

二酸化炭素利用技術から発生したガスの ガスクロマトグラフィーによる分析

著者

Shannon Coleman and
Kelly Beard
Agilent Technologies, Inc.

概要

アジレントは、二酸化炭素利用技術により発生したガスをガスクロマトグラフィー (GC) によって分析する堅牢な触媒ガス分析を開発しました。この GC は多次元設計を採用しており、熱電導検出器 (TCD) および水素炎イオン化検出器 (FID) とニッケル触媒を用いて、水素 (H_2)、酸素 (O_2)、窒素 (N_2)、メタン (CH_4)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2)、 $C_1 \sim C_6$ までの炭化水素の分析が可能です。この設計の特徴は、TCD と触媒 FID を用いることで、永久ガスや炭化水素を測定する能力と、0.1 ppm から 100 % までの CO と CO_2 を測定できる点です。この検出範囲は 1 台の検出器で各化合物を測定できる範囲を超えています。 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、CO、 CO_2 を検出下限 100 ppm で検出する TCD と、 CH_4 、CO、 CO_2 、 $C_2 \sim C_6$ の炭化水素を検出下限 0.1 ppm で検出する触媒 FID により、非常に広い検出範囲を実現しています。

はじめに

二酸化炭素は重要な温室効果ガスと考えられており、大気中への放出は、森林伐採や化石燃料の燃焼といった人為的活動だけでなく、呼吸や火山噴火といった自然プロセスなど、複数のメカニズムを経て排出されます¹。

二酸化炭素が増加したことで、画期的な脱炭素戦略や、大気中に放出される二酸化炭素量の相殺を図る二酸化炭素利用技術が促進されています。学術機関、政府、企業、民間組織は、CO₂ を他の化学製品の再生可能な原料やエネルギー源として利用できる可能性に注目するようになりました。生体系は、官能性炭素ベースの分子の代謝や生成における炭素酸化状態を制御することで、炭素循環のコントロールを完成させました。

大気中に蓄積する炭素を制御するために、生態系のデザインを進化させて、炭素循環を産業規模で完結させる研究が進行中です。この研究により、製造や燃料に適した化合物の生産が可能になります²。太陽光や風力などの非炭素エネルギー源を用いた触媒による電気化学的 CO₂ 還元のプロセスは、CO₂ 利用技術において急速に拡大している研究分野です。このような研究では、触媒還元プロセスの生成物の分析と最適化が可能なシステムへのニーズが生じています。アジレントが開発した多次元ガスクロマトグラフにより、この研究分野での CO₂ 還元副産物を、広い濃度範囲にわたって高精度・高分離能で分析できるようになりました。また、水素、酸素、窒素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素、C₁ ~ C₆ の炭化水素の分析が可能です。

システム構成

図 1 の GC は、サンプルバルブを直接リアクタに接続することで、供給されるガスサンプルを処理するよう設計されています。そのため、リアクタの圧力によってガスサンプルをサンプルループに通すことができます。また、サンプルループの手動でのロードも可能で、これには「サンプル導入部」に接続されたルアーロック付きのガスタイトシリンジから、サンプルをループへと送ります。

ガスサンプルバルブは 10 ポートバルブで、プレカラムのバックフラッシュによるベントが可能です。0.5 mL ガスサンプルループと、カラム 1 および 2 で構成されています。カラムはいずれも Agilent HP-PLOT Q PT カラム (30 m × 0.53 mm, 40 μm) です。カラム 2 は、6 ポートバイパスバルブに接続します。このバルブは、HP-PLOT Molesieve (30 m × 0.53 mm, 50 μm) と、この Molesieve カラムのサイズに合う流量調整キャピラリリストリクタで構成されています。6 ポートバルブのフローは熱伝導検出器 (TCD) に直接流れます。

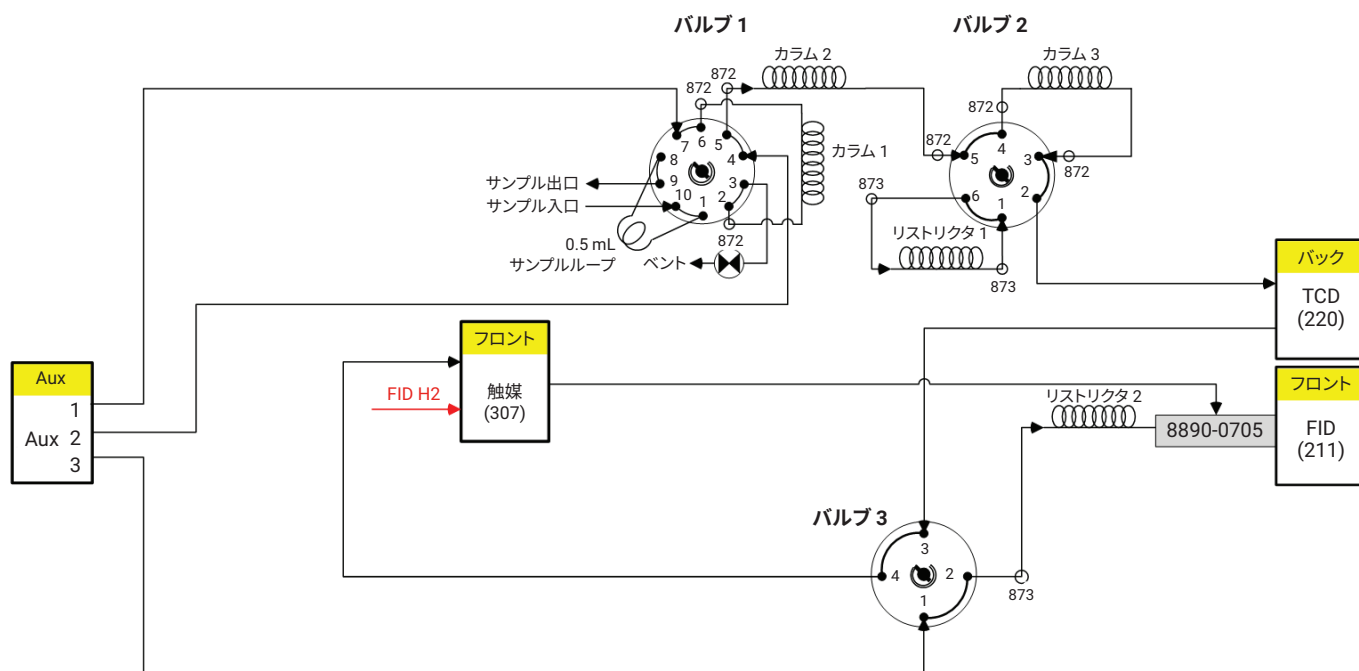


図 1. ガスクロマトグラフの配管図

TCD には、4 ポート選択バルブが接続されています。このバルブにより、ニッケル触媒を選択的にバイパスし、フローを水素炎イオン化検出器 (FID) へ直接流すことができます。アルゴンキャリアガス流量は、1 台の 3 チャンネル補助電子式圧力コントローラによって管理されます。

動作

触媒還元ガスの分析は困難であり、複数のバルブ、カラム、検出器に加えて、必要な成分を全範囲にわたって分離・検出できるニッケル触媒を備えた多次元機器が求められます。FID と直列に設置されたニッケル触媒により、0.1 ~ 1,000 ppm の範囲での CO および CO₂ の CH₄ への変換が可能です。しかし、触媒は高濃度では限界があるため、本システムには TCD を直列で配置し、100 ppm から 100 % の高検出範囲を可能にしました。これにより、検出器 1 台のシステムでは不可能な 0.1 ppm から 100 % までの広範囲での検出を実現しています。

4 ポートバイパスバルブは、触媒による CO および CO₂ の選択的なハートカットを可能にするとともに、他のすべての重炭化水素をバイパスすることで、触媒のコークングや触媒毒による触媒寿命の制限を回避できるため、システムの堅牢性が向上します。この分析では、CO₂ が 100 % 付近の高濃度を還元させたため、CO₂ は触媒をバイパスするようにメソッドを設計しました。CO₂ 分析を 100 ppm 未満で実施する必要がある場合は、CO₂ に触媒を経由させることで、0.1 ppm までの低い検出下限が可能になります。

結果と考察

後述のクロマトグラムは、100 ppm の範囲での反応生成物の分析結果を示します。図 2 および図 3 はそれぞれ TCD と FID のクロマトグラムです。注入時に、バルブ 1 は「オン」位置に切り替わり、リアクタのガスサンプルは

GC ハードウェア	
G3545A	8890 シリーズカスタム GC
オプション 211	EPC 搭載水素炎イオン化型検出器 (FID)
オプション 220	EPC 搭載熱伝導検出器 (TCD)
オプション 301	補助 EPC、3 チャンネル補助 EPC、0 ~ 100 psi
オプション 305	工場での配管
オプション 306	オープン排気塔
オプション 307	ニッケル触媒
オプション 503	ガスサンプリングループ (0.5 mL)
オプション 706	カラム選択 - 6 ポートバルブ
オプション 763	加熱ラージバルブオープン、自動バルブボックス (3 個のバルブ用)
オプション 801	10 ポートガスサンプリングバルブ
オプション 872 x 6	キャピラリインタフェース、内径 0.530 mm
オプション 873 x 3	キャピラリインタフェース、内径 0.320 mm
オプション 904	カスタム構成 4 ポートバルブ
19095P-Q04PT	カラム 1 および カラム 2: HP-PLOT Q PT、30 m × 0.53 mm × 40 μm
19095P-MSOE	カラム 3: HP-PLOT Molesieve、30 m × 0.53 mm × 50 μm
160-2205-5	リストリクタ 1: フューズドシリカ中空チューブ、0.2 mm × 1.4 m
160-2325-5	リストリクタ 2: フューズドシリカ中空チューブ、0.32 mm × 0.45 m
G3188-27501	フレキシブルメタルフェラル、UltiMetal Plus、内径 0.4 mm、内径 0.1 ~ 0.25 mm フューズドシリカチューブ用
G3188-27502	フレキシブルメタルフェラル、UltiMetal Plus、内径 0.5 mm、内径 0.32 mm フューズドシリカチューブ用
G3188-27503	フレキシブルメタルフェラル、UltiMetal Plus、内径 0.8 mm、内径 0.53 mm フューズドシリカチューブ用
G2855-60200	フェラル固定用ツール
G2855-20530 x 3	内部ナット

サンプルの分離が開始されるカラム 1 を通って、H₂、O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂、C₂H₆ がカラム 2 に溶出します。この時点で、バルブ 1 は「オフ」位置に切り替わり、カラム 1 に残存していた炭化水素 C₃₊ などの物質がバックフラッシュされてベントされます。

同時に、H₂、O₂、N₂、CH₄、CO がカラム 2 からカラム 3 に溶出し、そこでトラップされて後で分離されます。CO₂ がカラム 2 から溶出する前に、バルブ 2 は「オン」位置に切り替わり、カラム 3 をバイパスさせます。これにより、CO₂ と C₂₊ が最終的にカラム 2 から溶出します。

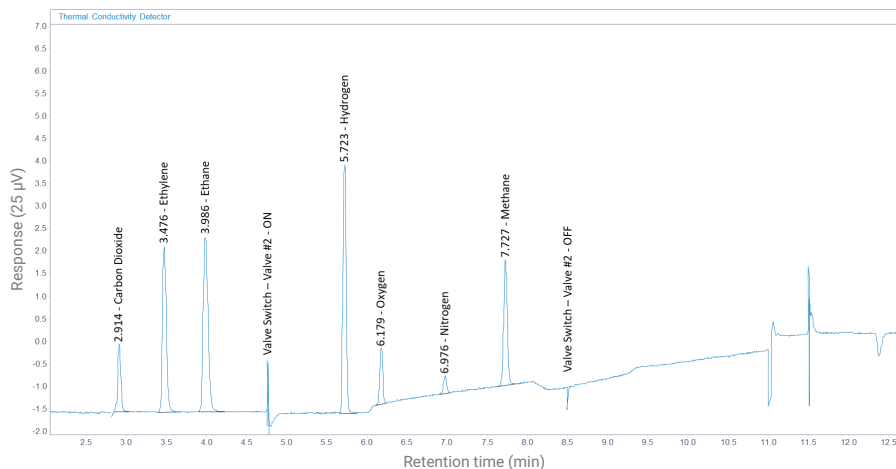


図 2. TCD のクロマトグラム

カラム 3 である Molesieve カラムは、CO₂ と C₂₊ の保持力が高く溶出されにくいいため、このバイパスが欠かせません。CO₂ と C₂₊ はカラム 2 で完全に分離します。これらの成分は、カラム 2 から溶出して触媒をバイパスし、TCD と FID の両方を通過します。低濃度の CO₂ が必要な場合は、触媒を通りハートカットした CO₂ を FID で低濃度検出するという選択肢もあります。

C₂₊ の溶出が完了すると、バルブ 2 は「オフ」位置に戻り、軽い永久ガスの溶出が完了します。H₂、O₂、N₂、CH₄ は最初に分離され、TCD から溶出し、触媒をバイパスして FID に到達します。メタンが溶出すると、CO が選択的に触媒にカットされ、FID によってメタンとして検出されます。この例では、CO は TCD の検出下限を下回っていたため、TCD では検出されませんでした。一方、CO と CO₂ の感度は、選択的に触媒からハートカットする機能と FID で検出するためにメタンに変換することにより、大幅に向上します。

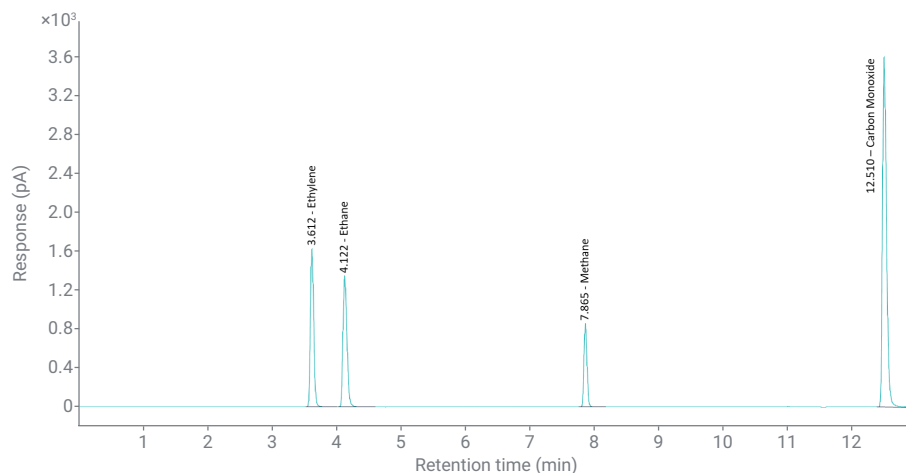


図 3. FID のクロマトグラム

結論

この GC 設計は、世界中の学術研究ラボや産業研究開発ラボの CO₂ 還元リアクタで生成されたガスの分析に有用であることが実証されました。このような技術を使用する場合、分析の検出範囲を拡大させ、1 台の検出器のダイナミックレンジよりも広い範囲にする必要があります。今回の GC 構成は CO および CO₂ の選択的ハートカットと触媒還元を用いることで、これらの要件を満たすことができます。このシステムは H₂、O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂、C₂ ~ C₆ までの炭化水素の分析が可能です。

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 CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *American Chemical Society* **2019**, 119, 7610–7672.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE94760129

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, January 13, 2022

5994-4524JAJP