

甲烷化氢火焰离子化检测器专用 微型转化炉的研制

林琳 张绮纯

(深圳市龙岗区环境监测站, 广东·深圳, 518172)

摘要 制作了一种目前属国内先进的微型转化炉。转化炉由大口径玻璃毛细管或金属管制成。将一定粒度的 Ni 触媒与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶混合, 形成较稳定的悬浮液, 用动态法将悬浮液涂渍在管内壁上, 形成均匀的 Ni 触媒涂层, 经过老化即可使用。当一氧化碳、二氧化碳加氢通过该管时, 在一定的转化温度下, 一氧化碳、二氧化碳会转化成甲烷被气相色谱—氢火焰离子化检测器检测。甲烷化微型转化炉转化率达到 95% 以上, 一氧化碳、二氧化碳的最小检测量为 $5\mu\text{g/g}$ 。

关键词 微型转化炉 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶 涂渍 转化率 Ni 触媒 气相色谱 氢火焰离子化检测器

1 前言

一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO_2)对空气的污染会给人体造成危害。特别是煤矿企业, 微量的 CO 会使人中毒死亡。而一般气相色谱—热导检测器对 CO、 CO_2 的检测限为 $100\mu\text{g/g}$, 无法满足微量检测的要求。甲烷化的氢火焰离子化检测器可检测 $5\sim 10\mu\text{g/g}$ 的 CO、 CO_2 。检测的基本原理是, 在高温通氢气条件下, 通过 Ni 转化炉, 使 CO、 CO_2 转化成甲烷, 再采用氢火焰离子化检测器检测。

当前国内生产的转化炉^[1]一般是和色谱仪配套销售, 转化炉和色谱仪是分体的, 且体积较大, 加之气路连接复杂、距离过长, 导致仪器的死体积过大, 色谱峰变形, 定量不准。国内厂家目前一直沿用大体积的转化炉。1982 年 Schneider 开发出针对含氧化合物的检测器, 在该检测器中设计了玻璃微型转化炉^[2], 并于 1988 年商品化^[3]。但转化炉和色谱仪是分体的, 单独的转化炉放置在色谱仪顶盖部。2003 年李辰^[3]等人用微型转化炉进行了 CO、 CO_2 转化实验。

本工作使用金属大口径毛细管, 内壁采用动态法涂渍 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶和 Ni 触媒制成的悬浮液, 制

成微型转化炉。该转化炉经济实用、寿命长、转化率高, 可直接和色谱仪联用, 也可分体使用。

2 实验部分

2.1 微型转化炉材料的选择

微型转化炉可采用不锈钢大口径毛细管、硬质玻璃大口径毛细管、大口径金属 Ni 管。采用不锈钢大口径毛细管时, 需对毛细管内壁进行纯化处理, 处理过程较为繁琐; 采用硬质玻璃大口径毛细管, 内壁同样需要处理, 同时易碎, 使用不便; 采用大口径金属 Ni 管, 只需用水清洗。为方便使用, 本工作选用惰性好的金属 Ni 管($1\text{mm od}\times 0.70\text{mm}\times 58\text{mm}$)。

2.2 金属 Ni 管的内壁处理

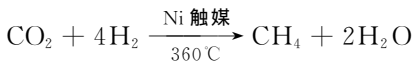
首先将购买的 Ni 金属管用大量水冲洗, 再依次用 10% 的酸和 10% 的碱冲洗, 其目的是除去金属表面的氧化物, 再用大量水冲洗, 直至 pH 值近似为中性。

2.3 转化炉的制作

将制备好的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶同研磨成一定粒度的 Ni 触媒混合, 形成一种稳定的悬浮液, 将该悬浮液用动态法压入金属 Ni 管中, 反复 2~3 次, 晾干,

在 360℃ 下老化 5h,即可使用。

化学反应原理如下:



2.4 转化炉的安装

(1) 直接连接: 将转化炉安装在 FID 基座内, 如图 1 所示。

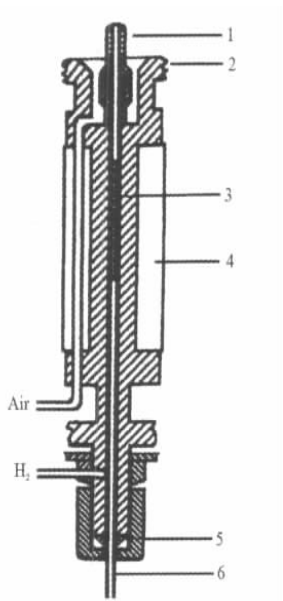


图 1 内装甲烷化微型反应器的 FID 基座

1. FID 喷嘴 2. 绝缘隔套 3. 微型镍催化剂转化炉
4. 加热器 5. 密封垫 6. 熔融石英毛细管

(2) 分体连接: 设计一个小型的色谱仪加热炉, 最高温度为 400℃。将制备好的转化炉管装入炉内, 与气路(如 H₂、载气等气路)连接。因为连接气路过长会增加仪器的死体积, 导致色谱峰变形, 同时也会增加色谱仪的成本。

2.5 CO、CO₂ 转化的色谱条件

在上世纪 70~80 年代, 用一根色谱柱分析 H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂ 七个组分是很困难的, 一般需用两根或三根柱分析, 并两次进样, 即使这样有时也难以得到最佳效果。随着科学技术的发展, 特别是新型高聚物填料的出现, 大大提高了分离效率。我们采用新型的高聚物填料装填 4m×2mm 不锈钢填充柱, 用微型转化炉(内装 Ni 触媒)在 360℃ 下加氢, 把微量 CO、CO₂ 转化为甲烷, 获得了满意的分析结果, 见色谱图 2。

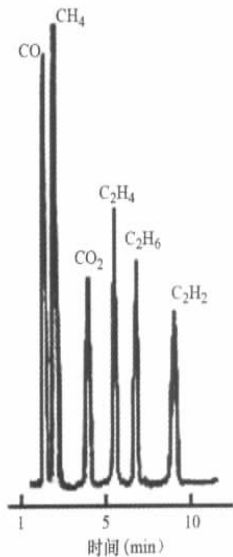


图 2 CO、CO₂ 转化为甲烷后的色谱图

SP-3420 型色谱仪
FID 检测器
不锈钢色谱柱 (4m×2mm)
填料为改性高聚物小球
转化温度 360℃ 柱温 60℃
检测器温度 150℃
汽化室温度 100℃

3 结果与讨论

3.1 转化炉内壁的涂渍层

用动态法涂渍一般不易得到均匀的涂层, 最好在金属管柱末端接一段阻尼管, 使得悬浮液能以均匀的速度通过金属管; 涂层厚度适中, 不能过厚, 也不能过薄; 涂层过厚涂渍物易脱落, 过薄则转化不完全。

3.2 转化炉温度和柱温对 CO、CO₂ 的影响

表 1 列出了不同转化温度和不同柱温下的转化结果。当转化温度在 320~330℃ 时, 转化效果不理想, 但是当转化温度在 340~360℃ 之间时, CO 的转化率趋于平稳, 而 CO₂ 则上升较快。表 1 数据表明, 柱温在 60~70℃ 之间, 转化温度在 350℃ 时转化效果最佳, 而且 CO 的转化率大于 CO₂。这是由于 CO₂ 分子相当稳定, 不易得到高的转化率; 而 CO 不稳定, 是中间产物, 故 CO₂ 的转化难于 CO。

可见转化温度在 340~350℃ 时, 可得到理想的 CO、CO₂ 转化率, 说明该转化炉的设计是合理的, 完全能够满足微量 CO、CO₂ 检测的要求。

表 1 不同转化温度 and 不同柱温下 CO 和 CO₂ 的转化率 (%)

转化温度(℃)	色谱柱温度 60℃		色谱柱温度 70℃		色谱柱温度 80℃	
	CO	CO ₂	CO	CO ₂	CO	CO ₂
320	90.1	60.8	84.6	61.1	86.5	64.8
330	93.8	73.2	91.1	67.8	91.1	69.3
340	97.5	77.0	95.7	76.0	95.7	77.0
350	100.0	95.2	99.3	95.1	98.8	95.1
360	103.5	95.3	100.2	96.3	103.0	95.8

3 结 论

研制的转化炉体积和死体积小,对 CO 和 CO₂ 的转化率高,使用方便,耐用(在使用寿命实验中,使用 10 个月,进样 4000 次左右,转化率不仅没有下降反而有升高的趋势),并可大大降低仪器成本,能较好地应用于 CO、CO₂ 的气相色谱检测中。

参考文献

1 董运宇,王国俊,俞惟乐,分析化学,1977,2:335-337

2 Schneider W,Frohne J C,Bruderreck H. J Chromatogr, 1982,245:71-76
3 Verga G R, Sironi A, Schneider W, Frohne J C. HRC&CC,1988,11:248-254
4 Wang Guojun, Li Jubai, Li Ruiyu, Ou Qingyu. Chinese Journal of Analytical Chemistry,1994,22(1):101-105
5 李辰,王国俊,李瑞玉,李菊白,色谱,2003,21:472-475

收稿日期: 2010-01-29

Fabrication of a micro converter with nickel catalyst used for methanation-flame ionization detector. Lin Lin, Zhang Yichun (*Environmental Monitoring Station of Longgang District, Shenzhen*, 518172)

A micro converter with nickel catalyst is fabricated. The converter is made of wide bore glass capillary or metal tube. The nickel catalyst is mixed with Al(OH)₃ sol, forming a relatively stable suspension. The suspension is coated on the inner wall of the tube using dynamic coating method to form a uniform nickel catalyst coating. The micro converter is ready for use after aging. When carbon monoxide or carbon dioxide plus hydrogen passes through the converter, they will be converted into methane under certain temperature, thus can be detected by gas chromatography with flame ionization detector. The methane conversion ratio is higher than 95%. The minimum detection limits of carbon monoxide and carbon dioxide are 5μg/g.