

Анализ газообразных продуктов технологий переработки углекислого газа методом газовой хроматографии

Авторы

Шэннон Колман (Shannon Coleman) и Келли Бирд (Kelly Beard)
Agilent Technologies, Inc.

Аннотация

Компания Agilent разработала надежную технику анализа газообразных продуктов технологий переработки углекислого газа методом газовой хроматографии с каталитическим детектором. Используемый для данного анализа многомерный газовый хроматограф оснащен детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с никелевым катализатором, которые позволяют определять водород (H_2), кислород (O_2), азот (N_2), метан (CH_4), монооксид углерода (CO), углекислый газ (CO_2) и углеводороды с длиной цепи от C_1 до C_6 . Эта уникальная конструкция позволяет определять как неконденсируемые газы, так и углеводороды, а также измерять CO и CO_2 в диапазоне концентраций от 0,1 млн д. до 100% с помощью сочетания ДТП и ПИД с каталитическим модулем. Для этих соединений система обеспечивает диапазон измерения, значительно превышающий возможности одного детектора. Такой расширенный диапазон измерения достигается за счет того, что система использует ДТП для определения H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO и CO_2 в концентрации до 100 млн д. и ПИД с каталитическим модулем для определения CH_4 , CO, CO_2 и углеводородов от C_2 до C_6 до концентрации 0,1 млн д.

подается непосредственно в детектор по теплопроводности (ДТП), подключенный к 4-портовому крану-переключателю. При необходимости этот кран позволяет обойти никелевый катализатор и подать поток газа непосредственно в пламенно-ионизационный детектор (ПИД). Поток газа-носителя, аргона, управляет один трехканальный вспомогательный электронный регулятор расхода.

Принцип работы

Анализ газообразных продуктов каталитического восстановления — это сложная задача. Для разделения и определения всех нужных компонентов во всем диапазоне концентраций нужен многомерный хроматограф с множеством кранов, колонок и детекторов, а также с никелевым катализатором. Никелевый катализатор, включенный последовательно с ПИД, позволяет восстановить CO и CO₂ до CH₄ в диапазоне концентраций от 0,1 до 1 000 млн д. Однако этот катализатор не работает при более высоких концентрациях, поэтому в таких системах последовательно с ним включается ДТП, который обеспечивает определение в диапазоне от 100 млн д. до 100%. Такая конструкция позволяет добиться широкого диапазона определения, от 0,1 млн д. до 100%, недоступного для систем с одним детектором.

4-портовый обходной кран повышает надежность системы, позволяя вырезать пики CO и CO₂ и направлять их через катализатор, направляя в обход его все остальные тяжелые углеводородные компоненты, которые могут вызывать закоксовывание и отравление катализатора и сокращение срока его службы. В данном анализе CO₂ восстанавливается даже при высоких концентрациях порядка 100%, поэтому методика разработана таким образом, чтобы CO₂ направлялся в обход катализатора. При необходимости определения CO₂ в концентрациях ниже 100 млн д. его можно направить через катализатор. Это позволяет снизить нижний порог обнаружения CO₂ до 0,1 млн д.

Оборудование ГХ	
G3445A	Специально сконфигурированная система ГХ Agilent 8890
Вариант 211	Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) с ЭРД
Вариант 220	Детектор по теплопроводности (ДТП) с ЭРД
Вариант 301	Вспомогательный трехканальный ЭРД для давлений от 0 до 100 psi
Вариант 305	Готовые соединения для быстрой установки
Вариант 306	Модуль дефлектора выхлопных газов
Вариант 307	Дополнительный никелевый катализатор
Вариант 503	Петля отбора проб газа (0,5 мл)
Вариант 706	6-портовый кран выбора колонки
Вариант 763	Обогреваемый термостат для кранов Agilent, автоматизированный отсек для трех кранов
Вариант 801	10-портовый кран для отбора проб газа
Вариант 872, 6 шт/уп	Набор для подключения капиллярной колонки с внутренним диаметром 0,530 мм к крану
Вариант 873, 3 шт/уп	Набор для подключения капиллярной колонки с внутренним диаметром 0,320 мм к крану
Вариант 904	4-портовый кран со специальными соединениями
19095P-QQ4PT	Колонка 1 и колонка 2: HP-PLOT Q RT, 30 м × 0,53 мм × 40 мкм
19095P-MS0E	Колонка 3: HP-PLOT Molesieve, 30 м × 0,53 мм × 50 мкм
160-2205-5	Рестриктор 1: открытый капилляр из плавного кварца, 0,2 мм × 1,4 м
160-2325-5	Рестриктор 2: открытый капилляр из плавного кварца, 0,32 мм × 0,45 м
G3188-27501	Гибкая металлическая обжимная феррула UltiMetal Plus с внутренним диаметром 0,4 мм для капилляров из плавного кварца с внутренним диаметром от 0,1 до 0,25 мм
G3188-27502	Гибкая металлическая обжимная феррула UltiMetal Plus с внутренним диаметром 0,5 мм для капилляров из плавного кварца с внутренним диаметром 0,32 мм
G3188-27503	Гибкая металлическая обжимная феррула UltiMetal Plus с внутренним диаметром 0,8 мм для капилляров из плавного кварца с внутренним диаметром 0,53 мм
G2855-60200	Инструмент для предварительного обжима феррул
G2855-20530, 3 шт/уп	Внутренняя гайка

Результаты и их обсуждение

На хроматограммах ниже показаны результаты анализа продуктов реакции в диапазоне порядка 100 млн д. На рис. 2 и 3 показаны хроматограммы для ДТП и ПИД соответственно. После ввода кран 1 переключается в положение «ВКЛ», образец реакторного газа пропускается через колонку 1, где он начинает разделяться, после чего H₂, O₂, N₂, CH₄,

CO, CO₂ и C₂S элюируются из колонки 2. В этот момент кран 1 переключается в положение «ВЫКЛ», в котором углеводороды C₂₊ и все остальные компоненты, которые не успели покинуть колонку 1, выдуваются с помощью обратной продувки в сброс.

В это же время H₂, O₂, N₂, CH₄ и CO элюируются из колонки 2 в колонку 3, которая задерживает их для дальнейшего разделения. Перед тем как из колонки 2 выйдет CO₂, кран 2 переключается

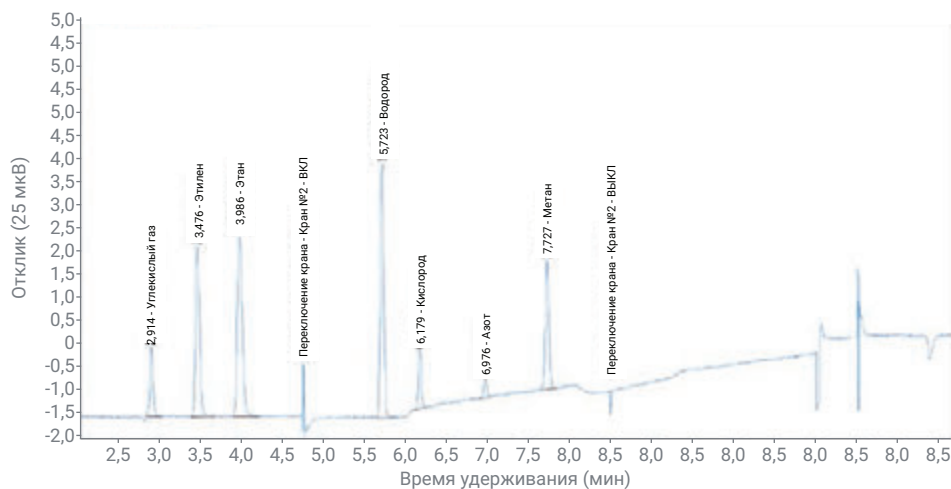


Рисунок 2. Хроматограмма с ДТП.

в положение «ВКЛ», в обход колонки 3, позволяя CO_2 и C_2S элюироваться из колонки 2. Это необходимо, так как колонка 3 (типа Molesieve) необратимо удерживает CO_2 и C_2 , которые полностью разделяются на колонке 2. Эти компоненты элюируются из колонки 2 и проходят через ДТП и ПИД в обход катализатора. При определении низкой концентрации CO_2 его пик можно вырезать и пропустить через катализатор для высокочувствительного определения с помощью ПИД.

После полной элюции C_2S кран 2 возвращается в положение «ВЫКЛ» и из колонки элюируются легкие постоянные газы. H_2 , O_2 , N_2 и CH_4 разделяются первыми и элюируются через ДТП, а затем подаются на ПИД в обход катализатора. После выхода метана пик CO вырезается и пропускается через катализатор, после чего определяется с помощью ПИД как метан. В данном примере ДТП не обнаружил CO , так как его концентрация ниже предела обнаружения ДТП. Однако возможность пропустить вырезанные пики CO и CO_2 через катализатор для их превращения в метан и определения с помощью ПИД позволяет значительно повысить чувствительность системы к этим газам.

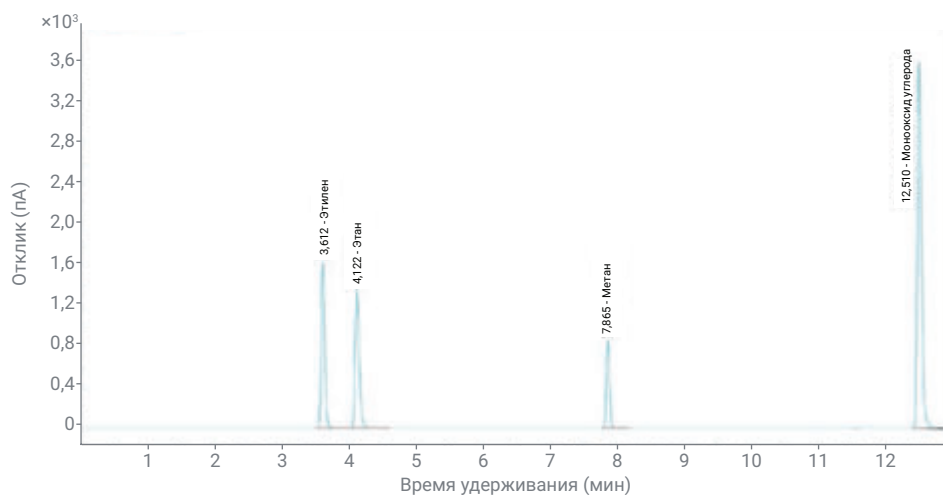


Рисунок 3. Хроматограмма с ПИД.

Выводы

Такая конструкция ГХ хорошо зарекомендовала себя при анализе газообразных продуктов реакторов восстановления CO_2 в научных и промышленных лабораториях по всему миру. Эти технологии требуют от анализа расширенного диапазона определения, который выходит за пределы динамического диапазона одного детектора. Возможность вырезать пики CO и CO_2 и каталитически восстанавливать их позволяет ГХ в данной конфигурации соответствовать этим требованиям. Данная система способна определять H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , а также углеводороды от C_2 до C_6 .

Литература

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

www.agilent.com/chem

DE94760129

RA44152.6423148148

Информация в этом документе может быть изменена без предварительного уведомления.

© Agilent Technologies, Inc., 2022
Напечатано в США 13 января 2022 г.
5994-4524RU