

1, 4-丁炔二醇 (BYD) 用铜铋催化剂分析方法研究

李丽君

中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司 宁夏 银川 751000

摘要: 本文研究讨论了1, 4-丁炔二醇合成催化剂以及废催化剂的分析方法, 通过催化剂主要元素类别及参考催化剂厂家提供技术说明书, 查阅通用元素分析方法, 创建了铜铋催化剂化学分析和原子吸收方法, 并通过方法数据结果比对, 加标回收验证, 结果表明创建铜铋催化剂方法可以分析新采购催化剂以及废催化剂的分析。

关键词: 丁炔二醇合成催化剂; 化学分析; 原子吸收; 分析方法

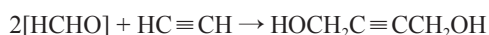
引言: 丁炔二醇合成催化剂是一种碱式碳酸铜类型的催化剂, 适用于以甲醛和乙炔为原料生产1, 4-丁炔二醇的合成反应。具有活性好、转化率高、稳定性好、选择性高、过滤性好、寿命长等特点。

组成: 主要由铜、铋等的碱式碳酸盐所组成, 其中铜: 52~57%; 铋: 2.5~3.0%。

外观: 绿色粉末, 流动性好; 堆密度: 2.0 ± 0.1 kg/L; 粒度分布 ($\leq 7\mu\text{m}$): $\leq 1.5\%$ 。

1 合成 1, 4-丁炔二醇基本反应

在催化剂作用下, 甲醛与乙炔反应生成1, 4-丁炔二醇, 主要反应方程式如下:



合成1, 4-丁炔二醇反应过程中, 通常伴随有副反应发生, 副产物主要有甲醇、甲酸、乙炔高聚物等, 副产物含量主要取决于催化剂选择性、催化剂使用周期、工艺操作条件等。

1.1 催化剂使用特性及要求

催化剂使用前须先经过激活后才具有合成1, 4-丁炔二醇的活性, 合适的激活是获得高活性催化剂的关键。

激活好的催化剂暴露在空气中会迅速燃烧, 因此, 在使用或停车检修时防止空气漏入, 催化剂卸载前后要使催化剂保持在液体当中。

合成气中的硫、氯等都能使催化剂中毒, 导致催化剂丧失活性、缩短寿命、降低选择性。因此, 要求合成新鲜气乙炔和甲醛中杂质应按要脱除后才能进入合成1, 4-丁炔二醇系统。

1.2 催化剂使用工艺条件:

正常使用温度: 75-95℃;

最佳使用温度: 在满足工艺条件下尽量保持低的反

应温度;

反应空速: 55%甲醛进料量不大于1.0T/T.Cat;

pH范围: 5.0-7.0, 最佳范围5.8-6.2。

1.3 废催化剂: 废丁炔二醇合成催化剂主要含有铜、铋、水、丁炔二醇、甲醛、聚合物等组成; 外观及形状: 前体为绿色粉末, 无气味, 易吸潮而不潮解。活化及使用后为黑褐色, 干燥时易自燃。

2 研究内容:

中国石化长城能源(宁夏)有限公司BDO运行部工艺包方法为美国英威达技术, 工艺包分析方法中无铜铋催化剂分析方法, 因此查找通用分析方法并做数据对比实验从而建立进厂原料铜铋催化剂分析方法以及废催化剂分析方法, 并对方法的准确性进行验证。

3 实验部分

3.1 催化剂化学成份分析方法(化学滴定法)

3.1.1 分析用试样的制备

将催化剂试样混合均匀, 用四分法取约40克, 样品置于烘箱中, 在100℃条件下烘2小时, 取出样品置于称量瓶中, 放入干燥器中备用^[1]。

3.1.2 试样溶液的制备

方法提要: 试样用硝酸溶解, 经过滤去酸不溶物, 滤液稀释到一定备用。

需用试剂: 45%硝酸

需用仪器: 实验室常规仪器。

3.1.3 操作步骤:

准确称取试样10克置于250ml烧杯中, 用水润湿, 加45%的硝酸溶解, 盖上表面皿, 加热使试样完全溶解。冷却后用水冲洗表面皿及烧杯壁, 用中速滤纸过滤, 滤液及洗涤液移入250ml容量瓶中, 冷却至室温后, 溶液的pH调节到0.8-1.0, 用水稀释至刻度, 摇匀。

含量的测定

3.1.4 铋含量的测定

取硝酸铜铋试样10ml,用硝酸将pH调为1左右,加入10ml硝酸0.1mol/L,加四滴二甲酚橙指示剂0.2%,用0.02mol/L EDTA滴定到亮绿色。

硝酸铋浓度(g/L): 公式 $W = (V \times C \times 395) / 10$

式中: V—消耗EDTA的体积mL

C—EDTA的浓度mol/L

395—Bi分子量

10—样液体积mL。

催化剂上Bi的百分含量为 $w(\text{Bi})\% = W \times 0.25 \times 209 / (395 \times 10) \times 100$

3.1.5 铜含量的测定

取铜铋混合液1mL,加水稀释至(15-20)mL,滴加氨水溶液(1+1)至微浑,加15mL氨-氯化铵缓冲溶液(pH=9.2),加5滴PAN指示液(0.2%),加5mL无水乙醇,用EDTA(0.05mol/L)标准滴定溶液滴定至溶液变亮绿色为终点,EDTA标准滴定溶液体积为 V_1 。

铜铋混合液中硝酸铜浓度(X, g/L)按下式计算:

$$X = \frac{c \times V_1 \times 0.18755}{V} \times 1000$$

式中: c—EDTA标准滴定溶液的实际浓度, mol/L。

V_1 —EDTA标准滴定溶液的体积, mL。

V—样液的体积, mL。

0.18755—与1.00mL EDTA标准溶液【c(EDTA)=1.000mol/L】相当的以克表示的硝酸铜的质量。

催化剂上Cu的百分含量为 $w(\text{Cu})\% = X \times 0.25 \times 64 / (188 \times 10) \times 100$

3.2 原子吸收分光光度法:

依据通用金属离子原子吸收方法建立中国石化宁夏能化铜铋催3.2.1化剂分析方法

标准曲线的建立:依据《水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法(GB 7475-87)》分析方法以及原子吸收分析手册建立铜和铋标准曲线^[2]。

适用范围:测定浓度范围与仪器的特性有关,表1列出一般仪器的测定范围。

表1 (铜,铋浓度参考范围)

元素	浓度范围, mg/L
铜	0.05-5
铋	0.05-5

原理

将样品或消解处理过的样品直接吸入火焰,在火焰中形成的原子对特征电磁辐射产生吸收,将测得的样品吸光度和标准溶液的吸光度进行比较,确定样品中被测元素的浓度。

试剂:除非另有说明,分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水。

硝酸(HNO₃): $\rho = 1.42\text{g/ml}$,优级纯

燃料:乙炔,用钢瓶气或由乙炔发生器供给,纯度不低于99.9%。

氧化剂:空气,一般由气体压缩机供给,进入燃烧器以前应经过适当过滤,以除去其中的水、油和其他杂质。

1+1硝酸溶液; 1+499硝酸溶液

铜标准物质溶液:1000 $\mu\text{g/ml}$;铋标准物质溶液:1000 $\mu\text{g/ml}$ 。

母液:将标准物质溶液(4.2.1.3.5)稀释至浓度为100 $\mu\text{g/ml}$ 。

仪器

一般实验室仪器和:原子吸收分光光度计及相应的辅助设备,配有乙炔-空气燃烧器;光源选用空心阴极灯或无极放电灯。仪器操作参数可参照厂家的说明进行选择。注:实验用的玻璃或塑料器皿用洗涤剂洗净后,在硝酸溶液中浸泡,使用前用水冲洗干净。

标准曲线

参照表2,在100ml容量瓶中,用1+499硝酸溶液稀释标准物质溶液(3.2.1.3.6),配制至少4个工作标准溶液,其浓度范围应包括被测样品稀释后被测元素的浓度。

表2 (溶液浓度参考范围)

母液加入体积ml	0	1	2	3	4	5
工作标准溶液浓度 $\mu\text{g/ml}$	0	1	2	3	4	5
铜	0	1	2	3	4	5
铋	0	1	2	3	4	5

注:定容体积为100ml

选择波长和调节火焰,按表3。

表3 (火焰波长及类型)

元素	特征谱线波长, nm	火焰类型
铜	324.7	乙炔-空气,氧化性
铋	223.1	乙炔-空气,氧化性

用测得的吸光度与相对应的浓度绘制标准曲线。

注:①装有内部存储器的仪器,输入1-3个工作标准。存入一条校准曲线,测定样品可直接读出浓度。

②在测定过程中,要定期地复测空白和工作标准溶液,以检查基线的稳定性和灵敏度是否发生变化。

验证试验:验证实验是为了检验是否存在基本干扰或背景吸收。一般通过加标回收率判断基体干扰度,通过测定特征谱线附件1nm内的一条非特征吸收谱线处的吸收可判断背景吸收的大小,根据表4选择与特征谱线对应的非特征吸收谱线。

表4

元素	特征谱线, nm	非特征吸收谱线, nm
铜	324.7	324(铅)
铋	223.1	214(氧)

去干扰试验: 根据验证试验(3.2.1.5.3)的结果, 如果存在基本干扰, 用标准加入法测定并计算结果。如果存在背景吸收, 用自动背景校正装置或邻近非特征吸收谱线法进行校正, 后一种方法是从特征谱线处测的吸收值中扣除邻近非特征吸收谱线处的吸收值, 得到被测元素原子的真正吸收。此外, 也可使用样品稀释法降低或排除产生基本干扰或背景吸收的组分^[1]。

原料铜铋催化剂样品方法及操作步骤:

试样的制备

将催化剂试样混合均匀, 用四分法取约10克, 样品置于烘箱中, 在100℃条件下烘2小时, 取出样品置于称量瓶中, 放入干燥器中备用。

试样溶液的制备

方法提要: 试样用硝酸溶解, 经过滤去酸不溶物, 滤液稀释到一定备用。

需用试剂: 45%硝酸

需用仪器: 实验室常规仪器。

操作步骤:

准确称取试样1克置于250ml烧杯中, 用水润湿, 加45%的硝酸溶解, 盖上表面皿, 加热使试样完全溶解。冷却后用水冲洗表面皿及烧杯壁, 用中速滤纸过滤, 滤液及洗涤液移入1000ml容量瓶中, 冷却至室温后, 溶液的pH调节到0.8-1.0, 用水稀释至刻度, 摇匀, 为溶液A。再吸取10ml溶液A于1000容量瓶中, 摇匀。同时做空白试验。用原子吸收测定其铜和铋的浓度, 单位为mg/L。

$$\text{铜}\% = \frac{\text{测得浓度} \times 1000}{m} \times \frac{1000}{10} \div 10000$$

报告结果时保留小数点后2位。

废铜铋催化剂样品方法及操作步骤:

试样溶液的制备

方法提要: 试样用硝酸溶解, 经过滤去酸不溶物, 滤液稀释到一定备用。

需用试剂: 浓硝酸

需用仪器: 实验室常规仪器。

操作步骤:

准确称取试样1克置于250ml烧杯中, 加50ml硝酸溶

解, 盖上表面皿, 加热使硝酸完全挥发至干。冷却后用水冲洗表面皿及烧杯壁, 用中速滤纸过滤, 滤液及洗涤液移入1000ml容量瓶中, 冷却至室温后, 溶液的pH调节到0.8-1.0, 用水稀释至刻度, 摇匀(可根据含量高低稀释)。同时做空白试验。用原子吸收测定其铜和铋的浓度, 单位为mg/L。

$$\text{铜}\% = \frac{\text{测得浓度} \times 1000}{m} \div 10000$$

4 数据对比结果

通过实验丁炔二醇合成催化剂化学分析与原子吸收分析方法对比数据结果表明化学分析法相对稳定性和重现性较好, 但是结果误差均在误差范围之内, 因此进厂原料催化剂优先选用化学分析方法。可用原吸分析方法做验证对比试验。

废催化剂(黑褐色固体)化学分析与原子吸收分析方法对比数据比较得出结论原子吸收法相对稳定性和重现性好。且低含量废催化剂可用原子吸收法测得数据相对准确率高。

5 加标回收率

分别测5组数据, 进平行样3次, 做回收率实验。结果表明样品的精密度RSD在偏差范围之内, 平均回收率99.3~104.7%, 精密度和准确度都很好。

结论: 通过试验结果表明, 1, 4丁炔二醇合成催化剂(铜铋催化剂)化学分析方法和原子吸收方法均可以分析铜铋催化剂中铜和铋的含量。化学分析法相对稳定性和重现性较好, 相对标准偏差较低。但是结果误差均在误差范围之内, 因此进厂原料催化剂优先选用化学分析方法。可用原吸分析方法做验证对比试验。并在实验室建立此两种分析方法。低含量的废催化剂(固体, 含量在5%以上)化学分析方法和原子吸收法都可以采用, (固体, 含量在5%以下或低含量液态催化剂)可采用原子吸收分光光度法进行测定更为准确。

参考文献

- [1]袁存光、祝优珍、田晶、唐意红.现代仪器分析[M].中国农业出版社, 2010, (06): 90-96.
- [2]GB 7475-87, 水质铜、锌、铅、镉的测定原子吸收分光光度法[S].北京: 国家环境保护局规划标准处出版, 1987
- [3]黄曼.铅铋混合溶液中铅、铋含量的连续测定[J].化学工程与装备, 2010, (8): 184-185.