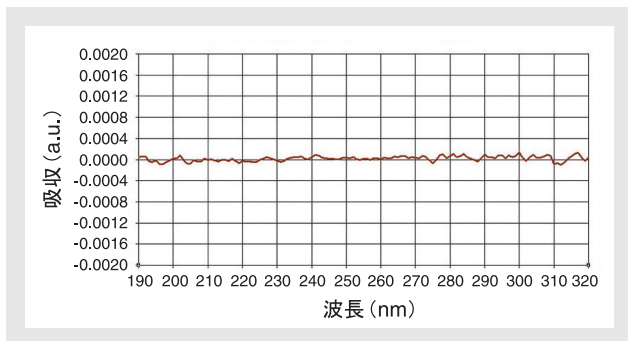


図8 MU-1000のノイズレベル

標準MU-1000ケモメトリクスソフトウェア(Kマトリクス)を使用して、燃料ガス中のH<sub>2</sub>S ,COS ,及びCH<sub>3</sub>SHの校正を行った。校正結果を表1に示す。予想通り 相互干渉は見られなかった。表1のPredic(予測)欄で、黄色の背景に青字で表示したデータは入力濃度がゼロであり、校正結果もゼロに近い。更に、校正した3種類の硫黄化合物すべてについて良い直線性が得られている。

表1 燃料ガス中の硫黄化合物(3成分)の校正

Input			Predict			Input			Predict		
H <sub>2</sub> S	COS	CH <sub>3</sub> SH	H <sub>2</sub> S	COS	CH <sub>3</sub> SH	H <sub>2</sub> S	COS	CH <sub>3</sub> SH	H <sub>2</sub> S	COS	CH <sub>3</sub> SH
0.00	0.00	0.00	0.07	-0.63	-0.03	0.00	20.00	0.00	-0.07	19.95	0.03
10.00	0.00	0.00	9.01	0.75	0.05	0.00	25.00	0.00	0.00	24.39	-0.01
20.00	0.00	0.00	18.80	0.72	-0.06	0.00	30.00	0.00	-0.06	29.69	0.03
30.00	0.00	0.00	28.95	-0.76	-0.03	0.00	35.00	0.00	-0.02	35.15	0.00
40.00	0.00	0.00	38.73	0.42	0.01	0.00	40.00	0.00	0.00	40.33	0.03
50.00	0.00	0.00	48.76	-0.33	0.02	0.00	45.00	0.00	0.06	45.79	-0.03
60.00	0.00	0.00	59.19	-0.94	-0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.21	0.01
70.00	0.00	0.00	69.89	0.65	0.05	0.00	0.00	5.00	0.27	0.61	4.28
70.00	0.00	0.00	69.95	-0.76	-0.07	0.00	10.00	0.00	0.53	-0.86	9.07
80.00	0.00	0.00	80.74	0.11	0.01	0.00	0.00	15.00	0.28	-0.01	14.09
90.00	0.00	0.00	92.15	0.63	0.05	0.00	0.00	20.00	0.05	0.55	19.29
0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	25.00	0.28	-0.70	24.13
0.00	5.00	0.00	0.02	4.67	-0.01	0.00	0.00	30.00	0.14	-0.33	29.43
0.00	10.00	0.00	0.04	9.43	-0.02	0.00	0.00	35.00	-0.15	0.68	34.95
0.00	15.00	0.00	0.00	14.31	0.00	0.00	0.00	40.00	-0.15	0.07	40.50
0.00	15.00	0.00	0.07	14.27	-0.03	0.00	0.00	45.00	-0.26	-0.09	46.36

この校正結果を使って、さまざまな燃料ガス(異なる組成)中の各種硫黄分をモニタリングした。図9に純メタンの測定を示す。この図に示されているように、硫黄化合物は検出されなかった。実際、純メタンには硫黄分は存在しない。図10にメタン中の硫化水素及び硫化カルボニルの測定結果を示す。図11はメタン中の硫化水素及びメチルメルカプタンの測定結果である。図10,11から明らかになる最も重要な情報は、相互検出がないことである。言い換えれば、図10のメルカプタンの測定結果は0ppmであり、図11の硫化カルボニルは0ppmである。

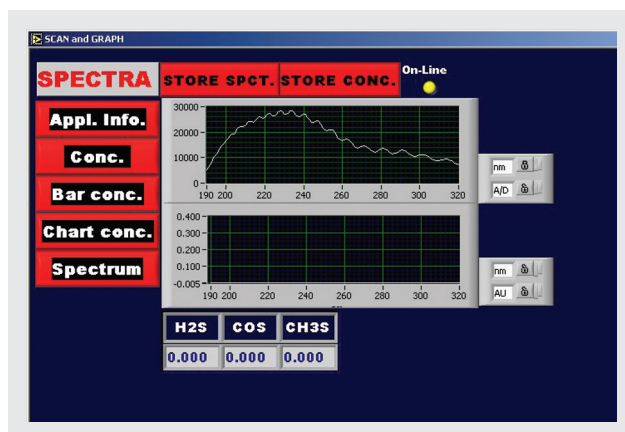


図9 純メタンのモニタリング

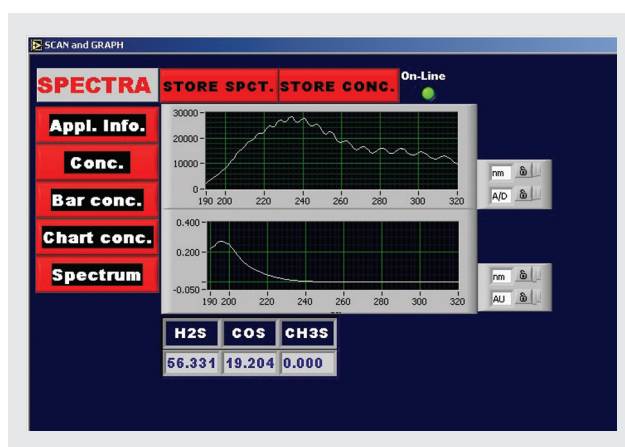


図10 メタン中の硫化水素及び硫化カルボニルのモニタリング

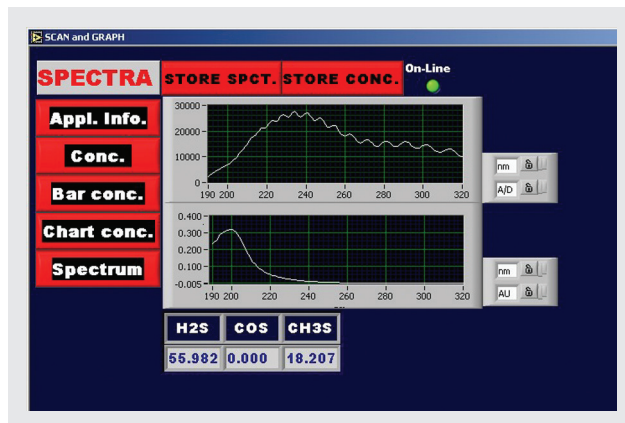


図11 メタン中の硫化水素及びメチルメルカプタンのモニタリング

図12は、メタン中の硫化水素及びメチルメルカプタンのモニタリングにおける優れた安定性を示す。測定的全所要時間は約3時間である。

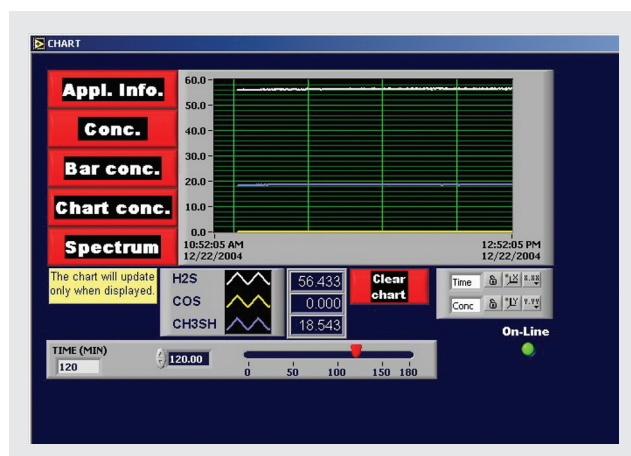


図12 メタン中硫化水素及びメチルメルカプタン長期モニタリングにおける安定性

## おわりに

MU-1000は、最先端の検出器と高速コンピュータを利用して瞬間的にデータ解析できるようになった結果、設計できたものである。MU-1000はGC-FPDと同じ分析機能を果たし、性能は従来のGC-FPDと比べ優位でありながら、初期設備コスト、ランニングコスト、及び保守のコストがGC-FPDよりかなり安い。GC-FPDは、ここ2、30年間、ppmレベルでの硫黄分をモニタリングする市場を独占してきたが、今後はMU-1000に大いに期待が持てる。



Po Chien

HORIBA International Incorporated  
Process and Environmental  
Manager  
Process Instrumentation and Applications  
Ph.D.