

Análise de produtos gasosos de tecnologias com uso de dióxido de carbono por cromatografia gasosa

Autores

Shannon Coleman
e Kelly Beard
Agilent Technologies, Inc.

Resumo

A Agilent desenvolveu um catalisador robusto para análise de gases por cromatografia gasosa (GC) para analisar os gases produzidos por tecnologias que usam dióxido de carbono. O GC trabalha com um design multidimensional, usando condutividade térmica e um detector de ionização de chama (FID) acoplado a um catalisador de níquel para habilitar a análise de hidrogênio (H_2), oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e hidrocarbonetos C_1 a C_6 . Este design é único devido a sua capacidade de medir gases permanentes e hidrocarbonetos e na medição de CO e CO_2 de 0,1 ppm a 100% usando a combinação TCD e catalisador-FID. Esta faixa de detecção vai além do que é possível ser alcançado com um único detector para os respectivos compostos. O sistema alcança uma faixa de detecção ampliada usando o TCD para detectar H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO e CO_2 até um limite de 100 ppm e o catalisador-FID para detectar CH_4 , CO, CO_2 e hidrocarbonetos C_2 a C_6 até um nível de 0,1 ppm.

Introdução

O dióxido de carbono é considerado um importante gás de efeito estufa que retém o calor e é liberado na atmosfera por meio de diversos mecanismos, incluindo atividades humanas, como desmatamento e queima de combustíveis fósseis, além de processos naturais, como respiração e erupções vulcânicas.¹

O aumento do dióxido de carbono causou o estímulo de estratégias inovadoras de descarbonização e tecnologias de uso de dióxido de carbono para compensar a quantidade de dióxido de carbono que é liberada na atmosfera. Organizações acadêmicas, governamentais, corporativas e privadas começaram a enxergar o CO₂ como uma potencial matéria-prima renovável para outros produtos químicos e fontes de energia. Os sistemas biológicos aperfeiçoaram o controle do ciclo do carbono controlando o estado de oxidação do carbono para os meios de metabolismo e produção de moléculas funcionalizadas à base de carbono.

Para controlar o acúmulo de carbono na atmosfera, a pesquisa continua avançando no projeto desses sistemas para completar o ciclo do carbono em escala industrial, resultando na produção de compostos úteis para a fabricação e combustível.² O processo de redução eletroquímica catalisada do CO₂ usando fontes de energia não baseadas em carbono, como a fotovoltaica e a eólica, tem sido uma área de pesquisa em rápida expansão sobre a tecnologia de uso do CO₂. Com esta pesquisa surge a necessidade de sistemas capazes de analisar e otimizar os produtos desses processos. A Agilent desenvolveu um cromatógrafo gasoso multidimensional que permite que os pesquisadores analisem os subprodutos da redução de CO₂ com grande exatidão e resolução em uma ampla faixa de concentração. Isso permite a análise de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos C₁ a C₆.

Design do instrumento

O GC na Figura 1 foi projetado para trabalhar com amostras de gás que podem ser obtidas conectando a válvula de amostra diretamente a um reator. Isso permite que a pressão do reator conduza a amostra de gás através do loop de amostra, ou o loop de amostra pode ser carregado manualmente inserindo a amostra no loop com uma seringa hermética, equipada com um Luer-lock na conexão de entrada da amostra.

A válvula de amostra de gás é uma válvula de 10 portas com backflush pré-coluna para ventilação. Ela é configurada com um loop de amostra de gás de 0,5 mL e colunas 1 e 2, que são ambas colunas Agilent HP-PLOT Q PT (30 m × 0,53 mm, 40 µm). A coluna 2 é conectada a uma válvula bypass de 6 portas configurada com uma HP-PLOT Molesieve (30 m × 0,53 mm, 50 µm) e um restritor capilar de balanceamento de fluxo que é dimensionado para corresponder à restrição da coluna Molesieve.

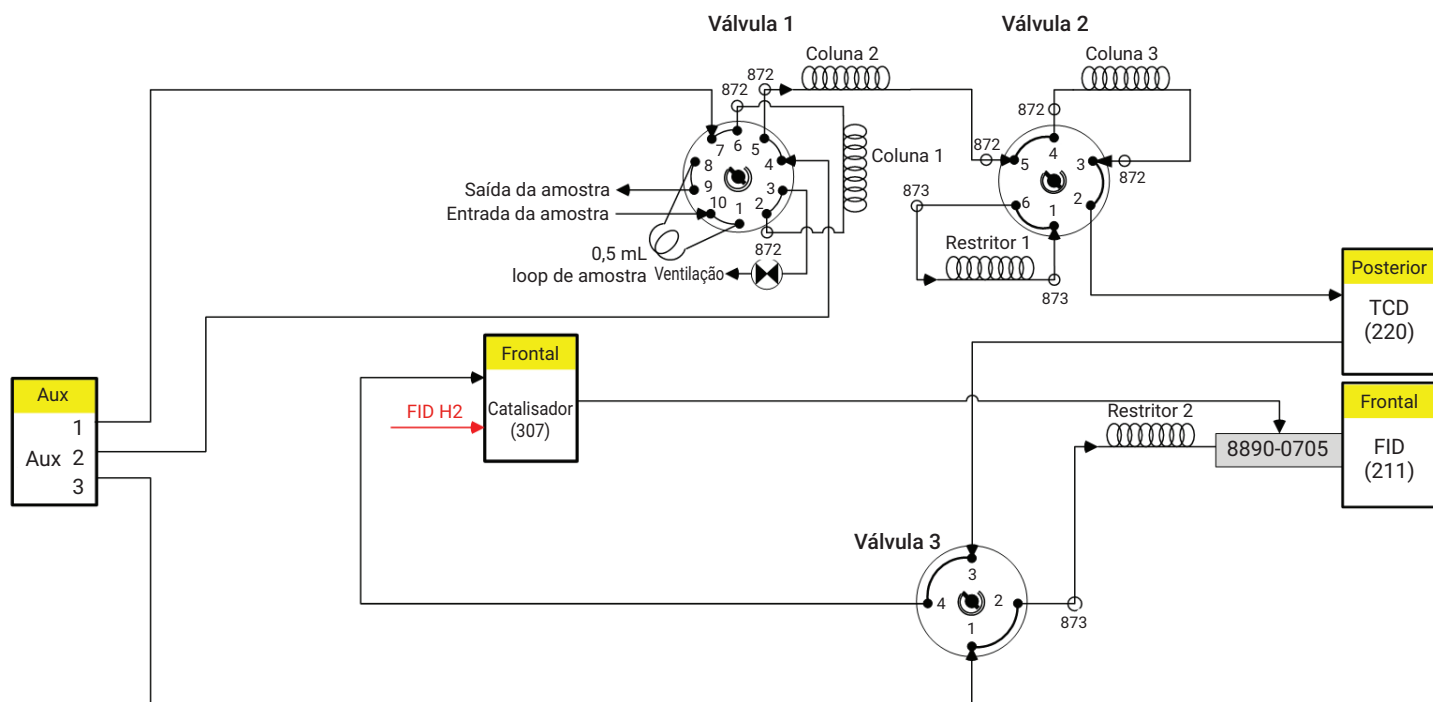


Figura 1. Diagrama da tubulação do cromatógrafo gasoso.

A válvula de 6 portas flui diretamente para um detector de condutividade térmica (TCD), que é conectado a uma válvula de seleção de 4 portas. Esta válvula permite que o usuário faça a passagem seletiva pelo catalisador de níquel, permitindo fluir diretamente para o detector de ionização de chama (FID). O fluxo de gás de arraste argônio é gerenciado por um único controlador de pressão eletrônico auxiliar de três canais.

Operação

A análise do gás de redução catalítica é desafiadora e requer um instrumento multidimensional com várias válvulas, colunas e detectores, juntamente com um catalisador de níquel para separar e detectar todos os componentes necessários por toda a faixa. Um catalisador de níquel posicionado em série com o FID permite a conversão de CO e CO₂ em CH₄ em uma faixa de 0,1 a 1000 ppm. No entanto, o catalisador tem limitações em concentrações mais altas, de modo que um TCD é colocado em série neste sistema, permitindo as faixas de detecção mais altas de 100 ppm a 100%. Dessa forma, é alcançada uma ampla faixa de detecção de 0,1 ppm a 100%, algo que não seria possível em um sistema de um único detector.

A válvula bypass de 4 portas torna o sistema mais robusto fornecendo um heart-cut seletivo de CO e CO₂ por meio do catalisador, enquanto permite a passagem de todos os outros componentes de hidrocarbonetos mais pesados que podem limitar a vida útil do catalisador por coqueamento catalítico e envenenamento do catalisador. Nesta análise, o CO₂ estava sendo reduzido em altas concentrações próximas a 100%, de modo que o método foi projetado para não permitir a passagem do CO₂ pelo catalisador. Nos casos em que é necessária uma análise de CO₂ abaixo de 100 ppm, o CO₂ pode ser direcionado pelo catalisador para permitir uma detecção mais baixa de até 0,1 ppm.

Hardware do GC	
G3445A	GC série 8890 personalizado
Opção 211	Detector de ionização de chama (FID) com EPC
Opção 220	Detector de condutividade térmica (TCD) com EPC
Opção 301	EPC auxiliar, fornece três canais de EPC auxiliar de 0 a 100 psi
Opção 305	Tubulação de fábrica para instalação rápida
Opção 306	Conjunto de defletor de exaustão
Opção 307	Adiciona o catalisador de níquel
Opção 503	Loop de amostragem de gás (0,5 mL)
Opção 706	Seleção de coluna – válvula de 6 portas
Opção 763	Forno de válvula externo aquecido, caixa de válvula automatizada para três válvulas
Opção 801	Válvula de amostragem gasosa de 10 portas
Opção 872, Quantidade 6	Kit de interface da coluna capilar para válvula, 0,530 mm de DI
Opção 873, Quantidade 3	Kit de interface da coluna capilar para válvula, 0,320 mm de DI
Opção 904	Tubulação personalizada, válvula de 4 portas
19095P-QO4PT	Coluna 1 e coluna 2: HP-PLOT Q PT, 30 m × 0,53 mm × 40 µm
19095P-MS0E	Coluna 3: HP-PLOT Molesieve, 30 m × 0,53 mm × 50 µm
160-2205-5	Restritor 1: tubulação aberta de sílica fundida, 0,2 mm × 1,4 m
160-2325-5	Restritor 2: tubulação aberta de sílica fundida, 0,32 mm × 0,45 m
G3188-27501	Anilha de metal flexível, UltiMetal Plus, 0,4 mm de DI, para tubulação de sílica fundida de 0,1 a 0,25 mm de DI
G3188-27502	Anilha de metal flexível, UltiMetal Plus, 0,5 mm de DI, para tubulação de sílica fundida de 0,32 mm de DI
G3188-27503	Anilha de metal flexível, UltiMetal Plus, 0,8 mm de DI, para tubulação de sílica fundida de 0,53 mm de DI
G2855-60200	Ferramenta de pré-prensagem da anilha
G2855-20530, Quantidade 3	Porca interna

Resultados e discussão

Os cromatogramas abaixo mostram uma análise de produtos de reação na faixa de 100 ppm. As Figuras 2 e 3 são cromatogramas do TCD e FID, respectivamente. Após a injeção, a válvula 1 é comutada para a posição "LIGADA", a amostra de gás do reator passa pela coluna 1, onde a amostra começa a

ser separada, e o H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂ e C₂S são eluídos pela coluna 2. Neste ponto, a válvula 1 é comutada para a posição "DESLIGADA" e os hidrocarbonetos C₂₊ e tudo que estiver na coluna 1 são levados para ventilação.

Ao mesmo tempo, o H₂, O₂, N₂, CH₄ e CO eluem da coluna 2 para a coluna 3, onde são retidos para separação posterior.

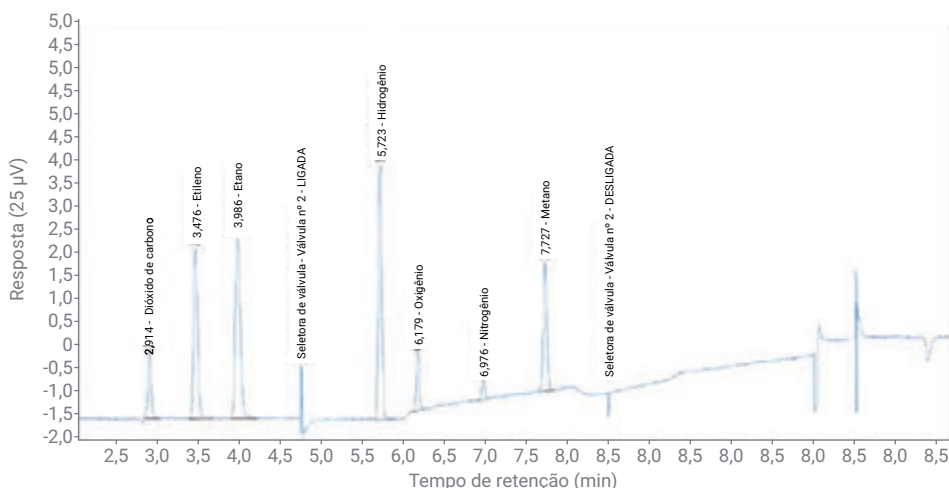


Figura 2. Cromatograma do TCD.

Antes que o CO_2 elua da coluna 2, a válvula 2 é comutada para a posição "LIGADA" e a coluna 3 é desviada permitindo que o CO_2 e o C_2S terminem de eluir pela coluna 2. Este desvio é necessário porque a coluna 3, a coluna Molesieve, é muito retentiva para eluir CO_2 e C_2 , que são totalmente resolvidos na coluna 2. Esses componentes eluem pela coluna 2 e fluem através do TCD e do FID, contornando o catalisador. Se for necessário um baixo nível de CO_2 , o heart-cut do CO_2 por meio do catalisador para a detecção de baixo nível por FID também é uma opção.

Uma vez finalizada a eluição do C_2S , a válvula 2 volta para a posição "DESLIGADA" e a eluição dos gases permanentes mais leves é concluída. O H_2 , O_2 , N_2 e CH_4 resolvem primeiro e são eluídos pelo TCD, não passando pelo catalisador e indo para o FID. Uma vez que o metano tenha eluído, o CO passa seletivamente pelo catalisador e é detectado como metano pelo FID. Neste exemplo, o CO não foi detectado no TCD, pois estava abaixo dos limites de detecção do TCD. No entanto, a sensibilidade do CO e CO_2 é bastante reduzida pela capacidade de heart-cut seletivo do catalisador, permitindo a conversão em metano para a detecção por FID.

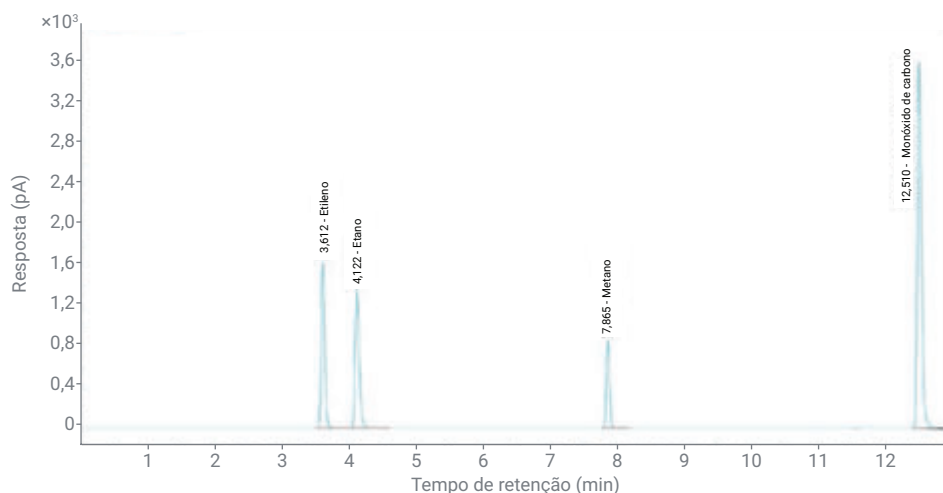


Figura 3. Cromatograma do FID.

Conclusão

Este projeto de GC provou ser útil na análise de produtos gasosos presentes em reatores de redução de CO_2 em laboratórios de pesquisa acadêmica e P&D industrial em todo o mundo. Essas tecnologias exigem uma faixa de análise de detecção expandida que está além da faixa dinâmica de um único detector. Ao usar o heart-cut seletivo e a redução catalítica de CO e CO_2 , esta configuração de GC pode atender a esses requisitos. O sistema é capaz de analisar H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO, CO_2 e hidrocarbonetos C_2 a C_6 .

Referências

1. Shaftel, H. NASA Global Climate Change Vital Signs of the Planet. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide>, acessado em 06/2021.
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.