

Analyse gasförmiger Produkte aus Technologien zur Kohlenstoffdioxidnutzung mittels Gaschromatographie

Autoren

Shannon Coleman und
Kelly Beard
Agilent Technologies, Inc.

Zusammenfassung

Agilent hat eine robuste Gasanalysetechnik unter Einsatz eines Katalysators mittels Gaschromatographie (GC) zur Analyse von Gasen, die bei Technologien zur Kohlenstoffdioxidnutzung produziert werden, entwickelt. Der Gaschromatograph besitzt einen multidimensionalen Aufbau, bei dem ein Wärmeleitfähigkeits- und ein Flammenionisationsdetektor (FID) sowie ein Nickelkatalysator verwendet werden, um Wasserstoff (H_2), Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2), Methan (CH_4), Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO_2) sowie die C_1 - bis C_6 -Kohlenwasserstoffe zu analysieren. Dieser Aufbau mit seiner Fähigkeit zur Messung von Permanentgasen und Kohlenwasserstoffen sowie zur Messung von CO und CO_2 in einem Bereich von 0,1 ppm bis 100 % unter Verwendung der Kombination aus Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) und FID mit Katalysator ist einzigartig. Der Detektionsbereich für die jeweiligen Verbindungen ist größer als der mit einem einzelnen Detektor mögliche Detektionsbereich. Das System erzielt den erweiterten Detektionsbereich durch die Verwendung des TCD zur Detektion von H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO und CO_2 bis zu einem Grenzwert von 100 ppm und den FID mit Katalysator zur Detektion von CH_4 , CO , CO_2 und der C_2 - bis C_6 -Kohlenwasserstoffe bis zu einer Konzentration von 0,1 ppm.

Einleitung

Kohlenstoffdioxid wird als wichtiges Treibhausgas angesehen, das die Wärmerückstrahlung von der Erde verhindert und das über verschiedene Mechanismen in die Atmosphäre gelangt, beispielsweise durch menschliche Aktivitäten wie Abholzung und Verbrennung fossiler Brennstoffe sowie durch natürliche Prozesse wie Atmung und Vulkanausbrüche.¹

Der Anstieg des Kohlenstoffdioxidausstoßes hat innovative Dekarbonisierungsstrategien und Technologien zur Verwendung von Kohlenstoffdioxid vorangetrieben, um die in die Atmosphäre freigesetzte Menge an Kohlenstoffdioxid auszugleichen. Akademische, staatliche, betriebliche und private Organisationen sehen mittlerweile CO₂ als potentiellen erneuerbaren Rohstoff für andere chemische Produkte und Energiequellen an. Biologische Systeme haben den Kohlenstoffkreislauf durch die Steuerung des Oxidationszustands von Kohlenstoff für den Metabolismus und die Bildung funktionalisierter Moleküle auf Kohlenstoffbasis perfektioniert.

Um die Anreicherung von Kohlenstoffverbindungen in der Atmosphäre zu begrenzen, arbeitet die Forschung daran, Systeme zur Vervollständigung des Kohlenstoffkreislaufs in industriellem Maßstab voranzutreiben, bei denen nützliche Ausgangsverbindungen für die Industrie und die Kraftstoffproduktion entstehen.² Das Verfahren der katalysierten elektrochemischen Reduktion von CO₂ unter Nutzung von nicht-fossilen Energiequellen wie beispielsweise Photovoltaik und Wind, ist daher ein schnell wachsender Forschungsbereich im Rahmen der Technologien zur CO₂-Nutzung geworden. Im Zusammenhang mit dieser Forschung besteht der Bedarf nach Systemen, mit denen die Produkte solcher Verfahren analysiert und optimiert werden können. Agilent hat einen multidimensionalen Gaschromatographen entwickelt, der es den Forschern ermöglicht, die Nebenprodukte der CO₂-Reduktion vor Ort mit großer Genauigkeit und Auflösung über einen großen Konzentrationsbereich hinweg zu analysieren. Dies umfasst die Analyse von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und der C₁- bis C₆-Kohlenwasserstoffe.

Gerätedesign

Der Gaschromatograph in Abbildung 1 ist so konzipiert, dass Gasproben durch den Anschluss des Probenventils direkt an einen Reaktor verarbeitet werden können. Dies sorgt dafür, dass der Druck des Reaktors die Gasprobe durch die Probenschleife drückt. Die Probenschleife kann aber auch manuell beladen werden, indem die Probe dem Analysesystem mithilfe einer gasdichten Spritze, die über eine Luer-Lock-Verbindung mit dem *Probeneingang* verbunden ist, der Schleife zugeführt wird.

Das Gasprobenventil ist ein Ventil mit 10 Anschlüssen mit der Möglichkeit zum Backflush der Vorsäule zum Gasauslass. Es ist mit einer 0,5-ml-Probenschleife für Gasproben und den Säulen 1 und 2 konfiguriert. Beide Säulen sind Agilent J&W HP-PLOT Q PT-Säulen (30 m × 0,53 mm, 40 µm). Säule 2 ist an ein Bypass-Ventil mit 6 Anschlüssen angeschlossen. Dieses ist konfiguriert mit einer Agilent J&W HP-PLOT Molesieve-Säule (30 m × 0,53 mm, 50 µm) und einem den Gasfluss ausgleichenden Kapillar-Restriktor, der so dimensioniert ist, dass er der Restriktion der Molesieve-Säule entspricht.

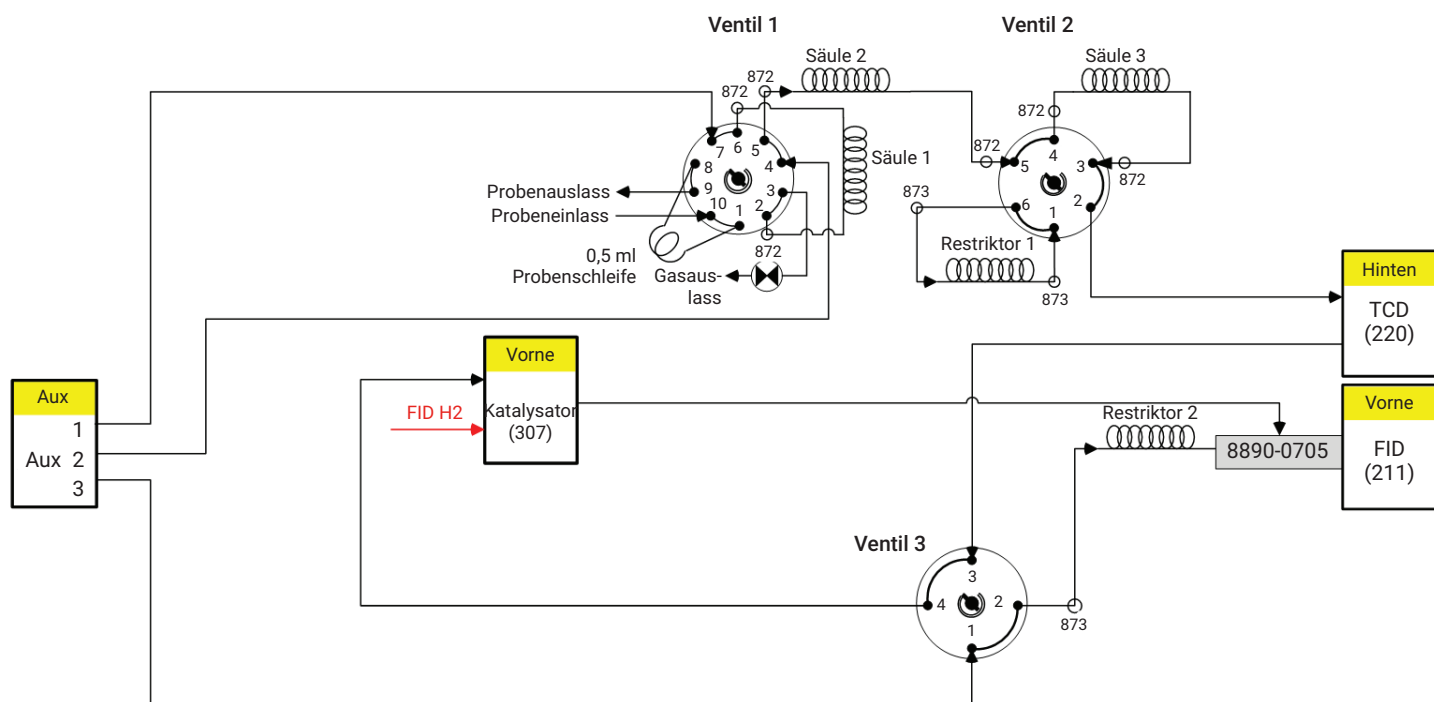


Abbildung 1. Schaltplan der Leitungen des Gaschromatographen.

Das Ventil mit 6 Anschlüssen ist direkt an einen thermischen Leitfähigkeitsdetektor (TCD) angeschlossen, der seinerseits mit einem Auswahlventil mit 4 Anschlüssen verbunden ist. Mit diesem Ventil kann der Nutzer selektiv den Nickelkatalysator umgehen und den Gasfluss direkt in den Flammenionisationsdetektor (FID) leiten. Der Argon-Trärgasfluss wird über einen zusätzlichen elektronischen Dreikanal-Druckregler gesteuert.

Betrieb

Die Produktanalyse einer katalytischen Reduktion von Gas ist eine Herausforderung und erfordert zur Trennung und Detektion aller erforderlicher Komponenten über den gesamten Messbereich hinweg ein multidimensionales Gerät mit mehreren Ventilen, Säulen und Detektoren sowie einem Nickelkatalysator. Ein vor dem FID positionierter Nickelkatalysator ermöglicht die Umwandlung von CO und CO₂ in CH₄ in einem Bereich von 0,1 bis 1000 ppm. Der Katalysator ist jedoch bei höheren Konzentrationen in seiner Kapazität begrenzt, sodass im System ein TCD vor dem FID positioniert ist, der den höheren Detektionsbereich von 100 ppm bis 100 % abdeckt. Diese Schaltung ermöglicht einen großen Detektionsbereich von 0,1 ppm bis 100 %, der bei einem System mit nur einem Detektor nicht möglich wäre.

Das Bypass-Ventil mit 4 Anschlüssen macht das System robuster, indem es einen selektiven Heart-Cut von CO und CO₂ durch den Katalysator ermöglicht, während alle anderen schwereren Kohlenwasserstoffkomponenten, die die Lebensdauer des Katalysators durch katalytische Verkokung und Vergiftung begrenzen könnten, umgeleitet werden. In dieser Analyse wurde CO₂ bei hohen Konzentrationen von nahezu 100 % reduziert, sodass die Methode so konzipiert wurde, dass das CO₂ nicht durch den Katalysator geleitet wurde. In Fällen, bei denen eine CO₂-Analyse unterhalb einer Konzentration von 100 ppm erforderlich ist, kann das CO₂ durch den Katalysator geleitet werden, um eine Detektion bis zu Konzentrationen von 0,1 ppm zu ermöglichen.

GC-Hardware	
G3445A	Anwendungsspezifischer GC der Serie 8890
Option 211	Flammenionisationsdetektor (FID) mit EPC
Option 220	Thermischer Leitfähigkeitsdetektor (TCD) mit EPC
Option 301	Zusatz-EPC, mit drei Zusatz-EPC-Kanälen von 0 bis 100 psi
Option 305	Vorinstallierte Leitungen für schnelle Installation
Option 306	Abluftblendeneinheit
Option 307	Fügt Nickelkatalysator hinzu
Option 503	Probenschleife für gasförmige Proben (0,5 ml)
Option 706	Ventil mit 6 Anschlüssen zur Säulenauswahl
Option 763	Beheizter Large Valve Oven, Behälter für automatisierte Ventile für drei Ventile
Option 801	Gasprobenventil mit 10 Anschlüssen
Option 872, 6 St.	Verbindungsset Kapillarsäule zu Ventil, 0,530 mm ID
Option 873, 3 St.	Verbindungsset Kapillarsäule zu Ventil, 0,320 mm ID
Option 904	Anwendungsspezifische Leitungen für Ventil mit 4 Anschlüssen
19095P-QO4PT	Säule 1 und Säule 2: Agilent J&W HP-PLOT Q PT-Säule, 30 m × 0,53 mm × 40 µm
19095P-MS0E	Säule 3: Agilent J&W HP-PLOT Molesieve-Säule, 30 m × 0,53 mm × 50 µm
160-2205-5	Restriktor 1: Offene Fused Silica-Kapillare, 0,2 mm × 1,4 m
160-2325-5	Restriktor 2: Offene Fused Silica-Kapillare, 0,32 mm × 0,45 m
G3188-27501	Flexible Metallferrule, UltiMetal Plus, 0,4 mm ID, für Fused Silica-Kapillaren mit 0,1 bis 0,25 mm ID
G3188-27502	Flexible Metallferrule, UltiMetal Plus, 0,5 mm ID, für Fused Silica-Kapillaren mit 0,32 mm ID
G3188-27503	Flexible Metallferrule, UltiMetal Plus, 0,8 mm ID, für Fused Silica-Kapillaren mit 0,53 mm ID
G2855-60200	Werkzeug zur Vormontage von Ferrulen
G2855-20530, 3 St.	Interne Mutter

Ergebnisse und Diskussion

Die folgenden Chromatogramme zeigen die Analyse von Reaktionsprodukten im Bereich von 100 ppm. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen das jeweilige Chromatogramm des TCD bzw. des FID. Bei der Injektion befindet sich das Ventil 1 in der EIN-Position, die Reaktorgasprobe wird durch Säule 1

geleitet, wo die Trennung der Probe beginnt; H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂ und die C₂-Verbindungen eluieren und werden zu Säule 2 geleitet. Zu diesem Zeitpunkt wird das Ventil 1 in die AUS-Position geschaltet und die Kohlenwasserstoffe mit mehr als 2 Kohlenstoffatomen (C₂₊) sowie alle anderen Substanzen, die auf Säule 1 verblieben sind, werden zum Gasauslass zurückgespült.

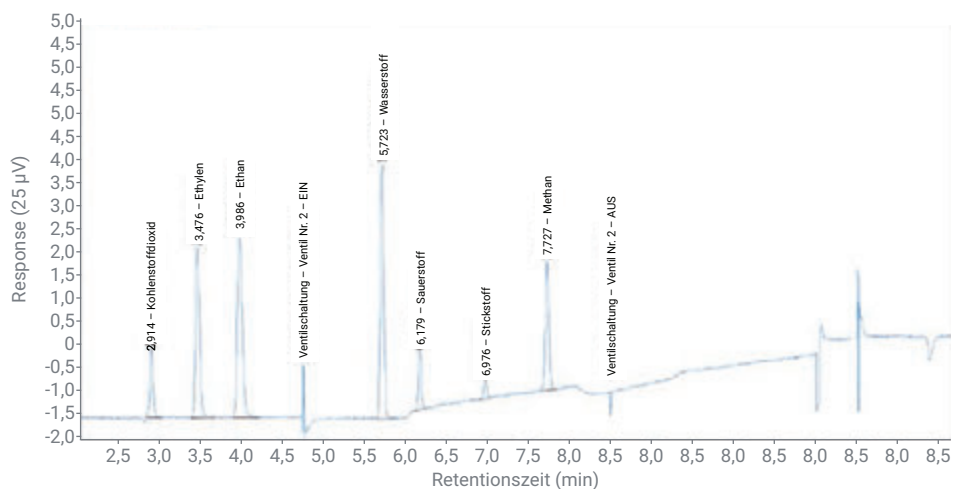


Abbildung 2. Chromatogramm des TCD.

Zur gleichen Zeit eluieren H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 und CO von Säule 2 auf Säule 3, wo sie für die spätere Trennung zurückgehalten werden. Bevor CO_2 von Säule 2 eluiert, wird Ventil 2 in die EIN-Position geschaltet und Säule 3 wird umgangen. Dies ermöglicht, dass CO_2 und die C_2 S-Verbindungen vollständig von Säule 2 eluieren. Der Bypass ist erforderlich, da Säule 3, die Molesieve-Säule, CO_2 und die C_2 -Verbindungen zu stark retardiert, sodass sie nicht eluieren können, aber vollständig auf Säule 2 aufgelöst werden. Diese Komponenten eluieren von Säule 2 und werden sowohl durch den TCD als auch den FID geleitet, dabei wird der Katalysator umgangen. Ist die Analyse geringer Konzentrationen an CO_2 erforderlich, ist der Heart-Cut von CO_2 durch den Katalysator für eine Detektion in geringen Konzentrationen mittels FID auch eine Option.

Ist die Elution der C_2 S-Verbindungen abgeschlossen, wird Ventil 2 wieder in die AUS-Position geschaltet und die Elution der leichteren Permanentgase ist abgeschlossen. H_2 , O_2 , N_2 und CH_4 werden zuerst aufgelöst und eluieren durch den TCD und umgehen den Katalysator vor dem FID. Ist Methan eluiert, wird CO selektiv zum Katalysator geleitet und als Methan mithilfe des FID detektiert. In diesem Beispiel wurde CO nicht mittels TCD detektiert, da die Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze des TCD lag. Die Empfindlichkeit für CO und CO_2 wird jedoch durch die Möglichkeit eines selektiven Heart-Cuts durch den Katalysator und die Umwandlung in Methan für eine Detektion mit dem FID erheblich gesteigert.

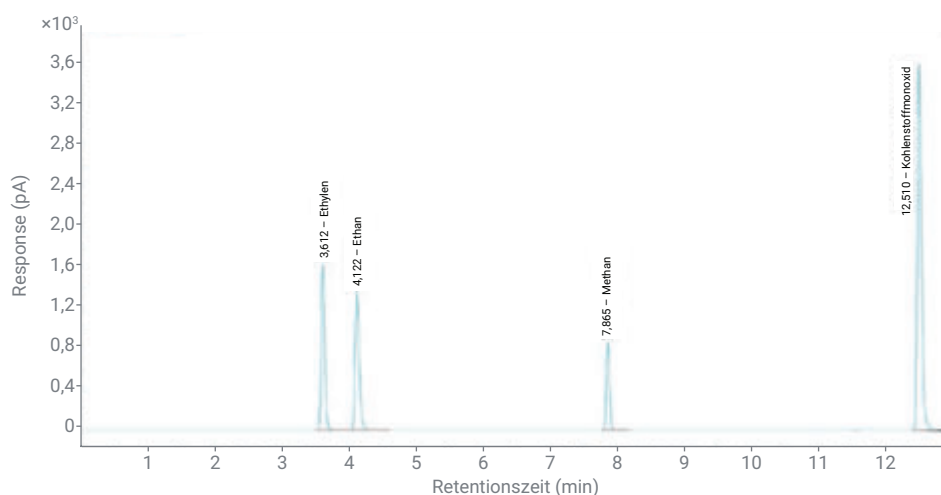


Abbildung 3. Chromatogramm des FID.

Zusammenfassung

Dieser Aufbau des Gaschromatographen hat sich weltweit bei der Analyse gasförmiger Produkte aus Reaktoren zur CO_2 -Reduktion in Laboratorien der wissenschaftlichen Forschung und der industriellen Forschung und Entwicklung bewährt. Diese Technologien erfordern einen erweiterten Detektionsbereich für die Analyse, der größer als der dynamische Bereich eines einzigen Detektors ist. Durch die Anwendung des selektiven Heart-Cutting und der katalytischen Reduktion von CO und CO_2 kann diese GC-Konfiguration diese Anforderungen erfüllen. Das System kann H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO, CO_2 und C_2 - bis C_6 -Kohlenwasserstoffe analysieren.

Literatur

1. Shaftel, H., NASA Global Climate Change Vital Signs of the Planet. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide> aufgerufen 06/21.
2. Nitopi, S. et al. Progress and Perspectives of Electrochemical CO_2 Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *American Chemical Society* **2019**, 119, 7610–7672.

www.agilent.com/chem

DE94760129

RA44152.6423148148

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Gedruckt in den USA, 13. Januar 2022
5994-4524DEE