

通过气相色谱分析二氧化碳利用技术中的气体产物

作者

Shannon Coleman 和
Kelly Beard
安捷伦科技有限公司

摘要

安捷伦开发了一种稳定的催化剂气体分析气相色谱 (GC) 方法，用于分析二氧化碳技术产生的气体。气相色谱仪采用多维设计，利用热导以及结合镍催化剂的火焰离子化检测器 (FID) 分析氢气 (H₂)、氧气 (O₂)、氮气 (N₂)、甲烷 (CH₄)、一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO₂) 和 C₁ 到 C₆ 的烃类。这种设计的独特之处在于，它能够测量永久性气体和烃类，并使用 TCD 和催化剂-FID 组合测量从 0.1 ppm 到 100% 的 CO 和 CO₂。这一检测范围超出了单检测器对每种化合物各自的检测范围。系统使用 TCD 可检测 100 ppm 限值内的 H₂、O₂、N₂、CH₄、CO 和 CO₂；使用催化剂-FID 可检测 0.1 ppm 水平的 CH₄、CO、CO₂ 以及 C₂ 到 C₆ 的烃类，实现了更大的检测范围。

前言

二氧化碳是一种主要的吸热性温室气体，可通过几种机制释放到大气中，包括森林砍伐、化石燃料燃烧等人类活动，以及呼吸作用和火山爆发等自然过程^[1]。

二氧化碳的增加推动了创新的脱碳战略和二氧化碳利用技术的发展，以抵消释放到大气中的二氧化碳量。学术界、政府、企业和私营组织已开始将 CO₂ 视为其他化学产品和能源的潜在可再生原料。生物系统通过控制碳的氧化状态实现了功能化碳基分子的代谢和生产，从而完善了对碳循环的控制。

为控制大气中碳的累积，研究人员正在继续推进这些系统的设计，以便在工业规模上完成碳循环，从而生产出用于制造业和燃料的化合物^[2]。使用光伏和风等非碳基能源催化电化学还原 CO₂ 的过程，是 CO₂ 利用技术研究中一个快速发展的领域。随着这项研究的出现，对分析和优化此类过程产物的系统需求也应运而生。安捷伦开发了一种多维气相色谱仪，可使该领域的研究人员在较大的浓度范围内以极高的准确度和分辨率分析 CO₂ 还原副产物，同时实现了氢气、氧气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳和 C₁ 到 C₆ 烃类的分析。

仪器设计

图 1 中的气相色谱仪设计用于处理气体样品，将进样阀直接连接到反应器即可输送这些样品。这一设计可使反应器压力驱动气体样品通过样品定量环，或通过气密进样针（配备与样品入口连接的 Luer 锁定头）输送样品，将样品手动上样至定量环。

气体进样阀是一个 10 通阀，具有用于放空的反吹系统。系统配备 0.5 mL 气体样品定量环和两根 Agilent HP-PLOT Q PT 色谱柱（30 m × 0.53 mm, 40 μm，色谱柱 1 和色谱柱 2）。色谱柱 2 分别连接至

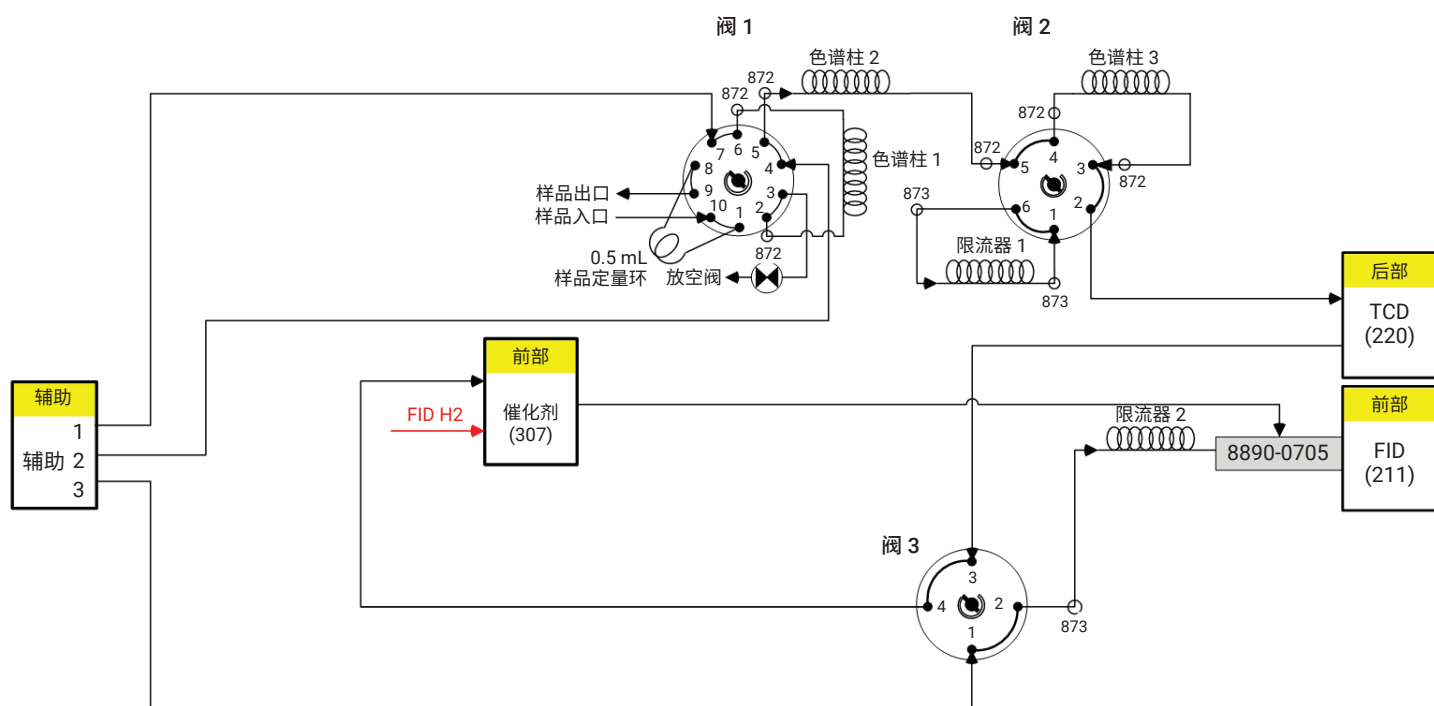


图 1. 气相色谱仪管路示意图

配备 HP-PLOT 分子筛 (30 m × 0.53 mm, 50 μm) 的 6 通系列旁路阀, 以及与分子筛色谱柱尺寸限制匹配的流量平衡毛细管限流器。6 通阀直接通向与 4 通选择阀相连的热导检测器 (TCD)。选择阀可使气体选择性地通过旁路直接进入火焰离子化检测器 (FID), 而不经镍催化剂。氩气载气流速由单个三通道辅助电子压力控制器管理。

操作

催化还原气体的分析具有挑战性, 需要配备多个阀、色谱柱和检测器以及镍催化剂的多维仪器, 以实现全范围内必需的全部组分的分离和检测。镍催化剂与 FID 串联放置, 可在 0.1–1000 ppm 的范围内将 CO 和 CO₂ 转化为 CH₄。然而, 镍催化剂在较高浓度时存在局限性, 因此将 TCD 串联于该系统中, 可获得更高的检测范围 (100 ppm–100%)。这一设计实现了 0.1 ppm–100% 的大范围检测, 是单检测器系统无法完成的任务。

4 通旁路阀通过催化剂提供 CO 和 CO₂ 的选择性中心切割使系统更稳定, 同时也绕过了可能因催化焦化和催化剂中毒而限制催化剂寿命的所有其他重烃组分。在此分析中, CO₂ 在接近 100% 的高浓度下还原, 因此该方法旨在绕过催化剂周围的 CO₂。如果需要在 100 ppm 以下进行 CO₂ 分析, 则可以让 CO₂ 通过催化剂, 以实现低至 0.1 ppm 的检测。

结果与讨论

下文色谱图展示了 100 ppm 范围内的反应产物分析。图 1 和图 2 分别是 TCD 和 FID 的色谱图。进样后, 阀 1 切换至“打开”位置, 反应器气体样品通过色谱柱 1,

气相色谱硬件	
G3445A	8890 系列定制气相色谱仪
选件 211	配备 EPC 的火焰离子化检测器 (FID)
选件 220	配备 EPC 的热导检测器 (TCD)
选件 301	辅助 EPC, 提供三个 0–100 psi 辅助 EPC 通道
选件 305	用于快速安装的工厂管路
选件 306	排气导流器装置
选件 307	增加镍催化剂
选件 503	气体样品定量环 (0.5 cc)
选件 706	色谱柱选择 — 6 通阀
选件 763	加热的自动化大阀箱, 用于 3 个阀
选件 801	10 通气体进样阀
选件 872, 数量 6	毛细管柱到阀接口工具包, 0.530 mm 内径
选件 873, 数量 3	毛细管柱到阀接口工具包, 0.320 mm 内径
选件 904	定制管路, 4 通阀
19095P-QO4PT	色谱柱 1 和色谱柱 2: HP-PLOT Q PT, 30 m × 0.53 mm × 40 μm
19095P-MSOE	色谱柱 3: HP-PLOT 分子筛, 30 m × 0.53 mm × 50 μm
160-2205-5	限流器 1: 熔融石英开管, 0.2 mm × 1.4 m
160-2325-5	限流器 2: 熔融石英开管, 0.32 mm × 0.45 m
G3188-27501	可塑金属密封垫, UltiMetal Plus, 0.4 mm 内径, 适用于 0.1–0.25 mm 内径的熔融石英管
G3188-27502	可塑金属密封垫, UltiMetal Plus, 0.5 mm 内径, 适用于 0.32 mm 内径的熔融石英管
G3188-27503	可塑金属密封垫, UltiMetal Plus, 0.8 mm 内径, 适用于 0.53 mm 内径的熔融石英管
G2855-60200	密封垫圈预装配工具
G2855-20530, 数量 3	内螺帽

样品开始分离, H₂、O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂ 和 C₂S 洗脱至色谱柱 2。此时, 阀 1 切换至“关闭”位置, C₂₊ 烃类和保留在色谱柱 1 上的其他所有物质被反吹至放空阀。

与此同时, H₂、O₂、N₂、CH₄ 和 CO 从色谱柱 2 洗脱至色谱柱 3 中, 被捕集待后续分离。在从色谱柱 2 洗脱 CO₂ 之前, 阀 2 切换至“打开”位置, 并绕过色谱柱 3, 使 CO₂ 和 C₂S 从色谱柱 2 完

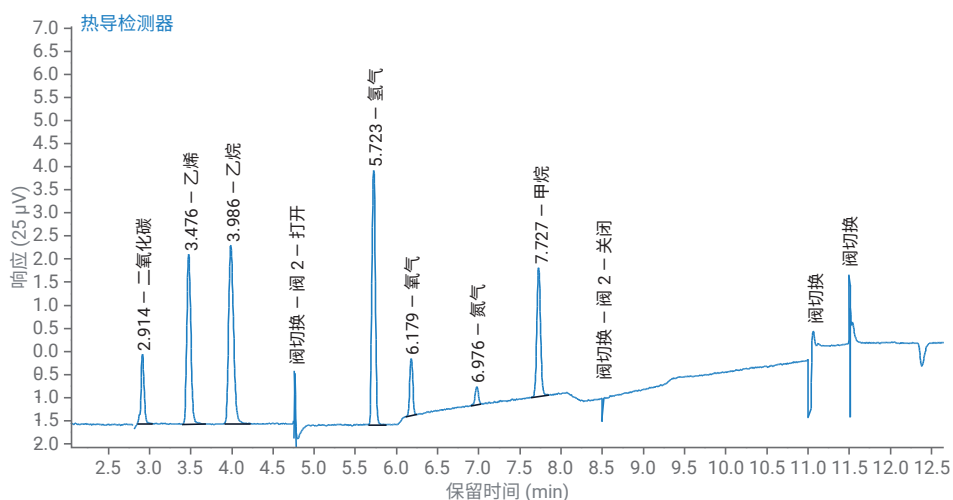


图 2. TCD 色谱图

成洗脱。这种旁路很有必要，因为色谱柱 2 (分子筛柱) 对 CO_2 和 C_2S 的保留性过高而无法洗脱，将在色谱柱 2 中完全分离。这些组分从色谱柱 2 洗脱，流经 TCD 和 FID，绕过催化剂。如需低浓度 CO_2 ，通过催化剂对 CO_2 中心切割再进行 FID 低浓度检测也是一种选择。

C_2S 完成洗脱后，阀 2 调回“关闭”位置，较轻的永久性气体洗脱完成。首先溶解 H_2 、 O_2 、 N_2 和 CH_4 ，再通过 TCD 洗脱，绕过催化剂进入 FID。甲烷洗脱后， CO 选择性切割到催化剂，并通过 FID 检测为甲烷。在本例中， CO 未被 TCD 检出，因为其浓度低于 TCD 检测限。然而，由于催化剂选择性中心切割的能力，并转化为甲烷进行 FID 检测， CO 和 CO_2 的灵敏度大大降低。

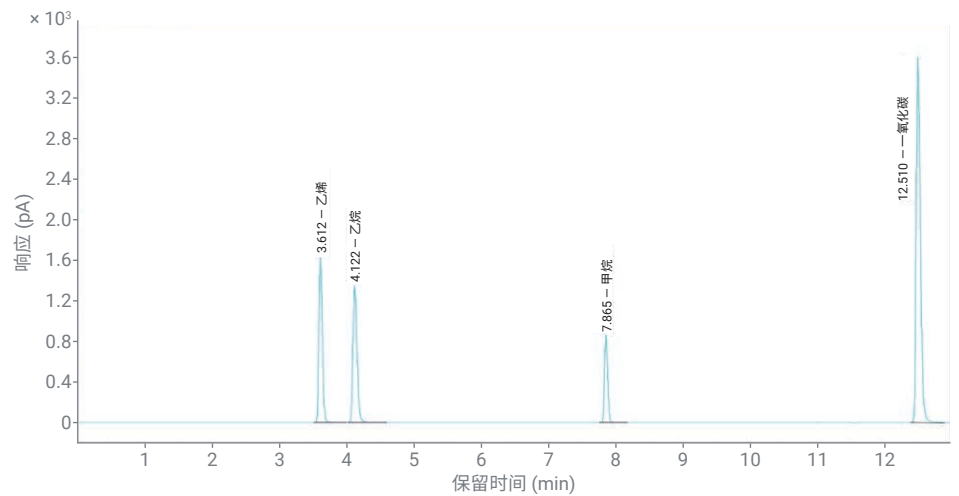


图 3. FID 色谱图

结论

在全球学术研究和行业研发实验室中，已证明这种气相色谱设计对由 CO_2 还原反应器产生的气体产品的分析非常有用。这些技术要求分析检测范围超出了单检测器的动态范围。通过选择性中心切割和催化还原 CO 及 CO_2 ，该气相色谱配置可以满足上述要求。本系统能够分析 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 和 C_2 至 C_6 的烃类。

参考文献

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

DE94760129

RA44152.6423148148

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2022
2022 年 1 月 13 日, 中国出版
5994-4524ZHCN

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

 **Agilent**
Trusted Answers