

Måling af dimethylamin og trimethylamin med FTIR

Online-målinger af røggasser vha. Fourier Transform InfraRød spektrometri (FTIR) er en velkendt analysemetode til kvantitativ bestemmelse af gassammensætning. Laboratorieforsøg har vist, at man vha. FTIR kan adskille dimethylamin og trimethylamin ned til 1 ppm.

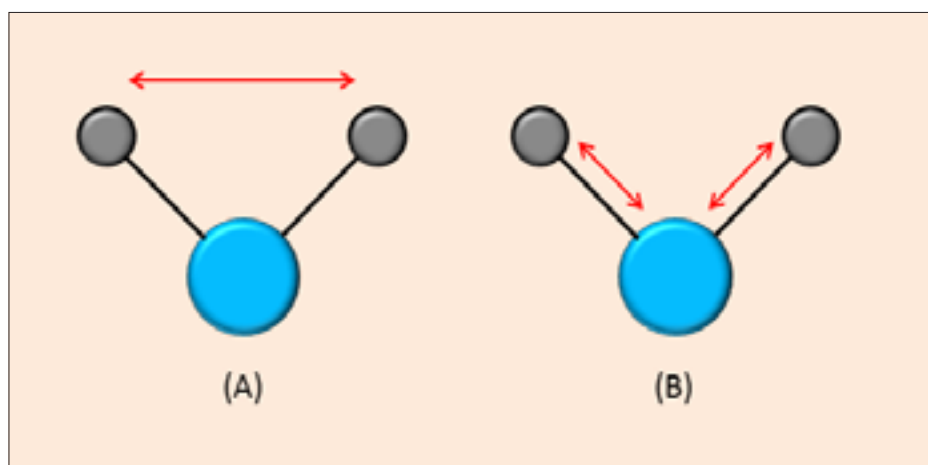
Af Frantz Bræstrup, FORCE Technology

Fourier Transform InfraRød spektroskopi (FTIR) gør det muligt at foretage en kvantitativ online bestemmelse af flere gaskomponenter samtidig. Metoden baserer sig på karakteristisk absorption, når lys med den rette bølgelængde interagerer med de intermolekulære bindinger i en given kemisk forbindelse. De bølgelængder, der medfører absorption, fungerer derfor som et entydigt "fingeraftryk" for molekylet. "Fingeraftrykket" består af absorptionslinjer, der kan benyttes til identifikation og koncentrationsbestemmelse vha. Beer's lov. Absorptionen af infrarødt lys skyldes f.eks. simple former for molekylbevægelser såsom strækning (stretching) eller bøjning (bending) af de molekylære bindinger, som eksemplet viser på figur 1.

Selv mindre molekyler kan have et kompliceret spektrum, og for større molekyler smelter absorptionslinjerne sammen til brede bånd, der repræsenterer karakteristiske træk ved molekylet. Symmetriske molekyler, såsom N_2 eller O_2 kan ikke observeres med infrarød spektroskopi i det midtinfrarøde måleområde, da deres dipolmoment forbliver uændret under vibrationerne.

Via en Fourier transformation, der forbinder frekvens og tid, er det muligt at analysere absorptionen fra et stort bølgeområde. Dette gør metoden markant hurtigere end tidligere traditionelle metoder. FTIR anvendes bl.a. til at identificere og kvantificere forskellige gaskomponenter i røggasser og procesgasser. Typisk måles H_2O , CO_2 , CO , SO_2 , NO , NO_2 , N_2O , NH_3 , HCl , HF samt forskellige kulbrinter i det midt-infrarøde område.

Ved feltmålinger på energiproducerende anlæg ledes en delstrøm af gassen ud gennem røggaskanalen og gennem et opvarmet udtagssystem. Gassen føres herefter kontinuert ind gennem et målekammer i FTIR'en, hvor gasblandingen belyses med infrarødt lys af varierende bølgelængde i en opvarmet målecelle, og der optages et infrarødt gasspektrum, der kan analyseres. Målekammeret i analysatoren opvarmes for at undgå kondensation af eksempelvis vand og forskellige salte. I en feltmåling vil usikkerheden bl.a. være knyttet til den valgte analysemodel samt kalibreringen. Derudover vil eventuelle lækager og tab i udtagningsystemet samt signaldrift af detektoren bidrage til den samlede usikkerhed. Sidstnævnte kan der dog kompenseres for ved at anvende testgasser før og efter målingen.



Figur 1. Et eksempel på to typer vibrationstilstande i et vandmolekyle. De mørkegrå og de blå sfærer repræsenterer henholdsvis brintatomer og iltatomer, mens de sorte linjer, der forbinder atomerne, illustrerer bindingerne i molekylet.

A) Viser vibrationstilstanden "bøjning", hvor de to brintatomer bevæger sig relativt i forhold til iltatomet, som vist med pilen. Herved ændres vinklen mellem bindingerne. B) Den anden type vibrationstilstand, "stræk", opstår ved, at H-O-bindingerne oscillerer i retning, som illustreret ved pilene. Oscillationen kan ske enten symmetrisk eller asymmetrisk.

Aminer

Aminer anvendes industrielt bl.a. til at fjerne CO_2 (Carbon Capture) i røggassen fra større kraftværker [1] samt H_2S (gas sweetening) fra raffinaderier [2]. Dette gøres eksempelvis ved at lede røggas gennem en vandig opløsning af udvalgte aminer, hvorved CO_2 og H_2S binder sig til aminens "lone pair" på nitrogenatomet. Herved kan opløsningen ledes væk og via forskellige processer kan den omdannes til eksempelvis frit svovl og carbonater, mens aminen genbruges. Studier indikerer dog, at der ved aminbaseret Carbon Capture kan dannes alkan-aminer, som emitteres sammen med den resterende røggas. I atmosfæren kan disse aminer reagere og danne forskellige toksiner såsom nitrosaminer og nitraminer [3].

Flere aminer såsom dimethylamin, $(CH_3)_2NH$ og trimethylamin, $(CH_3)_3N$ har en stærk fiskelugt. Trimethylamin dannes eksempelvis ved bakteriel nedbrydning af

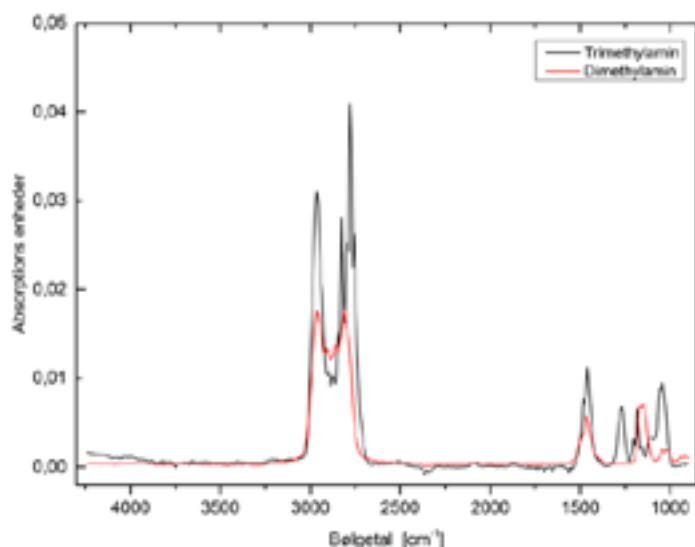
fisk, hvilket giver den karakteristiske lugt [4]. Aminrelaterede lugtgener kan derfor ofte være knyttet til fiskeproduktindustrien. Udlodningen af trimethylamin kan f.eks. reduceres ved at anvende ventilationsluften til forbrændingsprocessen i et lokalt energiproducerende anlæg.

Måling af dimethylamin og trimethylamin

Følgende eksempel viser en sporgasanalyse af dimethylamin og trimethylamin i en laboratorieopstilling. Formålet med testen er at undersøge den nedre målegrænse af dimethylamin og trimethylamin, når de opstilles i en målematrice sammen med 300 ppm CO_2 eller en blanding af 20 ppm ammoniak (NH_3) + 12,5% vand. Det blev testet, om det er muligt at adskille de forskellige aminer fra hinanden. Desuden blev eventuelle udfordringer med gassernes interferensmønster i målematricen undersøgt. Valget af netop CO_2 , NH_3 og vand skyldes, at disse gasser optræder sammen med dimethylamin og trimethylamin i industrielle sammenhænge.

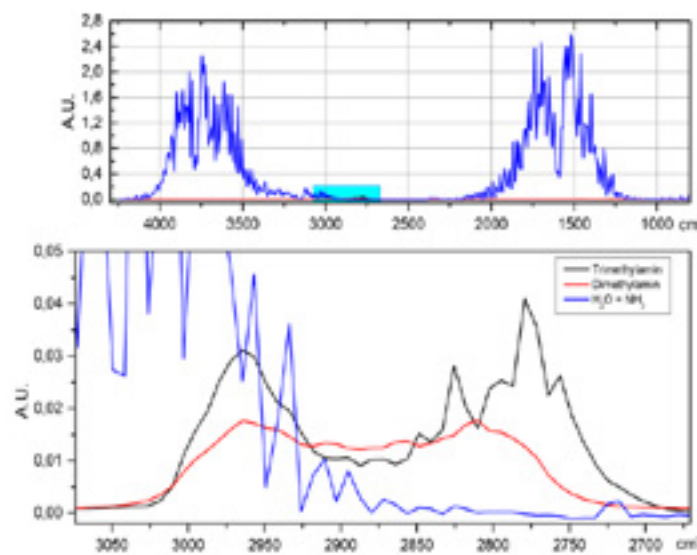
Testen blev udført på en testopstilling, hvor flow og koncentrationer af de forskellige gasser kunne kontrolleres med fuld sporbarhed. Gasserne blev blandet og via en opvarmet slange (180°C) ledt til spektrometeret. Der blev anvendt et DX-4000 FTIR spektrometer fra Gasmet Technologies Inc. Spektrene blev optaget i steps af 8 cm^{-1} i bølgeområdet $900\text{--}4.200\text{ cm}^{-1}$. Under hele forsøget blev der anvendt en dataopsamlingsperiode på 180 sekunder. Interferometeret blev skyllet med N_2 (500 ml/min.) under hele forsøget for at undgå eventuelle forstyrrende ændringer i gassammensætningen undervejs. Gassen blev ført direkte ind i spektrometerets målecelle for at mindske responstiden og undgå eventuelle tab i udtagssystemet. Ved analysen af aminerne blev dimethylamin målt ved henholdsvis 1, 5 og 10 ppm sammen med 10 ppm trimethylamin. Tilsvarende koncentrationer blev anvendt for trimethylamin i forhold til dimethylamin. Trimethylamin og dimethylamin blev desuden målt ved 1, 5 og 10 ppm i kombination med henholdsvis CO_2 og NH_3 + vand. Ved hver koncentration blev der lavet en serie af 10 gentagne målinger for at bestemme usikkerheden. Spektrometeret blev kalibreret på certificerede stamgasser (aminerne samt CO_2) eller væske (NH_3 i vand) forud for analysen af målematricen. Programmet Calcmeter v12.141 blev anvendt til at tilordne spektrene.

Figur 2 viser spektre for dimethylamin og trimethylamin, der kategoriseres som henholdsvis en sekundær og tertiær amin.



Figur 2. Absorptionsspektre for dimethylamin og trimethylamin. Spektrene er optaget ved en koncentration på 20 ppm i N_2 .

Toppene i spektrene ved $1.000\text{--}1.500\text{ cm}^{-1}$ (analyseområde 1) skyldes "stræk" af C-N-bindinger samt bøjning af C-H-bindingerne, mens absorptionstoppene ved $2.700\text{--}3.100\text{ cm}^{-1}$ (analyseområde 2) afspejler bøjning af C-H-bindingerne. CO_2 , vand og NH_3 har alle absorptionstop i analyseområde 1, hvilket kan inkorporeres i analysemodellen. Man kan dog med fordel vælge analyseområde 2, når disse gasser er til stede i større mængder, og der ikke er andre typer gasser med væsentlig absorption i samme analyseområde. Vand vil også interferere i analyseområde 2, men kun i mindre grad, figur 3. Ved at vælge et udsnit af bølgeområdet 2 som analyseinterval, kan interferensbidraget fra vand minimeres betydeligt. Man kunne forvente at se en svagere absorption omkring $3.200\text{--}3.300\text{ cm}^{-1}$, svarende til N-H-bindingen i dimethylamin, men grundet opløsningen af spektret er den ikke observeret. De stærkeste absorptionstoppe for NH_3 , der kan influere på analyseområde 1 og 2 ses ved henholdsvis $900\text{--}1.100\text{ cm}^{-1}$ og ca. 3.330 cm^{-1} . Ved at vælge analyseområde 2 for dimethylamin og trimethylamin vil interferens med NH_3 derfor kun ske i mindre grad.



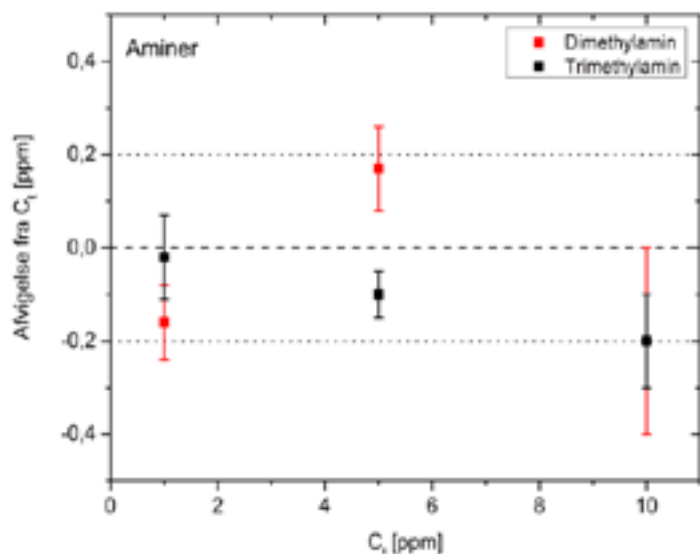
Figur 3. Absorptionsspektrum for dimethylamin, trimethylamin samt vand og NH_3 . Øverst ses det samlede IR-spektrum. Et udsnit af spektret, markeret med turkis, er vist forstørret nederst på figuren.

Resultater og diskussioner

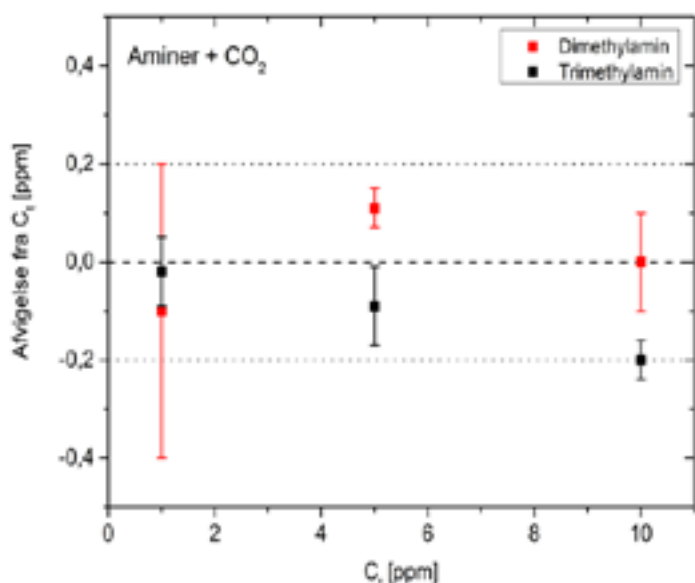
Figur 4-6 viser resultatet af de udførte målinger. Den kraftige stiplede linje på graferne angiver den ideelle måling, hvor afvigelsen er lig 0. De stiplede linjer ved $\pm 0,2\text{ ppm}$ viser måleusikkerheden på spektrometeret, der er angivet som 2% af maksimumværdien på måleområdet (10 ppm). Måleusikkerheden er derfor $\pm 0,2\text{ ppm}$, og alle målinger skal således falde inden for dette område. Generelt er gennemsnittet af de forskellige måleserier for trimethylamin en smule lavere end de teoretiske værdier, C_1 (1, 5 og 10 ppm). Dog er alle, på nær trimethylamin i vand + NH_3 , inden for spektrometerets måleusikkerhed.

Det ses på figur 4, at det er muligt, inden for spektrometerets måleusikkerhed, at måle og adskille dimethylamin og trimethylamin fra hinanden i det valgte måleområde, helt ned til 1 ppm. Målingerne ved 10 ppm ligger dog på grænsen for, hvad spektrometeret tillader. Ved interferensmålinger på gasblandingen bestående af dimethylamin, trimethylamin og CO_2 er det ligeledes muligt, inden for analysatorens usikkerhed, at måle såvel dimethylamin som trimethylamin ned til 1 ppm. Spredningen på de målte værdier for 1 ppm dimethylamin er dog relativt høj, men statistisk ligger målingen stadigvæk inden for analysatorens usikkerhed.

Interferensmålingerne foretaget i vand + NH_3 viser, at målingerne på dimethylamin ligger inden for toleranceområdet for den teoretiske værdi. Det vurderes, at det under de givne forhold er muligt inden for spektrometerets måleusikkerhed at analysere for dimethylamin ned til 1 ppm ved de givne koncentrationer af vand og ammoniak. Derimod ligger der en udfordring i måling af trimethylamin sammen med NH_3 og vand, der alle er markant lavere end forventet. Det er dog vigtigt at pointere, at spredningen på målingerne af trimethylamin er af samme størrelsesorden som ved de øvrige målinger. Det tyder på, at en del af trimethylamin har reageret med vand eller NH_3 , hvilket har ført til generelt lavere målte værdier. Reaktionsproduktet kunne ikke identificeres, enten pga. deres lave koncen-

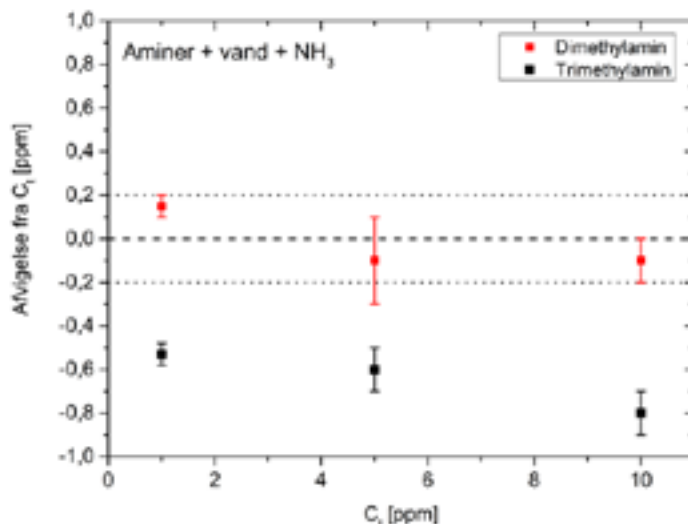


Figur 4. Kombination af dimethylamin og trimethylamin. Graferne viser den absolutte afvigelse på måleresultatet i forhold til de teoretiske værdier, C_t (1, 5, 10 ppm). Afvigelse på de enkelte måleserier er vist med 2 standardafvigelser. Gennemsnitsværdierne for dimethylamin og trimethylamin ved 10 ppm sammenfalder. De stiplede linjer ved $\pm 0,2$ ppm angiver måleusikkerheden på spektrometeret.



Figur 5. Dimethylamin og trimethylamin i kombination med CO_2 . Grafen viser den absolutte afvigelse på måleresultatet i forhold til de teoretiske værdier, C_t (1, 5, 10 ppm). Afvigelse på de enkelte måleserier er vist med 2 standardafvigelser. De stiplede linjer ved $\pm 0,2$ ppm angiver måleusikkerheden på spektrometeret.

trationer i gassen, eller fordi det er adsorberet på overfladerne i prøvetagningssystemet. Problemet med de lavere målte værdier ses ikke for dimethylamin. Det vurderes, at det under de givne forhold ikke er muligt at analysere for trimethylamin under tilstedeværelsen af høje koncentrationer af vand og/eller NH_3 indtil det tilsyneladende tab af trimethylamin er blevet klarlagt.



Figur 6. Dimethylamin og trimethylamin i kombination med NH_3 + vand. Grafen viser den absolutte afvigelse på måleresultatet i forhold til de teoretiske værdier, C_t (1, 5, 10 ppm). Afvigelse på de enkelte måleserier er vist med 2 standardafvigelser. De stiplede linjer ved $\pm 0,2$ ppm angiver måleusikkerheden på spektrometeret.

Konklusion

Resultatet af de udførte måleserier har vist, at det er muligt, vha. FTIR, at måle og adskille dimethylamin og trimethylamin i gasblanding ned til 1 ppm. Ligeledes er det muligt at måle henholdsvis dimethylamin eller trimethylamin i kombination med CO_2 . I tilfældet, hvor de to typer aminer hver især indgår i en blanding af vand og NH_3 , er det muligt at bestemme dimethylamin ned til 1 ppm. Derimod er det ikke muligt at bestemme trimethylamin i en blanding med vand og NH_3 inden for måleusikkerheden på spektrometeret, idet der formentlig sker et tab af trimethylamin ved reaktion med vand eller NH_3 i prøvetagningssystemet.

E-mail:

Frantz Bræstrup: fbr@force.dk

Referencer

1. G. Léonard, Optimal design of a CO_2 capture unit with assessment of solvent degradation, PhD thesis, Université de Liège (2013).
2. D.S.J. Jones, Handbook of Petroleum Processing, Springer, 2006, pp 417-446.
3. E. Gjernes et al. Health and environmental impact of amine based post combustion CO_2 capture, Energy Procedia 37, 735-742 (2013).
4. W.J. Dyer et al. Amines in fish muscle II, Development of Trimethylamine and Other Amines, Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 6d(5): 359-367 (1945).