

Analyse de produits gazeux à l'aide de technologies utilisant du dioxyde de carbone par chromatographie en phase gazeuse

Auteurs

Shannon Coleman et
Kelly Beard
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

Agilent a mis au point un système fiable d'analyse des gaz obtenus par catalyse, par chromatographie en phase gazeuse (GC) destiné à être utilisé pour l'analyse de gaz produits par des technologies faisant appel au dioxyde de carbone. Le chromatographe en phase gazeuse incorpore une conception multidimensionnelle, utilisant la conductivité thermique et un détecteur à ionisation de flamme (FID) couplé à un catalyseur à base de nickel pour obtenir une analyse de l'hydrogène (H_2), de l'oxygène (O_2), de l'azote (N_2), du méthane (CH_4), du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO_2) et des hydrocarbures en C_1 à C_6 . Cette conception est unique de par sa capacité à mesurer des gaz et des hydrocarbures permanents, et à mesurer le CO et le CO_2 dans une gamme allant de 0,1 ppm à 100 % en combinant un détecteur à conductivité thermique (TCD) et un FID à catalyseur. Cette gamme de détection est plus large que ce que permet un détecteur unique pour les composés cités. Le système permet ainsi d'obtenir une gamme étendue de détection en utilisant le TCD pour détecter H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO et CO_2 jusqu'à une limite de 100 ppm et le FID à catalyseur pour détecter CH_4 , CO, CO_2 ainsi que les hydrocarbures en C_2 à C_6 jusqu'à un niveau de 0,1 ppm.

Introduction

Le dioxyde de carbone est considéré comme un gaz à effet de serre à capacité élevée de rétention de la chaleur qui est libéré dans l'atmosphère par l'intermédiaire de plusieurs mécanismes, notamment par les activités humaines telles que la déforestation et la combustion de carburants fossiles, ainsi que les processus naturels tels que la respiration et les éruptions volcaniques.¹

L'augmentation de la teneur en dioxyde de carbone a stimulé des stratégies innovantes de décarbonisation ainsi que des technologies d'utilisation du dioxyde de carbone pour contrebalancer la quantité de dioxyde de carbone libérée dans l'atmosphère. Plusieurs organisations universitaires, gouvernementales, corporatives et privées ont commencé à voir dans le CO₂ un combustible renouvelable pouvant conduire à d'autres produits chimiques et sources d'énergie. Les systèmes biologiques ont un contrôle parfait sur le cycle du carbone en contrôlant les états d'oxydation du carbone à des fins de métabolisme et de production de molécules carbonées fonctionnalisées.

Pour contrôler l'accumulation de carbone dans l'atmosphère, les recherches se poursuivent pour faire avancer la conception de systèmes dont le but est de compléter le cycle du carbone à l'échelle industrielle, afin de conduire à la production de composés utiles pour la fabrication et les carburants.² Le processus de réduction électrochimique catalysée du CO₂ utilisant des sources d'énergie non carbonées, telles que l'énergie photovoltaïque et éolienne, est un domaine de recherche en expansion rapide par rapport aux technologies utilisant du CO₂. Cette recherche s'accompagne de la nécessité de disposer de systèmes permettant d'analyser et d'optimiser les produits de ces processus. Agilent a développé un chromatographe en phase gazeuse multidimensionnel qui permet aux chercheurs dans ce domaine d'analyser les sous-produits issus de la réduction du CO₂ avec une exactitude et une résolution élevées dans une large gamme de concentrations. Celui-ci permet l'analyse de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du méthane, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures en C₁ à C₆.

Conception de l'instrument

Le dispositif de GC de la figure 1 est conçu pour traiter des échantillons de gaz qui peuvent être délivrés en connectant la vanne d'échantillonnage directement à un réacteur. La pression à l'intérieur du réacteur permet d'entraîner l'échantillon de gaz à travers la boucle d'échantillonnage, ou la boucle d'échantillonnage peut être chargée manuellement en distribuant l'échantillon dans la boucle par l'intermédiaire d'une seringue étanche aux gaz, équipée d'un raccord Luer Lock relié à l'entrée échantillon.

La vanne d'échantillon de gaz est une vanne à 10 voies à rétrobalayage de la précolonne vers l'évent. Elle est équipée d'une boucle d'échantillonnage de gaz de 0,5 mL, ainsi que de colonnes 1 et 2, qui sont toutes deux des colonnes à pièges de particules Agilent HP-PLOT Q (30 m × 0,53 mm, 40 µm). La colonne 2 est reliée à une vanne de dérivation en série à 6 voies qui est équipée d'une colonne HP-PLOT Molesieve Agilent (30 m × 0,53 mm, 50 µm) et d'une restriction capillaire de modulation de débit dimensionnée pour correspondre à la restriction de la colonne Molesieve.

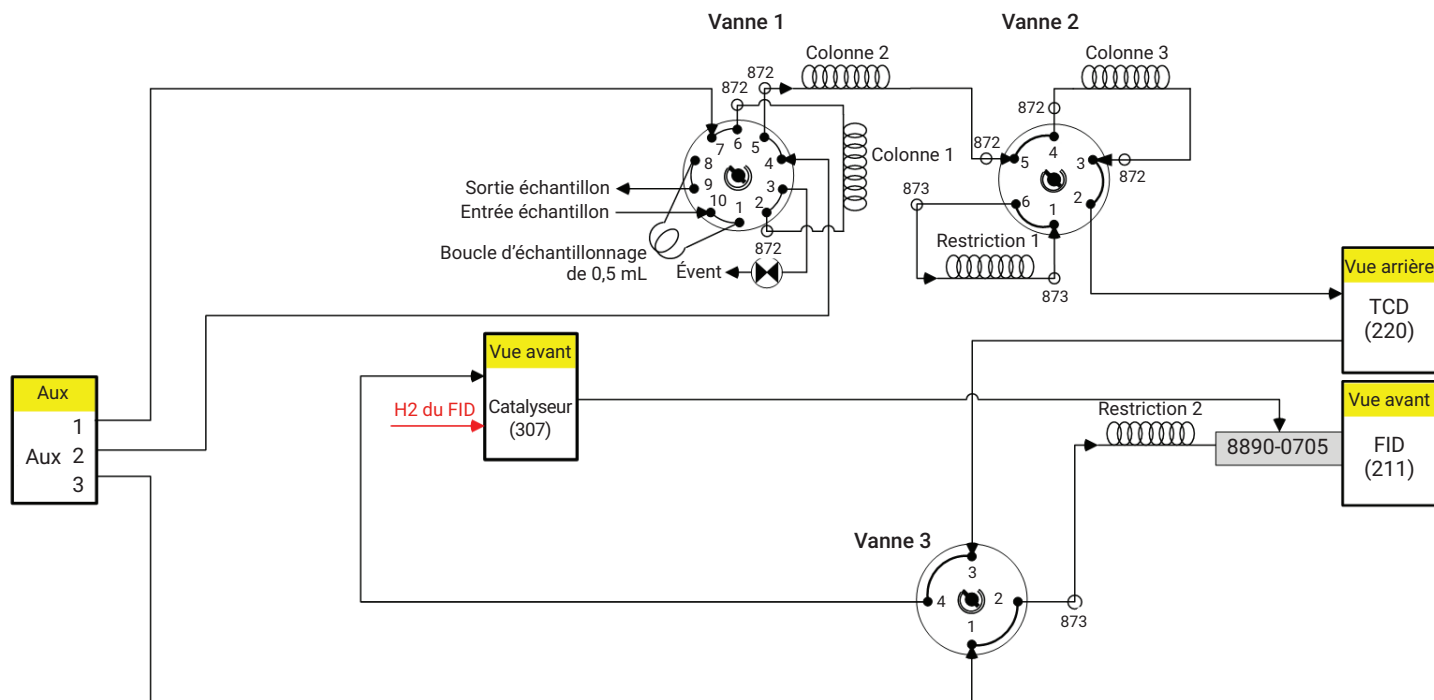


Figure 1. Schéma de la tuyauterie du chromatographe en phase gazeuse.

La vanne à 6 voies mène directement à un détecteur à conductivité thermique (TCD), qui est relié à une vanne de sélection à 4 voies. Cette vanne permet à l'utilisateur de contourner sélectivement le catalyseur à base de nickel et d'aller directement au détecteur à ionisation de flamme (FID). Le flux d'argon utilisé comme gaz vecteur est géré par un régulateur électronique de pression auxiliaire unique à trois canaux.

Fonctionnement

L'analyse de gaz issus de la réduction catalytique est délicate et nécessite un instrument multidimensionnel comprenant de multiples vannes, colonnes et détecteurs, ainsi qu'un catalyseur à base de nickel pour séparer et détecter tous les composants nécessaires sur l'ensemble de la gamme. Un catalyseur à base de nickel placé en série avec le FID permet la conversion du CO et du CO₂ en CH₄ sur une gamme allant de 0,1 à 1 000 ppm. Toutefois, le catalyseur présente des limitations aux concentrations supérieures. C'est pourquoi un TCD est placé en série dans ce système, afin d'atteindre les gammes supérieures de détection allant de 100 ppm à 100 %. Ce système permet ainsi d'obtenir une large gamme de détection allant de 0,1 ppm à 100 %, qui est impossible à atteindre avec un système à détecteur unique.

Le système est ainsi plus fiable grâce à la vanne de dérivation à 4 voies qui permet de faire passer sélectivement les pics de CO et de CO₂ à travers le catalyseur, tout en déviant tous les autres composants hydrocarbures plus lourds qui pourraient réduire la durée de vie du catalyseur par cokéfaction catalytique et empoisonnement du catalyseur. Dans cette analyse, le CO₂ est réduit à des concentrations élevées proches de 100 %, de sorte que la méthode est conçue pour permettre au CO₂ de contourner le catalyseur. Dans les cas où le CO₂ doit être analysé à des concentrations inférieures à 100 ppm, le CO₂ peut être acheminé à travers le catalyseur pour permettre une détection à faible concentration de l'ordre de 0,1 ppm.

Matériel de GC	
G3445A	GC série 8890 à façon
Option 211	Détecteur à ionisation de flamme (FID) avec EPC
Option 220	Détecteur à conductivité thermique (TCD) avec EPC
Option 301	EPC auxiliaire, fournissant trois canaux d'EPC auxiliaire de 0 à 100 psi
Option 305	Tuyauterie d'usine pour une installation rapide
Option 306	Ensemble déflecteur d'émissions
Option 307	Ajout de catalyseur à base de nickel
Option 503	Boucle d'échantillonnage de gaz (0,5 mL)
Option 706	Sélection de colonne – vanne à 6 voies
Option 763	Four LVO (Large Valve Oven) chauffé, boîtier de vannes automatisées pour trois vannes
Option 801	Vanne d'échantillonnage de gaz à 10 voies
Option 872, qté 6	Colonne capillaire vers kit d'interface de vanne, 0,530 mm de d.i.
Option 873, qté 3	Colonne capillaire vers kit d'interface de vanne, 0,320 mm de d.i.
Option 904	Vanne à 4 voies de tuyauterie à façon
19095P-QO4PT	Colonne 1 et colonne 2 : HP-PLOT Q PT, 30 m × 0,53 mm × 40 µm
19095P-MS0E	Colonne 3 : Colonne HP-PLOT Molesieve, 30 m × 0,53 mm × 50 µm
160-2205-5	Restriction 1 : tube ouvert de silice fondue, 0,2 mm × 1,4 m
160-2325-5	Restriction 2 : tube ouvert de silice fondue, 0,32 mm × 0,45 m
G3188-27501	Ferrule métallique flexible, UltiMetal Plus, 0,4 mm de d.i., pour colonne de silice fondue de 0,1 à 0,25 mm de d.i.
G3188-27502	Ferrule métallique flexible, UltiMetal Plus, 0,5 mm de d.i., pour colonne de silice fondue de 0,32 mm de d.i.
G3188-27503	Ferrule métallique flexible, UltiMetal Plus, 0,8 mm de d.i., pour colonne de silice fondue de 0,53 mm de d.i.
G2855-60200	Outil de pré-sertissage de ferrule
G2855-20530, qté 3	Écrou interne

Résultats et discussion

Les chromatogrammes ci-dessous présentent une analyse de produits réactionnels dans la gamme de 100 ppm. Les figures 2 et 3 représentent respectivement des chromatogrammes issus du TCD et du FID. Lors de l'injection, la vanne 1 est commutée en position « MARCHE », l'échantillon

de gaz provenant du réacteur passe par la colonne 1 au niveau de laquelle les composants de l'échantillon commencent à se séparer, et le H₂, le O₂, le N₂, le CH₄, le CO, le CO₂ et le C₂S sont élués à travers la colonne 2. La vanne 1 est alors commutée en position « ARRÊT » et les hydrocarbures en C₂₊ et tous les composants qui restent sur la colonne 1 sont rétrobalayés vers l'évent.

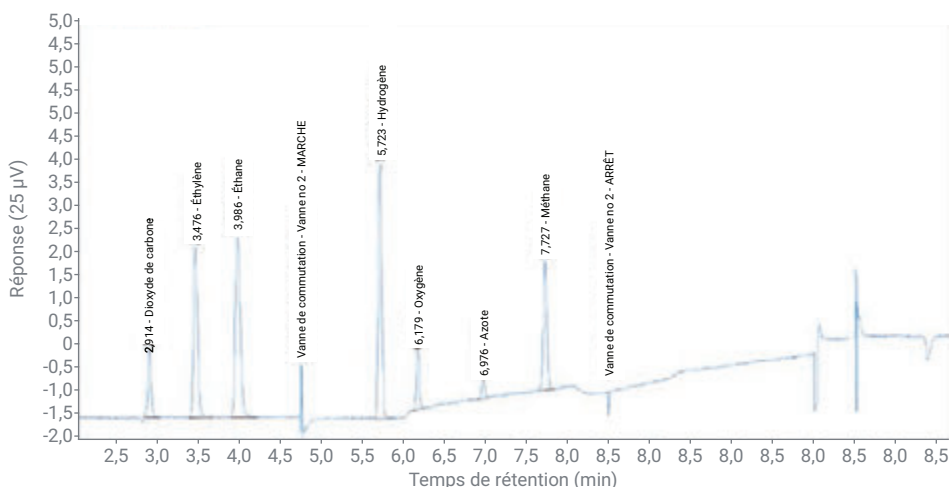


Figure 2. Chromatogramme du TCD.

Parallèlement, le H_2 , le O_2 , le N_2 , le CH_4 et le CO éluent à travers la colonne 2 vers la colonne 3 au niveau de laquelle ils sont piégés pour une séparation ultérieure. Avant que le CO_2 n'élue de la colonne 2, la vanne 2 est commutée en position « MARCHE » et la colonne 3 est contournée, permettant ainsi au CO_2 et au C_2S de finir d'éluer de la colonne 2. Cette dérivation est nécessaire car la colonne 3, à savoir la colonne Molesieve, présente une rétention trop élevée pour éluer le CO_2 et le C_2 , qui sont parfaitement séparés sur la colonne 3. Ces composants éluent de la colonne 2 et circulent à travers le TCD et le FID, contournant ainsi le catalyseur. Si une faible teneur en CO_2 est souhaitée, il est également possible de dévier le pic de CO_2 à travers le catalyseur pour une détection à faibles concentrations par le FID.

À la fin de l'élution du C_2S , la vanne 2 est remise en position « ARRÊT » et l'élution des gaz permanents les plus légers est terminée. Le H_2 , le O_2 , le N_2 et le CH_4 se séparent en premier et sont ensuite élués à travers le TCD et contournent le catalyseur jusqu'au FID. Une fois le méthane élué, le CO est dirigé sélectivement vers le catalyseur et détecté comme le méthane par le FID. Dans cet exemple, le CO n'est pas détecté sur le TCD, car sa concentration est inférieure aux limites de détection du TCD. Toutefois, la sensibilité du CO et du CO_2 est considérablement abaissée par la capacité de déviation sélective à travers le catalyseur et la possibilité de conversion en méthane à des fins de détection par le FID.

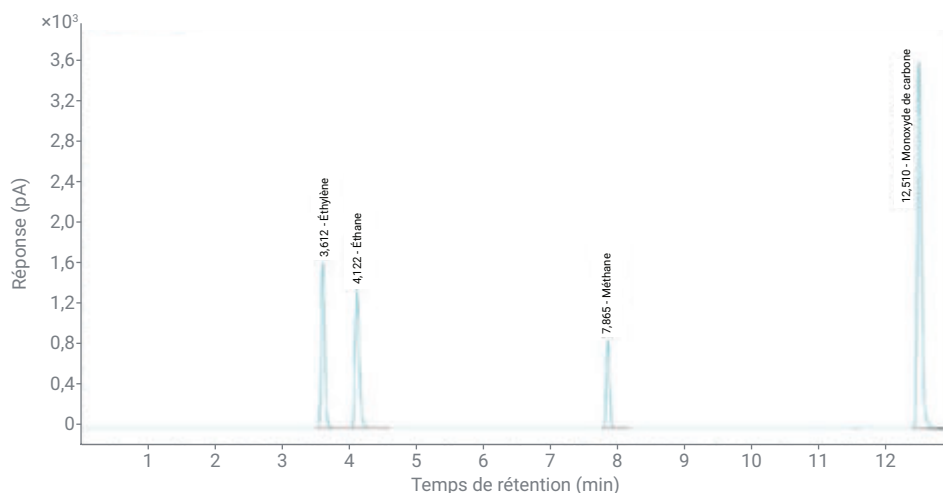


Figure 3. Chromatogramme du FID.

Conclusion

Cette conception de GC a démontré son utilité pour analyser des produits gazeux issus de réacteurs de réduction du CO_2 dans les laboratoires de recherche universitaire et de recherche et développement dans l'industrie à travers le monde. Les analyses associées à ces technologies nécessitent une gamme de détection étendue au-delà de la gamme dynamique d'un détecteur unique. En utilisant un isolement sélectif de pics et une réduction catalytique du CO et du CO_2 , cette configuration de GC peut satisfaire à ces exigences. Le système est capable d'analyser le H_2 , le O_2 , le N_2 , le CH_4 , le CO , le CO_2 ainsi que les hydrocarbures en C_2 à C_6 .

Références

1. Shaftel, H. NASA Global Climate Change Vital Signs of the Planet. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide> consulté en 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

FR94760129

RA44152.6423148148

Ces informations sont susceptibles d'être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Imprimé aux États-Unis, le 13 janvier 2022
5994-4524FR