

Analisi mediante gascromatografia dei prodotti gassosi di tecnologie ad utilizzo di anidride carbonica

Autori

Shannon Coleman
e Kelly Beard
Agilent Technologies, Inc.

Abstract

Agilent ha sviluppato una solida analisi mediante gascromatografia (GC) di gas catalitici per l'uso nell'analisi di gas prodotti da tecnologie che impiegano anidride carbonica. Il sistema GC incorpora un design multidimensionale, che sfrutta la conducibilità termica e un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) accoppiato con un catalizzatore al nichel per fornire l'analisi di idrogeno (H_2), ossigeno (O_2), azoto (N_2), metano (CH_4), monossido di carbonio (CO), anidride carbonica (CO_2) e idrocarburi da C_1 a C_6 . Tale design mostra la sua unicità nella capacità di misurare gas permanenti e idrocarburi e nel misurare CO e CO_2 da 0,1 ppm al 100% utilizzando il rivelatore a conducibilità termica (TCD) e la combinazione di catalizzatore e FID. Questo intervallo di rivelazione è più ampio di quanto sia possibile ottenere con un singolo rivelatore per i rispettivi composti. Il sistema riesce ad ampliare l'intervallo di rivelazione utilizzando il TCD per rivelare H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO e CO_2 fino a un limite di 100 ppm e la combinazione catalizzatore-FID per rivelare CH_4 , CO, CO_2 e idrocarburi da C_2 a C_6 fino a un livello di 0,1 ppm.

Introduzione

L'anidride carbonica è considerata un importante gas serra, responsabile dell'intrappolamento di calore, che viene rilasciato nell'atmosfera attraverso vari meccanismi, incluse attività umane come deforestazione e consumo di combustibili fossili, come anche processi naturali come la respirazione e le eruzioni vulcaniche.¹

Laumento dell'anidride carbonica ha dato impulso a strategie innovative di decarbonizzazione e tecnologie di utilizzo dell'anidride carbonica per compensare la quantità di anidride carbonica rilasciata nell'atmosfera. Organizzazioni accademiche, governative, aziendali e private hanno iniziato a vedere nella CO₂ una possibile materia prima rinnovabile per prodotti chimici e fonti di energia di altro tipo. I sistemi biologici hanno perfezionato il controllo del ciclo del carbonio controllando lo stato di ossidazione del carbonio per mezzo del metabolismo e della produzione di molecole a base di carbonio funzionalizzate.

Per controllare l'accumulo di carbonio nell'atmosfera, la ricerca sta continuando a migliorare il design di questi sistemi per realizzare il ciclo del carbonio su scala industriale, ottenendo la produzione di composti utili per la manifattura e i combustibili.² Il processo di riduzione elettrochimica catalizzata della CO₂ usando fonti di energia non basate sul carbonio, come i sistemi fotovoltaici ed eolici, è un'area di ricerca della tecnologia di utilizzo della CO₂ che ha mostrato una rapida espansione. Questo tipo di ricerca porta con sé la necessità di sistemi in grado di analizzare e ottimizzare i prodotti di tali processi. Agilent ha sviluppato un gascromatografo multidimensionale che consente ai ricercatori sul campo di analizzare i sottoprodotti della riduzione della CO₂ con accuratezza e risoluzione elevate per un ampio intervallo di concentrazioni. Ciò rende possibile l'analisi di idrogeno, ossigeno, azoto, metano, monossido di carbonio, anidride carbonica e idrocarburi da C₁ a C₆.

Design dello strumento

Il sistema GC della Figura 1 è progettato per gestire campioni di gas che possono essere introdotti collegando la valvola di campionamento direttamente a un reattore. Ciò consente alla pressione del reattore di spingere il campione di gas attraverso il loop di campionamento, oppure il loop di campionamento può essere caricato manualmente caricando il campione nel loop tramite una siringa a tenuta di gas, dotata di un raccordo Luer-lock collegato all'ingresso del campione (*Sample In*).

La valvola di campionamento del gas è una valvola a 10 porte con una precolonna di backflush verso lo spurgo. È configurata con un loop di campionamento del gas da 0,5 mL e colonne 1 e 2, che sono entrambe colonne Agilent HP-PLOT Q PT (30 m × 0,53 mm, 40 μm). La colonna 2 è collegata a una valvola di bypass in serie a 6 porte che è configurata con una colonna HP-PLOT Molesieve (30 m × 0,53 mm, 50 μm) e un capillare di restrizione di dimensioni che corrispondono alla

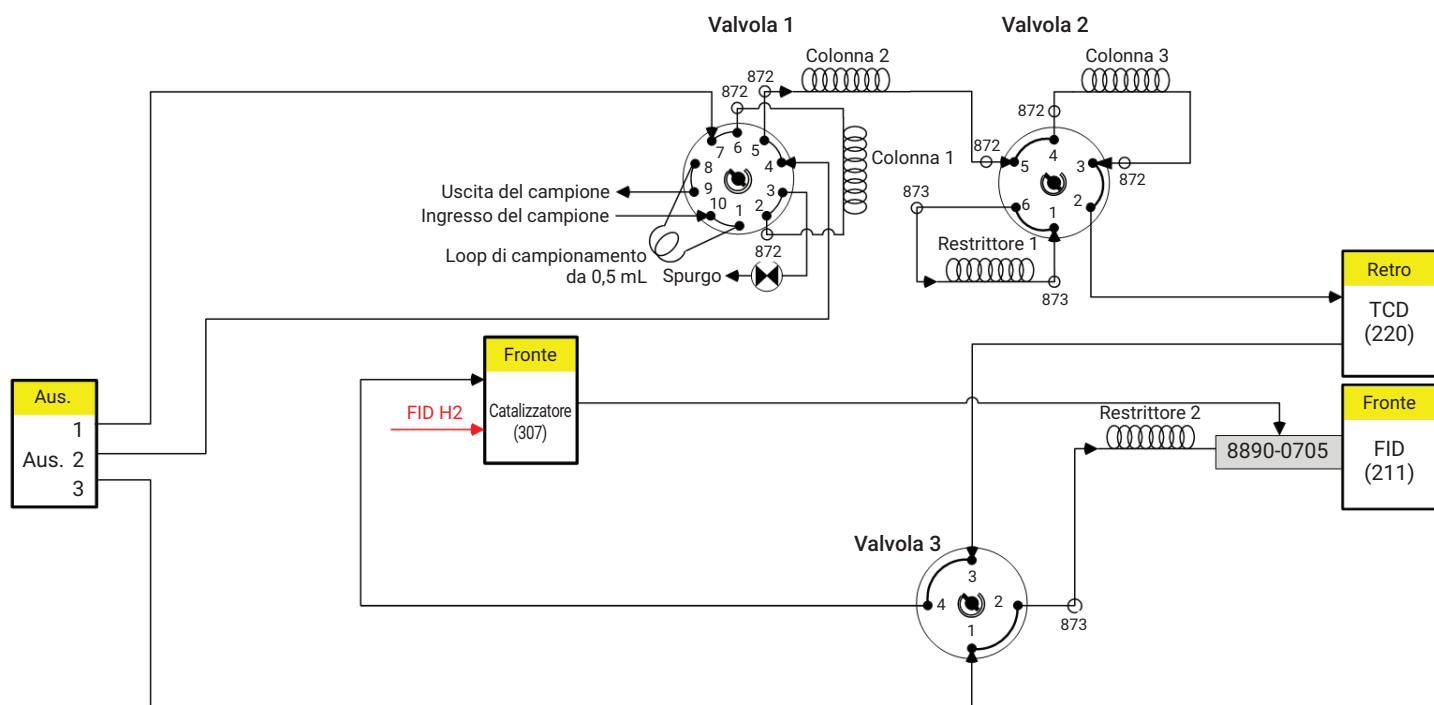


Figura 1. Diagramma delle connessioni del gascromatografo.

restrizione della colonna Molesieve per il bilanciamento del flusso. La valvola a 6 porte invia il flusso direttamente a un rivelatore a conducibilità termica (TCD) che è collegato a una valvola di selezione a 4 porte. Tale valvola consente all'utilizzatore di bypassare in modo selettivo il catalizzatore al nichel e inviare il flusso direttamente al rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). Il flusso dell'argon come gas di trasporto è gestito da un unico sistema di controllo elettronico della pressione ausiliario a tre canali.

Funzionamento

L'analisi dei gas della riduzione catalitica è problematica e richiede uno strumento multidimensionale con più valvole, colonne e rivelatori, insieme a un catalizzatore al nichel per separare e rivelare tutti i componenti necessari sull'intero intervallo. Un catalizzatore al nichel collocato in serie con il FID consente la conversione di CO e CO₂ in CH₄ sull'intervallo tra 0,1 e 1.000 ppm. Il catalizzatore presenta tuttavia alcune limitazioni alle concentrazioni più elevate, pertanto in questo sistema è collocato un TCD in serie, che rende possibili intervalli di rivelazione più ampi che vanno da 100 ppm al 100%. Ciò consente di ottenere un ampio intervallo di rivelazione da 0,1 ppm al 100%, che non sarebbe possibile con un sistema a singolo rivelatore.

La valvola di bypass a 4 porte rende il sistema più solido fornendo un heart-cutting selettivo di CO e CO₂ attraverso il catalizzatore, deviando al contempo tutti gli altri componenti idrocarburici più pesanti che potrebbero limitare la durata del catalizzatore a causa della coking catalitica e dell'avvelenamento del catalizzatore. In questa analisi viene ridotta CO₂ a concentrazioni elevate prossime al 100%, per cui il metodo è stato progettato in modo da deviare la CO₂ bypassando il catalizzatore. Nei casi in cui è necessaria l'analisi della CO₂ al di sotto di 100 ppm, la CO₂ può essere fatta passare attraverso il catalizzatore per consentire la rivelazione di piccole concentrazioni fino a 0,1 ppm.

Hardware del sistema GC	
G3445A	Sistema GC personalizzato serie 8890
Opzione 211	Rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) con EPC
Opzione 220	Rivelatore a conducibilità termica (TCD) con EPC
Opzione 301	EPC ausiliario, fornisce tre canali di EPC ausiliario da 0 a 100 psi
Opzione 305	Configurazione di fabbrica per installazione rapida
Opzione 306	Gruppo del deflettore di scarico
Opzione 307	Aggiunge catalizzatore al nichel
Opzione 503	Loop di campionamento per gas (0,5 mL)
Opzione 706	Valvola di selezione colonna a 6 porte
Opzione 763	LVO riscaldato, scatola valvole automatizzata per tre valvole
Opzione 801	Valvola di campionamento gas a 10 porte
Opzione 872, 6 unità	Kit di interfaccia tra colonna capillare e valvola, d.i. 0,530 mm
Opzione 873, 3 unità	Kit di interfaccia tra colonna capillare e valvola, d.i. 0,320 mm
Opzione 904	Valvola a 4 porte per connessioni personalizzate
19095P-QO4PT	Colonna 1 e colonna 2: HP-PLLOT Q PT, 30 m × 0,53 mm, 40 µm
19095P-MS0E	Colonna 3: HP-PLLOT Molesieve, 30 m × 0,53 mm, 50 µm
160-2205-5	Restrittore 1: tubo aperto in silice fusa, 0,2 mm × 1,4 m
160-2325-5	Restrittore 2: tubo aperto in silice fusa, 0,32 mm × 0,45 m
G3188-27501	Ferrula metallica flessibile, UltiMetal Plus, d.i. 0,4 mm, per tubi in silice fusa con d.i. tra 0,1 e 0,25 mm
G3188-27502	Ferrula metallica flessibile, UltiMetal Plus, d.i. 0,5 mm, per tubi in silice fusa con d.i. di 0,32 mm
G3188-27503	Ferrula metallica flessibile, UltiMetal Plus, d.i. 0,8 mm, per tubi in silice fusa con d.i. di 0,53 mm
G2855-60200	Utensile di prefissaggio delle ferrule
G2855-20530, 3 unità	Dado interno

Risultati e discussione

I cromatogrammi riportati di seguito mostrano un'analisi dei prodotti di reazione nell'intervallo di 100 ppm. La Figura 2 e la Figura 3 sono cromatogrammi ottenuti rispettivamente dal TCD e dal FID. Al momento dell'iniezione, la valvola 1 viene portata nella posizione "ON" (attiva),

il campione di gas del reattore passa attraverso la colonna 1, dove il campione comincia a separarsi, quindi H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂ e C₂S vengono eluiti attraverso la colonna 2. A questo punto la valvola 1 viene portata in posizione "OFF" (disattivata) e quindi gli idrocarburi C₂₊ e qualsiasi altra cosa rimanga nella colonna 1 vengono rimossi mediante backflush e convogliati allo spurgo.

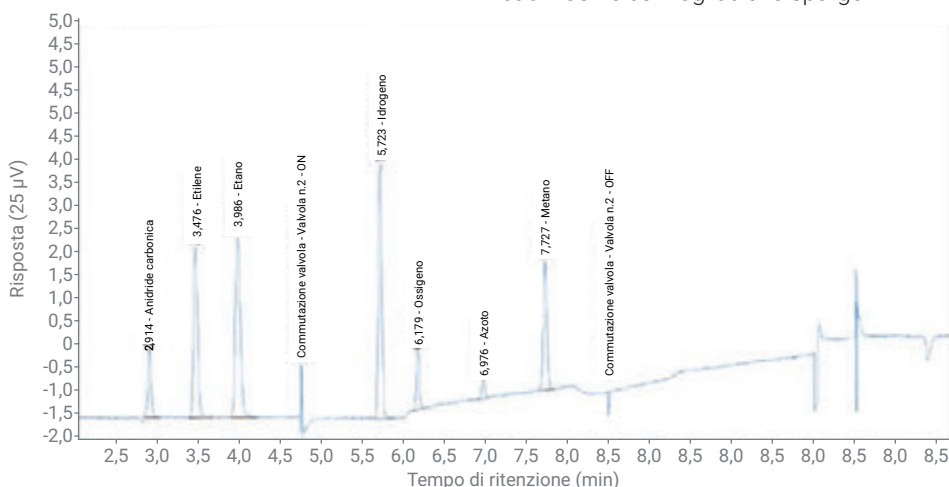


Figura 2. Cromatogramma dal TCD.

Allo stesso tempo, H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 e CO eluiscono attraverso la colonna 2 nella colonna 3, dove vengono intrappolati per essere separati successivamente. Prima che la CO_2 eluisca dalla colonna 2, la valvola 2 viene portata in posizione "ON" e la colonna 3 viene bypassata consentendo a CO_2 e C_2S di terminare l'eluizione dalla colonna 2. Questo bypass è necessario poiché la colonna 3, la colonna Molesieve, ha una ritenzione troppo elevata per eluire CO_2 e C_2 , che vengono completamente risolti nella colonna 2. Questi componenti eluiscono dalla colonna 2 e fluiscono sia attraverso il TCD che attraverso il FID, bypassando il catalizzatore. Se è richiesto un basso livello di CO_2 , è anche possibile l'heart-cutting della CO_2 attraverso il catalizzatore per una rivelazione di bassi livelli mediante FID.

Una volta che l'eluizione di C_2S è terminata, la valvola 2 viene riportata nella posizione "OFF" e l'eluizione dei gas permanenti più leggeri viene completata. H_2 , O_2 , N_2 e CH_4 vengono risolti per primi, vengono eluiti attraverso il TCD e bypassano il catalizzatore per raggiungere il FID. Una volta che il metano è stato eluito, il CO viene sottoposto a heart-cutting selettivo attraverso il catalizzatore e rivelatore come metano dal FID. In questo esempio, il CO non è stato rivelato nel TCD poiché era inferiore ai limiti di rivelabilità del TCD. La sensibilità per CO e CO_2 viene tuttavia portata a livelli molto più bassi grazie alla capacità di effettuare un heart-cutting selettivo attraverso il catalizzatore e permettendo la conversione in metano per consentire la rivelazione da parte del FID.

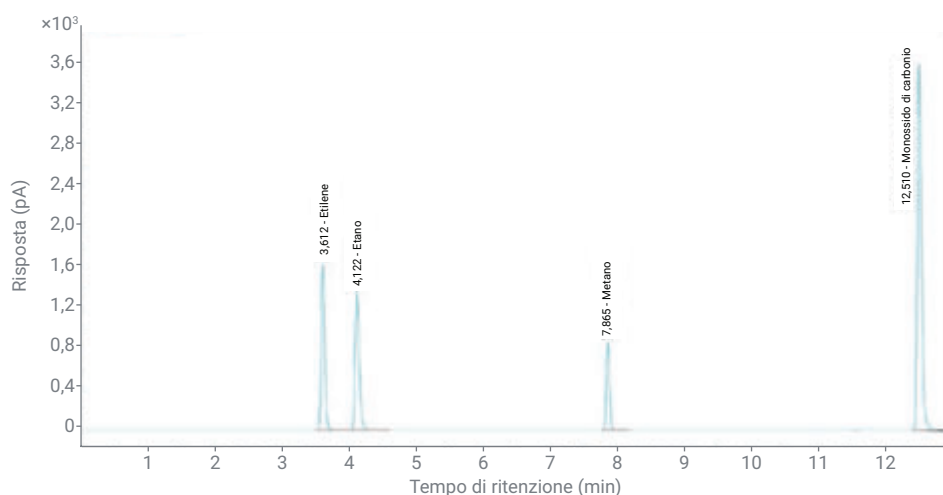


Figura 3. Cromatogramma dal FID.

Conclusione

Questo design del sistema GC si è dimostrato utile per analizzare i prodotti gassosi provenienti dai reattori di riduzione della CO_2 in ambito di ricerca accademica e in laboratori di ricerca e sviluppo industriale in tutto il mondo. Queste tecnologie richiedono un esteso intervallo di rivelazione che è più ampio del range dinamico di un singolo rivelatore. Utilizzando la tecnica di heart-cutting selettivo e la riduzione catalitica di CO e CO_2 , questa configurazione di GC è in grado di soddisfare tali esigenze. Il sistema è in grado di analizzare H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 e idrocarburi da C_2 a C_6 .

Bibliografia

1. Shaftel, H. NASA Global Climate Change Vital Signs of the Planet. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide>, consultato nel giugno 2021.
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

Le informazioni fornite potrebbero variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Stampato negli Stati Uniti, 13 gennaio 2022
5994-45241TE