

Análisis mediante cromatografía de gases de los productos gaseosos derivados de tecnologías que usan dióxido de carbono

Autores

Shannon Coleman y
Kelly Beard
Agilent Technologies, Inc.

Resumen

Agilent ha desarrollado un sólido análisis de gases de catalizador mediante cromatografía de gases (GC) para analizar los gases que producen las tecnologías que usan dióxido de carbono. El cromatógrafo de gas incorpora un diseño multidimensional que, mediante un detector de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización de llama (FID) acoplado con un catalizador de níquel, analiza hidrógeno (H_2), oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) y los hidrocarburos del C_1 al C_6 . Su diseño es exclusivo en cuanto a su capacidad para medir los gases permanentes y los hidrocarburos, así como el CO y el CO_2 desde 0,1 ppm hasta el 100 % mediante una combinación del TCD y del FID con catalizador. El rango de detección es mucho mayor que el que sería posible conseguir con un solo detector para cada uno de los respectivos compuestos. El sistema ofrece un rango de detección ampliado mediante el uso del TCD, que detecta H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO y CO_2 hasta un límite de 100 ppm, y el FID con catalizador, que detecta CH_4 , CO, CO_2 e hidrocarburos desde C_2 a C_6 hasta un nivel de 0,1 ppm.

Introducción

El dióxido de carbono es considerado un importante gas de efecto invernadero que atrapa el calor y se libera a la atmósfera a través de diversos mecanismos, entre otros, actividades humanas tales como la deforestación y la quema de combustibles fósiles, así como mediante procesos naturales como la respiración y las erupciones volcánicas.¹

El incremento del dióxido de carbono ha propiciado la aparición de innovadoras estrategias de descarbonización y de tecnologías que utilizan el dióxido de carbono para compensar la cantidad del gas que se libera a la atmósfera. Organizaciones universitarias, estatales, corporativas y privadas han comenzado a plantearse la utilidad del CO₂ como una posible materia prima renovable para otros productos químicos y fuentes de energía. Los sistemas biológicos han perfeccionado el control del ciclo del carbono mediante el control del estado de oxidación del carbono para el metabolismo y la producción de moléculas funcionales con carbono.

Para controlar la acumulación de carbono en la atmósfera, la investigación sigue su avance en cuanto al diseño de estos sistemas de forma que se pueda finalizar el ciclo del carbono a escala industrial, dando lugar a la fabricación de compuestos útiles para la producción y como combustibles.² El proceso de reducción electroquímica catalizada del CO₂ mediante fuentes de energía sin carbono, como la fotovoltaica y la eólica, se ha convertido en un área de investigación en tecnologías de uso de CO₂ en rápida expansión. A medida que avanza esta investigación se hace necesario que los sistemas puedan analizar y optimizar los productos derivados de estos procesos. Agilent ha desarrollado un cromatógrafo de gas multidimensional que permite a los investigadores de este ámbito analizar los productos derivados de la reducción del CO₂ con gran precisión y resolución en un amplio rango de concentración. Todo ello hace posible el análisis de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono y los hidrocarburos desde C₁ hasta C₆.

Diseño de instrumentos

El cromatógrafo de gas que aparece en la figura 1 se ha diseñado para gestionar las muestras de gases que se pueden suministrar a través de la conexión de la válvula de muestra directamente a un reactor. Esto permite que la presión del reactor impulse la muestra de gas a través del loop de muestra o que el loop de muestra se pueda cargar de forma automática suministrando la muestra al loop a través de una jeringa hermética a gases y provista de un conector Luer-lock unido a la conexión de *entrada de muestra*.

La válvula de la muestra de gas es una válvula de 10 puertos con retroflujo de precolumna para el venteo. Está configurada con un loop de muestra de gas de 0,5 ml y con las columnas 1 y 2, ambas columnas HP-PLOT Q PT de Agilent (30 m x 0,53 mm, 40 µm). La columna 2 se encuentra conectada a una válvula de derivación en serie con 6 puertos que está configurada con una columna HP-PLOT Molesieve (30 m x 0,53 mm, 50 µm) y un restrictor capilar de equilibrio de flujo cuyo tamaño coincide con la restricción de la columna Molesieve.

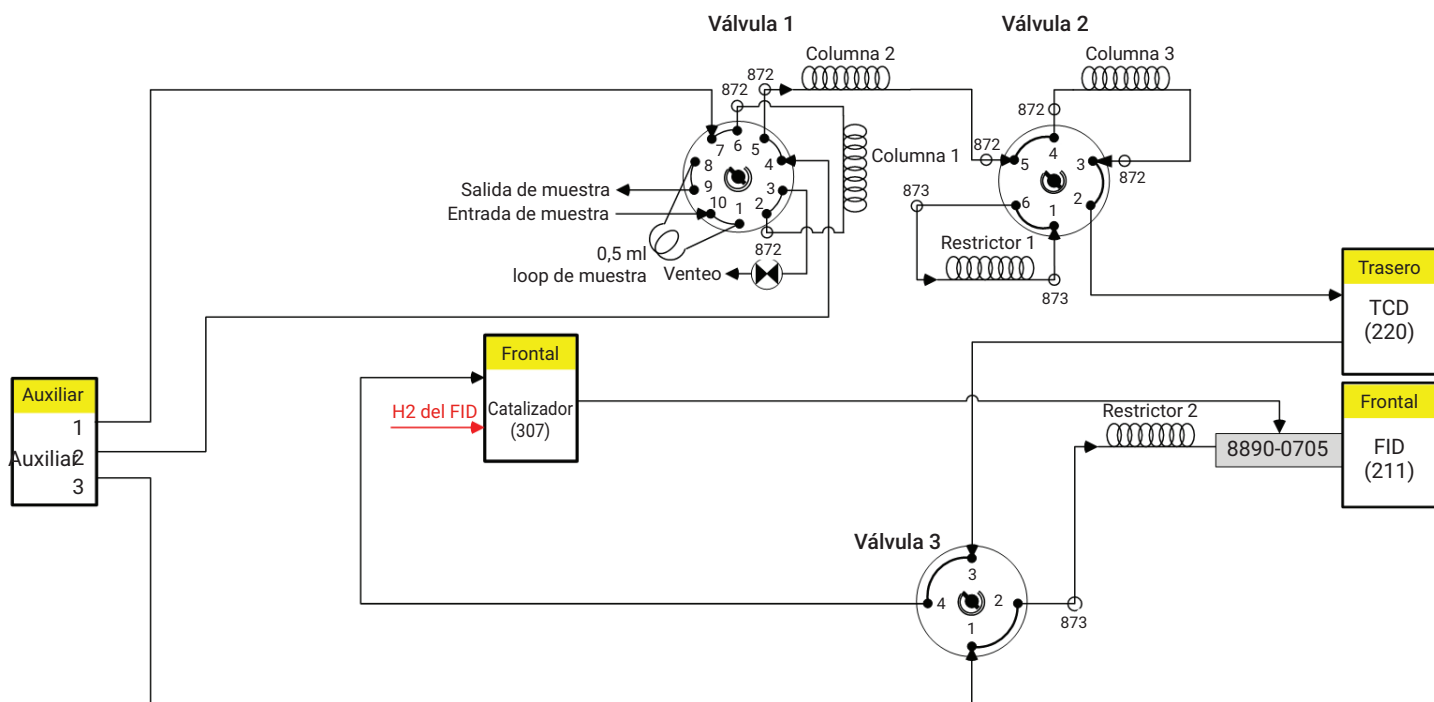


Figura 1. Diagrama de conexiones hidráulicas del cromatógrafo de gas.

El flujo de la válvula de 6 puertos va directamente a un detector de conductividad térmica (TCD), que se encuentra conectado a una válvula de selección de 4 puertos. Esta válvula permite al usuario la derivación selectiva del catalizador de níquel para que el flujo vaya directamente al detector de ionización de llama (FID). El flujo de gas portador argón se gestiona mediante un único controlador de presión electrónico auxiliar de tres canales.

Funcionamiento

El análisis del gas de la reducción catalítica supone todo un desafío y requiere un instrumento multidimensional con varias válvulas, columnas y detectores, junto con un catalizador de níquel para separar y detectar todos los componentes necesarios en todo el rango. Un catalizador de níquel colocado en serie con el FID permite la conversión de CO y CO₂ en CH₄ en un rango de 0,1 a 1.000 ppm. Sin embargo, el catalizador tiene ciertas limitaciones con concentraciones superiores, por lo que se coloca un TCD en serie en el sistema que permita rangos de detección superiores, desde 100 ppm al 100 %. Todo ello logra un amplio rango de detección desde 0,1 ppm al 100 %, algo que no sería posible en un sistema con un solo detector.

La válvula de derivación de 4 puertos aumenta la robustez del sistema proporcionando un corte de fracción selectivo de CO y de CO₂ a través del catalizador, mientras se derivan todos los demás componentes con hidrocarburos más pesados, que pueden limitar la vida útil del catalizador por la coquización catalítica y la contaminación del catalizador. En este análisis, el CO₂ se estaba reduciendo a elevadas concentraciones de cerca del 100 %, por lo que el método se diseñó para derivar el CO₂ alrededor del catalizador. En los casos en los que sea necesario el análisis de CO₂ por debajo de 100 ppm, el CO₂ se puede dirigir a través del catalizador para permitir una detección de niveles bajos de hasta 0,1 ppm.

Hardware para GC	
G3445A	Cromatógrafo de gas serie 8890 personalizado
Opción 211	Detector de ionización de llama (FID) con EPC
Opción 220	Detector de conductividad térmica (TCD) con EPC
Opción 301	EPC auxiliar; ofrece un EPC de tres canales auxiliar de 0 a 100 psi
Opción 305	Conexiones hidráulicas de fábrica para una instalación rápida
Opción 306	Conjunto del deflector de escape
Opción 307	Incorpora un catalizador de níquel
Opción 503	Loop de muestra de gas (0,5 ml)
Opción 706	Selección de columnas: válvula de 6 puertos
Opción 763	Horno de válvulas grande calentado, caja de válvulas automatizada para tres válvulas
Opción 801	Válvula de muestreo de gases con 10 puertos
Opción 872, cantidad: 6	Kit de interfaz de la columna capilar a la válvula, 0,530 mm de d. i.
Opción 873, cantidad: 3	Kit de interfaz de la columna capilar a la válvula, 0,320 mm de d. i.
Opción 904	Válvula de 4 puertos personalizada para conexiones hidráulicas
19095P-QO4PT	Columna 1 y columna 2: HP-PLOT Q PT, 30 m × 0,53 mm × 40 µm
19095P-MS0E	Columna 3: HP-PLOT Molesieve, 30 m × 0,53 mm × 50 µm
160-2205-5	Restrictor 1: tubo abierto de sílice fundida, 0,2 mm × 1,4 m
160-2325-5	Restrictor 2: tubo abierto de sílice fundida, 0,32 mm × 0,45 m
G3188-27501	Férrula metálica flexible, UltiMetal Plus, 0,4 mm de d. i., para capilares de sílice fundida de 0,1 a 0,25 mm de d. i.
G3188-27502	Férrula metálica flexible, UltiMetal Plus, 0,5 mm de d. i., para capilares de sílice fundida de 0,32 mm de d. i.
G3188-27503	Férrula metálica flexible, UltiMetal Plus, 0,8 mm de d. i., para capilares de sílice fundida de 0,53 mm de d. i.
G2855-60200	Herramienta de premontaje de férrulas
G2855-20530, cantidad: 3	Tuerca interna

Resultados y comentarios

Los cromatogramas que aparecen a continuación muestran el análisis de los productos de reacción en un rango de 100 ppm. En las figuras 2 y 3 se encuentran los cromatogramas del TCD y del FID, respectivamente. Tras la inyección, la válvula 1 se cambia a la posición «abierta», la muestra de gas del reactor pasa a través de la columna 1, en la que

la muestra comienza a separarse, y se eluyen el H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂ y C₂S hasta llegar a la columna 2. En este punto, la válvula 1 pasa a la posición «cerrada» y los hidrocarburos C₂₊ y todos los demás componentes que quedan en la columna 1 se someten a retroflujo hacia el venteo.

Al mismo tiempo, H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO se eluyen a través de la columna 2 hacia la columna 3, en la que quedan atrapados para su posterior separación.

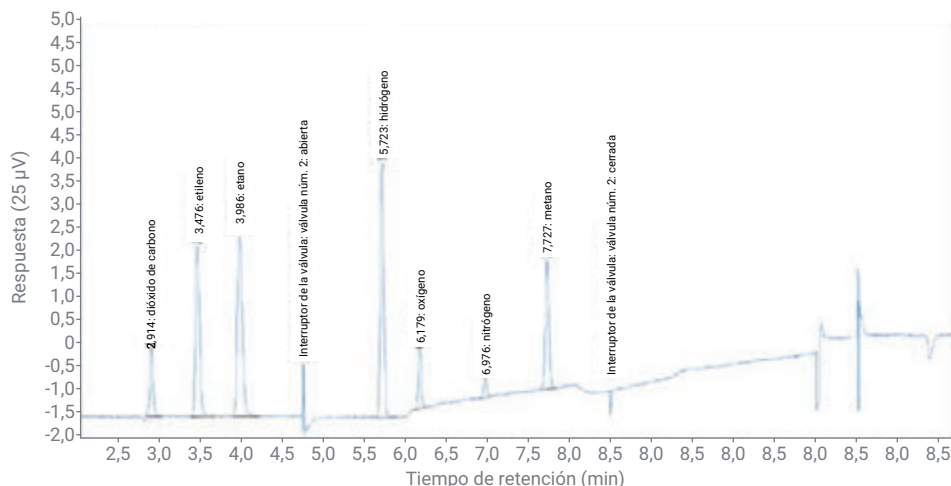


Figura 2. Cromatograma del TCD.

Antes de la elución del CO₂ de la columna 2, la válvula 2 pasa a estar en posición «abierta» y se evita la columna 3, de forma que pueda finalizar la elución del CO₂ y del C₂S de la columna 2. Esta derivación es necesaria, dado que la retención de la columna 3, una columna Molesieve, es excesiva para la elución del CO₂ y del C₂, que se separan por completo en la columna 2. Estos componentes se eluyen de la columna 2 y pasan a través de los detectores TCD y FID, evitando el catalizador. Si es necesaria la detección de niveles bajos de CO₂, también queda la opción de llevar a cabo un corte de fracción del CO₂ a través del catalizador para lograr una detección de niveles bajos mediante FID.

Una vez que ha finalizado la elución del C₂S, la válvula 2 se vuelve a poner en la posición «cerrada» para que finalice la elución de los gases permanentes más ligeros. H₂, O₂, N₂ y CH₄ se separan primero y se eluyen a través del TCD, evitando el catalizador, hasta el FID. Una vez que ha finalizado la elución del metano, el CO se corta de forma selectiva hacia el catalizador y el FID lo detecta como metano. En este ejemplo, TCD no detecta el CO dado que se encontraba por debajo de los límites de detección del TCD. Sin embargo, la sensibilidad del CO y del CO₂ se reduce significativamente debido a la capacidad de llevar a cabo cortes de fracciones de forma selectiva a través del catalizador y permitiendo la conversión en metano para que el FID lo detecte.

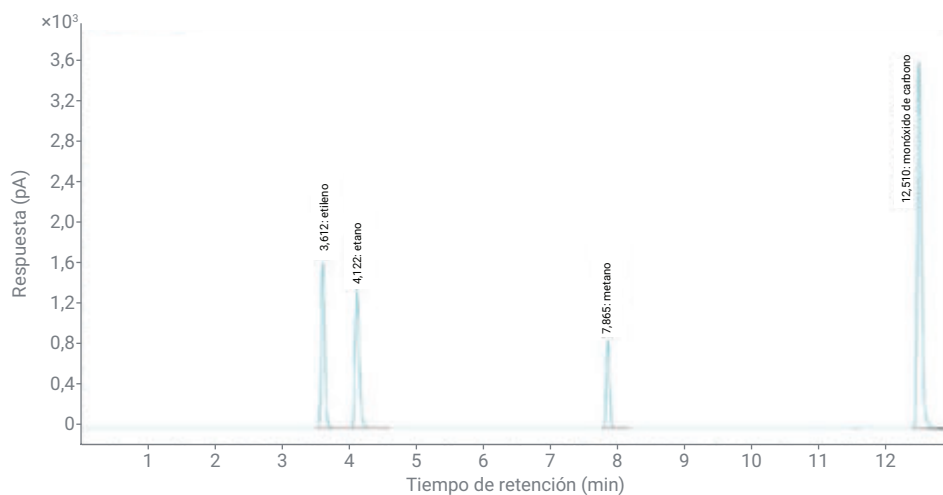


Figura 3. Cromatograma del FID.

Conclusión

El diseño del GC ha demostrado ser útil en el análisis de productos gaseosos derivados de los reactores de reducción de CO₂ en los laboratorios de investigación académica y de I+D industrial de todo el mundo. Esta tecnología requiere un rango de detección del análisis más amplio, que sea superior al intervalo analítico de un solo detector. Mediante el uso del corte de fracciones principales selectivo y de la reducción catalítica del CO y del CO₂, esta configuración de GC cumple todos los requisitos. El sistema es capaz de analizar H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂ e hidrocarburos desde C₂ hasta C₆.

Referencias

1. Shaftel, H. NASA Global Climate Change Vital Signs of the Planet. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide>, consultado en junio de 2021.
2. Nitopi, S. et al. Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *American Chemical Society* **2019**, 119, 7610–7672.