

气相色谱仪镍转化炉催化剂还原条件优化

吴 坚 张 敬

陕西延长石油延安能源化工有限责任公司 陕西 延安 727500

摘 要: 镍转化炉催化剂镍粉的氧化程度直接影响着一氧化碳和二氧化碳转化为甲烷的转化率, 从而影响分析微量一氧化碳和二氧化碳的色谱仪的检测灵敏度。使催化剂处于最佳性能状态, 是保证精准分析一氧化碳和二氧化碳的关键, 也是帮助装置更好地控制工艺根本保证。催化剂镍粉使用或存放过程中, 如果受氧气影响而发生氧化反应, 则会导致金属镍催化剂氧化而降低或失去催化剂的催化性能。本文从催化剂还原角度, 深入讨论影响催化剂还原的关键因素, 并就在载气(氮气)氛围下, 探究各因素的最佳参数范围, 提高催化剂的还原性能, 使其处于最佳性能状态。

关键词: 镍转化炉; 催化剂; 还原效果

引言: 在工业生产中, 一氧化碳、二氧化碳作为一种电负性化合物, 往往会使金属基催化剂中毒, 导致催化剂反应活性降低或终止^[1], 因此物料中微量一氧化碳和二氧化碳含量的控制与分析检测至关重要。微量一氧化碳、二氧化碳含量的分析常常依托配有镍转化炉的气相色谱仪进行^[2], 即在一定温度下, 一氧化碳、二氧化碳经催化、加氢作用下反应生成甲烷和水, 通过氢火焰离子化检测器(FID)检测甲烷的响应信号后, 从而间接测定其含量的过程。但是镍转化炉催化剂镍粉在保存过程中

或分析过程中, 往往会被空气、载气或者样品中的氧气逐渐氧化为氧化镍, 从而导致镍粉的催化性能降低。如果催化性能下降严重, 则直接进行催化剂更换, 如果略微下降, 则可对其进行催化剂还原。另外, 有的新采购催化剂由于保存条件不当, 也会导致催化性能的下降, 基于此, 我们主要讨论在载气(氮气)氛围下, 新催化剂由于保存不当部分氧化后, 催化剂还原条件参数的优化。

1 反应原理

1.1 一氧化碳、二氧化碳在镍转化炉中的反应原理。



1.2 金属镍的氧化反应和氧化镍还原反应。



1.3 催化剂的还原效果以一氧化碳和二氧化碳的转化效率作为量化标准, 下面为一氧化碳和二氧化碳的转化效率计算公式。

$$\eta_{\text{CO}} = \frac{A_{\text{CO}}/C_{\text{CO}}}{A_{\text{CH}_4}/C_{\text{CH}_4}} \times 100\% \quad \eta_{\text{CO}_2} = \frac{A_{\text{CO}_2}/C_{\text{CO}_2}}{A_{\text{CH}_4}/C_{\text{CH}_4}} \times 100\%^{[3]}$$

2 实验部分

2.1 仪器设备

气相色谱仪: 日本岛津公司2010plus; 十通阀, 进样+反吹; 1mL定量环; 2根色谱柱(Hayesep Q柱: 2米, 80-100目; SC-ST柱: 1米); 氢火焰离子化检测器(FID); 镍转化炉装置(MTN); LabSolutions工作站。

2.2 试剂材料

催化剂镍: 日本岛津公司

标准样品: 大连大特气体有限公司标准气体, 一氧化碳: $10.11 \times 10^{-6} \text{mol/mol}$, 二氧化碳: $10.04 \times 10^{-6} \text{mol/mol}$, 甲烷: $9.88 \times 10^{-6} \text{mol/mol}$

氢气: 纯度大于99.999%, 使用水氧捕集阱、硫化物捕集阱进行过滤净化。

氮气: 纯度大于99.999%, 使用水氧捕集阱、有机烃类组成、硫化物捕集阱进行过滤净化。

空气: 使用水氧捕集阱、有机烃类组成捕集阱进行过滤净化

2.3 实验操作条件

气体流量或压力: 载气APC 1(氮气) 250kPa, 载气APC2(氮气) 250kPa, 检测器燃气(氢气): 40mL/min, 检测器助燃气(空气): 400mL/min, 镍转化炉辅助气(氢气): 20kPa

部件温度: 阀: 60°C, 色谱柱柱箱: 80°C, 检测器: 200°C, 镍转化炉: 350°C

色谱柱: 预分离柱: Hayesep Q柱, 分析柱: SC-ST柱

2.4 实验操作步骤

2.4.1 准确称量上次更换镍转化炉中镍粉的质量至0.01g, 等量更换。设置辅助氢气压力为30kPa、镍转化炉温度为350°C, 通未经净化的载气、净化后的辅助氢气, 还原3.0h, 还原结束。在采集方法(辅助氢气压力

20kPa, 镍转化炉温度为350℃)下, 进标气, 采集十组一氧化碳、甲烷和二氧化碳的峰面积数据。

重复2.4.1步骤, 通经净化后的载气、净化后的辅助氢气。

2.4.2 准确称量上次更换镍转化炉中催化剂镍粉的质量至0.01g, 等量更换。设置辅助氢气压力为30kPa、镍转化炉温度为350℃, 通未经净化的辅助氢气、净化后的载气, 还原3.0h, 还原结束。在采集方法下, 进标气, 采集十组峰面积数据。

重复2.4.2步骤, 通经净化后的辅助氢气、净化后的载气。

2.4.3 准确称量上次更换镍转化炉中催化剂镍粉的质量至0.01g, 等量更换。设置辅助氢气压力为30kPa、镍转化炉温度为350℃, 还原时长分别为3.0、4.0、5.0、6.0、8.0、10.0、12.0h, 还原结束。在采集方法下, 进标气, 采集十组峰面积数据。

2.4.4 准确称量上次更换镍转化炉中催化剂镍粉的质量至0.01g, 等量更换。设置辅助氢气压力为30kPa、镍转化炉温度分别为350、360、370、380、390、400、410℃, 还原时长为4.0h, 还原结束。在采集方法下, 进标气, 采集十组峰面积数据。

2.4.5 准确称量上次更换镍转化炉中催化剂镍粉的质量至0.01g, 等量更换。设置镍转化炉温度为400℃、辅助氢气压力分别为30、35、40、45、50、55kPa, 还原时长为4.0h, 还原结束。在采集方法下, 进标气, 采集十组峰面积数据。

2.4.6 准确称量上次更换镍转化炉中催化剂镍粉的质量至0.01g, 等量更换。设置镍转化炉温度为400℃、辅助氢气压力分别为50kPa, 还原时长为4.0h, 载气压力分别为250、260、270、280、290、300kPa, 还原结束。在采集方法下, 进标气, 采集十组峰面积数据。

3 结果讨论

3.1 载气纯度和辅助氢气纯度对催化剂还原效果的影响

通过试验3.4.1和3.4.2, 发现载气和辅助氢气净化前后对催化剂的还原效果影响很小, 一氧化碳和二氧化碳的转化效率差均小于0.05%。考虑主要是因为载气和辅助氢气原本纯度就较高, 且又经过了捕集阱的充分净化, 净化前后本身的差异很小, 加之, 在较短的还原时间内, 微小的差异难以叠加体现出来, 因此该项因素影响可以忽略。

3.2 催化剂还原时长对催化剂还原效果的影响, 如表1

表1 催化剂在不同还原时长下, 一氧化碳和二氧化碳的转化效率

还原温度/℃	还原辅助氢气压力/kPa	还原时长/h	一氧化碳转化效率/%	二氧化碳转化效率/%
350	30	3.0	92.15	91.23
		4.0	94.36	92.15
		5.0	94.54	91.96
		6.0	93.64	91.73
		8.0	93.15	91.57
		10.0	93.01	91.39
		12.0	93.25	91.11

通过试验2.4.3, 从表看出: 一氧化碳和二氧化碳的转化效率有了明显的变化, 且均出现了峰值, 但鉴于两者的最佳峰值略有差异, 建议选择催化剂在4.0~5.0h范围

内进行还原。

3.3 镍转化炉温度对催化剂还原效果的影响, 如表2

表2 催化剂在不同镍转化炉温度下, 一氧化碳和二氧化碳的转化效率

还原温度/℃	还原辅助氢气压力/kPa	还原时长/h	一氧化碳转化效率/%	二氧化碳转化效率/%
350	30	4.0	94.36	92.15
360			94.79	92.92
370			95.21	93.81
380			95.57	94.11
390			96.01	94.99
400			96.43	95.13
410			96.49	95.72

通过试验2.4.4, 从表看出: 一氧化碳和二氧化碳的

转化效率均随着镍转化炉温度的提升, 呈现上升趋势,

但在400~410℃期间，其上升速率明显变得平缓。综合考虑催化剂还原效果和高温对镍转化炉的损伤程度，建议选择催化剂在390~400℃范围内进行还原。

3.4 镍转化炉辅助氢气压力对催化剂还原效果的影响，如表3

表3 催化剂在不同辅助氢气压力下，一氧化碳和二氧化碳的转化效率

还原温度/℃	还原辅助氢气压力/kPa	还原时长/h	一氧化碳转化效率/%	二氧化碳转化效率/%
400	30	4.0	96.43	95.13
	35		97.25	96.49
	40		98.32	97.88
	45		98.31	98.02
	50		98.50	98.37
	55		98.19	98.34

通过试验2.4.5，从表看出：一氧化碳和二氧化碳的转化效率均随着辅助氢气压力的升高而升高，但在50kPa处出现峰值，综合考虑催化剂还原效果和氢气耗损，建议选择催化剂在45~50kPa范围内进行还原。

3.5 载气压力对催化剂还原效果的影响

通过试验2.4.6，发现载气压力对催化剂的还原效果影响很小，一氧化碳和二氧化碳的转化效率差均小于0.03%。考虑催化剂镍粉在镍转化炉中填充缝隙较小，载气充盈在其中的本身含量较小，对催化剂还原效果影响不明显，因此该项因素影响可以忽略。

结束语

目前化工企业化验室气相色谱仪配套工业用气纯度等级通常为纯或高纯度等级（即大于等于99.99%（体积分数）或99.999%（体积分数）），且部分化验室为保证最大程度减小配套工业用气对气相色谱仪的影响，往往在进入仪器前加装了烃类、水分、氧气、硫化物等专项或综合净化管，因此，在此基础上，气相色谱仪的载气和辅助氢气的纯净程度对一氧化碳和二氧化碳的转化效率影响很小，不足以表现出明显的变化。

虽然从化学反应原理方面讨论，不论基于过渡态理论（即反应必须越过一定的能垒，及“马鞍点”）还是碰撞理论（即破坏原有化学键，形成稳定化合物），催化剂还原时长、镍转化炉温度的高低以及镍转化炉辅助氢气压力均是影响化学反应过程的关键影响的因素。但在载气氮气氛围中，是否依然遵循该规律，仍然值得探讨。最终结合本实验仪器条件来看，催化剂还原时长、镍转化炉温度的高低以及镍转化炉辅助氢气压力依然是影响化学反应过程的关键影响的因素，且在本实验仪器

条件下，催化剂还原时长的变化对一氧化碳和二氧化碳的转化效率有了明显的变化，且均在一定还原时长下出现了峰值，但峰值有差异，建议选择催化剂在4.0~5.0h范围内进行还原。镍转化炉温度对催化剂还原效果的影响是一氧化碳和二氧化碳的转化效率均随着镍转化炉温度的提升，呈现上升趋势，但在400~410℃期间，其上升速率明显变得平缓，建议选择催化剂在390~400℃范围内进行还原。镍转化炉辅助氢气压力对催化剂还原效果的影响是一氧化碳和二氧化碳的转化效率均随着辅助氢气压力的升高而升高，且均在50kPa处出现峰值，综合考虑催化剂还原效果和氢气耗损，建议选择催化剂在45~50kPa范围内进行还原。

反应在载气氮气氛围中进行，那么载气氮气的压力对催化剂还原效果的影响也可能是影响催化剂还原的关键，但经过试验发现载气氮气压力对催化剂的还原效果影响很小，一氧化碳和二氧化碳的转化效率差均小于0.03%。考虑催化剂镍粉在镍转化炉中填充缝隙较小，载气充盈在其中的本身含量较小，对催化剂还原效果影响不明显，因此该项因素影响可以不予考虑。

参考文献

- [1]方玉华.一氧化碳对乙烯工业的影响[J].广东化工,2011,38(219):232-234.
- [2]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GBT3394-2009 工业用乙烯、丙烯中微量一氧化碳、二氧化碳和乙炔的测定 气相色谱法[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [3]王建让.色谱仪镍转化炉转化效率的测定[J].冶金动力,2013(12):24-26