

燃烧-色谱法测定催化剂上碳含量标准物质的确定

韩忠祥 杨朝合 李 单

[中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室,青岛 266555]

摘要 利用燃烧-色谱法测定催化剂上碳含量采用外标法定量时,需要确定一种标准物作为定量的基础。在自主开发的燃烧-色谱高温定碳仪上,详细研究了草酸、碳酸钙和碱式碳酸镁3种物质的分解温度,根据3种物质的定碳常数测定了同一催化剂上的碳含量,并与化学法的测定结果进行了比较。结果表明,碳酸钙是测定催化剂上碳含量最合适的标准物质。

关键词 定碳常数 碳含量 碳酸钙

准确测定催化剂上的碳含量对于优化催化裂化装置操作、评价新型催化剂和实验室催化剂研发工作具有重要的意义。燃烧-色谱法是实验室研究过程中常用的催化剂定碳方法,该法通过气相色谱检测催化剂上焦炭燃烧生成的CO₂计算催化剂上的焦炭含量。气相色谱法^[1,2]测定催化剂上碳含量采用外标法定量,通过标准物质确定单位质量的碳对应的CO₂色谱峰面积计算碳含量,因此从理论上讲,只要能产生CO₂的物质都可以作为标准物质,但实际上标准物的选择受很多条件的限制,为此笔者对标准物质的选择进行了探讨。

1 标准物质的初步选择

外标法要求标准物的反应条件与待测催化剂上焦炭的燃烧条件相近,而且具有较好的稳定性,无毒无腐蚀。根据反应机理,纯碳(纯度极高的石墨)可作为标准物质,因为碳的燃烧同催化剂上焦炭的燃烧基本相同。但是纯碳燃烧缺少氢的燃烧过程,而且纯碳作为标准物价格太高不适宜作标准物质。有人采用草酸作为标准物质,因为草酸的高温分解与催化剂的燃烧过程很相似,比较适宜作标准物质,但草酸有毒且热分解温度太低(150℃左右)^[3]。

如果用碳酸盐类物质作为标准物质,虽然其高温反应机理同催化剂上焦炭的燃烧机理不同(碳酸盐类高温分解是吸热反应,而催化剂燃烧是放热反应),但碳酸盐稳定性较好,分解温度与催化剂上焦炭的完全燃烧温度相当,而且价廉易得。碳酸盐类中碳酸钡、碳酸铜有毒,不适宜作为标准物质;碳酸钾、碳酸钠、碳酸镁吸水性太强,对实验影响较大,也不能作为标准物质;碳酸钙极难溶于水,稳定性好,分解温度在825℃^[4],比催化剂的完全燃烧温度略低一些,但碳酸钙分解时没有产生水的过程,在机理上与催化剂的燃烧相差较大,为了弥补这一点,采用

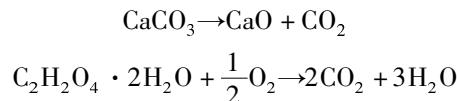
含水且稳定性好的碱式碳酸镁(分解温度约为500℃)作为标准物质的另一种候选物进行实验。

综上所述,初步选定碳酸钙、草酸和碱式碳酸镁作为标准物质的候选物,然后通过实验确定最佳的标准物质。

2 实验部分

2.1 实验原理

碳酸钙、草酸和碱式碳酸镁在富氧环境下发生如下反应:



采用标准物的目的是确定单位质量的碳对应的CO₂色谱峰面积,即定碳常数,根据定碳常数来确定催化剂的含碳量。定碳常数按下式计算:

$$b = \frac{A_s}{Km_s} \quad (1)$$

式中:b——定碳常数;

K——标准物含碳量(质量分数),%;

m_s——标准物的质量,mg;

A_s——标准物质分解产生的CO₂的峰面积。

根据定碳常数,按式(2)计算催化剂上的碳含量:

$$c = \frac{A_i}{bm_i} \times 100 \quad (2)$$

式中:c——催化剂含碳量(质量分数),%;

m_i——催化剂质量,mg;

A_i——催化剂上碳燃烧产生的峰面积。

2.2 实验仪器与试剂

实验采用中国石油大学自行研制的高温定碳

仪。该仪器配有滕海分析仪器厂生产的GC-2000气相色谱仪[采用热导检测器(TCD)]和杭州英谱色谱工作站。在实验过程中仪器的参数固定不变^[5],如表1所示。

表1 高温定碳仪工作参数

项目	量值
热导检测器温度/℃	50
柱箱温度/℃	40
烧焦温度/℃	970
载气流速/mL·min ⁻¹	100
桥流/mA	100

实验过程中所采用的碳酸钙、草酸和碱式碳酸镁等均为分析纯试剂。

3 结果与讨论

3.1 3种候选标准物质分解温度的比较

理论上草酸的分解温度为150℃,碱式碳酸镁的分解温度为500℃,碳酸钙分解温度为825℃,因此在催化剂上焦炭完全燃烧的温度下,这3种物质可以完全分解。

碳酸钙的分解温度比较高,首先利用装置测定它的实际分解温度。实验过程中,通过测定不同温度下待定标准物的定碳常数,根据定碳常数-温度曲线确定待定标准物质的完全分解温度。碳酸钙的定碳常数与分解温度的关系如图1所示。

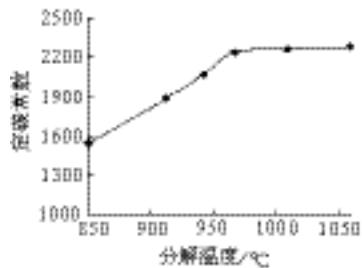


图1 碳酸钙定碳常数与分解温度的关系

从图1可以看出,碳酸钙完全分解温度大约在960℃,催化剂上的焦炭完全燃烧温度在970℃,因此在此温度下碳酸钙可以完全分解。

不同温度下测得的草酸、碱式碳酸镁和碳酸钙的定碳常数如表2所示。

表2 草酸、碱式碳酸镁和碳酸钙不同分解温度下的定碳常数

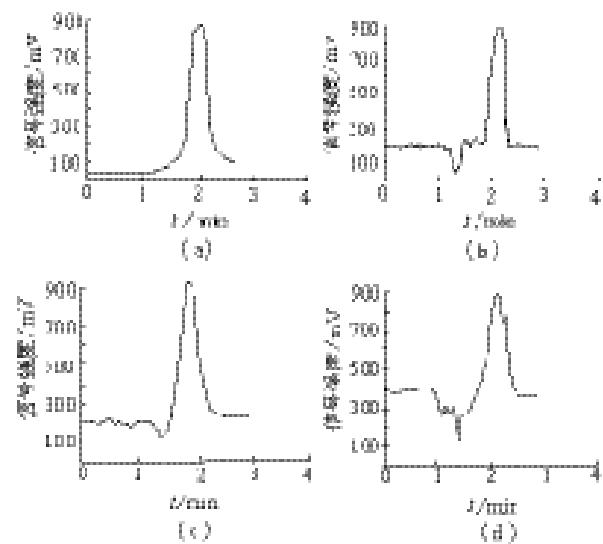
测定次数	草酸		碱式碳酸镁		碳酸钙	
	768℃	967℃	795℃	967℃	849℃	967℃
1	894.6	875.1	1843.2	2531.3	1528.6	2310.8
2	901.2	905.2	1795.7	2292.5	1498.8	2240.1
3	945.3	894.6	1801.9	2401.0	1601.3	2195.7
4	942.6	890.2	1800.0	-	-	2192.5
平均值	920.9	891.3	1810.2	2408.3	1542.9	2234.8

从表2可以看出,草酸在780、970℃左右的定

碳常数基本相同,即草酸在780℃已完全分解,因此在催化剂的完全燃烧温度(>970℃)下,草酸可以完全分解;碱式碳酸镁和碳酸钙的实验数据类似,在催化剂的完全燃烧温度下,碱式碳酸镁同样可以完全分解。

3.2 3种标准物质的峰形比较

从碳酸钙、草酸和碱式碳酸镁的分解温度来看,三者都可以在催化剂最佳的烧焦温度下完全分解,因此无法从分解温度筛选最终的标准物质。由于燃烧-色谱法测定催化剂上焦炭含量采用色谱作为检测手段,因此待定标准物质在色谱图上的峰形是否合理直接影响到测量结果的准确性。催化剂上焦炭燃烧以及3种待定标准物分解产生的CO₂在色谱图中的峰形如图2所示。



a—待生催化剂; b—草酸; c—碳酸钙; d—碱式碳酸镁

图2 催化剂及候选标准物质分解产生的CO₂的色谱图

从图2中可以看出,催化剂峰为尖细形,且只有一个峰。草酸和碳酸钙的峰形最接近于催化剂峰,但由于草酸的分解温度很低,其出峰速度很快,且在最大峰之前有很多面积很小的峰,说明草酸有提前分解的;碳酸钙由于分解温度比较高,其出峰时间比较长,只有一个峰,峰形对称,形状与催化剂的峰形相似;碱式碳酸镁的峰形最差,不仅在主峰前面有面积小的峰,而且所有的测量数据中大多数都是重峰,进行数据后处理时,误差较大。

综上所述,从峰型考虑,草酸和碳酸钙作为标准物质是可行的,而碱式碳酸镁不适合。

3.3 定碳常数和催化剂碳含量测定值的比较

在相同的实验条件下测量3种标准物质的定碳常数,并依据各自的定碳常数测量催化剂的含碳量,

然后与化学法^[6]测得的催化剂上含碳量进行比较。不同质量的待定标准物质的 CO₂峰面积与质量的关系如图 3 所示。从图 3 可以看出,碳酸钙的实验数据的线性关系较好,相关系数为 0.9999;草酸和碱式碳酸镁的实验数据的波动性比较大,线性关系较差。

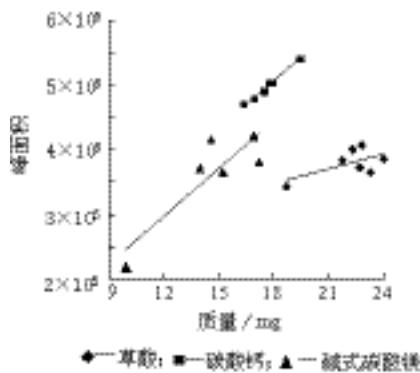


图 3 标准物质质量与峰面积的关系

通过化学方法,采用双指示剂法测定一种催化剂碳含量为 0.332%,然后以 3 种候选物作为标准物质,采用相同的色谱条件,分别测定同一种催化剂上的含碳量,测定结果见表 3。

表 3 以 3 种物质作为标准物质时同一催化剂碳含量测定值

待定标准物质	定碳常数	催化剂质量/mg	含碳量/%	平均含碳量/%
草酸	891.28	237.9 128.1 153.1	0.880 0.880 0.846	0.869
碳酸钙	2234.85	154.0 165.5 176.2	0.343 0.334 0.335	0.337
碱式碳酸镁	2346.72	236.5 133.5 154.8	0.325 0.333 0.326	0.328

从表 3 中可以看出,草酸测出的催化剂碳含量

比采用双指示剂法测出的数值明显偏大,碱式碳酸镁测出的碳含量最小,碳酸钙测出的数值与化学法较接近。草酸得到的碳含量偏大主要是由于草酸的分解温度太低,在升温过程中发生部分分解,表现在色谱图上是一些面积很小的峰,从而导致定碳常数偏小,得到的碳含量偏大;碱式碳酸镁测出的碳含量偏小,主要原因是碱式碳酸镁的峰大多数是重叠峰,在色谱工作站自行进行积分操作时重叠峰会导致积分面积的叠加,从而得到的定碳常数偏大,测出的催化剂碳含量偏小。

综合上述分析,碳酸钙是测定催化剂碳含量比较理想的标准物质。

4 结语

燃烧-色谱法测定催化剂上的碳含量采用的是外标法,外标法必须确定一种标准物。从候选标准物质的峰形、催化剂含碳量测定值、定碳常数平行性及各种物质的理化性质等各方面考虑,碳酸钙是测定催化剂碳含量的比较理想的标准物质。

参 考 文 献

- [1] 林桂芝. 气相色谱法测定二氧化碳的研究及其应用[J]. 西北铀矿地质, 2003(2): 47-50.
- [2] 叶信火. 反应-气相色谱法测定微量一氧化碳和二氧化碳气体的研究[J]. 广东有色金属学报, 1994(2): 153-155.
- [3] 王箴. 化工词典[M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] 陈冠荣. 化工百科全书(第 11 卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [5] 韩忠祥. 色谱法测定催化剂中碳含量操作条件研究[J]. 化学分析计量, 2010, 19(5): 49-51.
- [6] 武汉大学. 分析化学[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2000(3): 74-75.

DETERMINATION OF STANDARD MATERIAL FOR MEASURING CARBON CONTENT OF CATALYST BY BURNING - CHROMATOGRAPHY

Han Zhongxiang, Yang Chaohe, Li Dan

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

ABSTRACT It is need standard material to determine carbon content of catalyst by burning - chromatography with external standard calibration. The decomposition temperature of oxalic acid, calcium carbonate and basic magnesium carbonate were studied with high temperature carbometer based on burning - chromatography. Carbon content of one catalyst was measured according to different carbon - determination constants and the result was compared with that measured by chemical method. It showed that calcium carbonate was the most suitable standard material for measuring carbon content of catalyst by burning - chromatography.

KEYWORDS carbon - determination constant, carbon content, calcium carbonate

环境基准与风险评估国家重点实验室揭牌

不久前,环境基准与风险评估国家重点实验室揭牌仪式在中国环境科学研究院举行。该实验室是环保系统筹建的第一个国家重点实验室,重点开展环境质量特征与分区、环

境基准和环境风险评估研究三方面的基础与应用基础研究,为我国环境质量标准制订修订、保护生态环境与人体健康的重大决策及环境风险管理提供科技支撑。(李)