

负载型 Wacker 催化剂的预处理及 Pd 和 Cu 含量的测定

方奕文^{1, 2}, 董新法¹, 薛亮², 王文进², 林维明¹

1. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510641

2. 汕头大学化学系, 广东 汕头 515063

摘要 用两种不同的方法对负载型 Wacker 催化剂进行预处理, 并用 ICP-AES 法测定 Pd 和 Cu 的含量。实验表明, 用烧灰-酸溶法预处理效果最好, 方法中 Pd 和 Cu 的检出限分别为 3.127 和 2.548 ng·mL⁻¹, 加标回收率分别为 96.26% 和 94.82%, 11 次测定的 RSD ($n=11$) 分别小于 1.237% 和 1.354%。方法操作方便, 分析速度快, 结果准确。利用该法测定 Wacker 催化剂焙烧前、焙烧后和反应后 Pd 和 Cu 的含量, 并与计算值比较, 百分比分别大于 96.4% 和 96.6%, 可以认为, 催化剂制备和反应过程中, 活性组分没有流失。

关键词 Wacker 催化剂; 铜; 钯; 电感耦合等离子原子发射光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)10-1912-03

引言

负载型 Wacker (PdCl₂-CuCl₂) 催化剂在低碳烯烃选择性氧化制醛和酮^[1,2], 甲醇氧化羰基化制碳酸二甲酯^[3] 等催化反应中已得到了广泛的应用。Pd 和 Cu 在活性炭上的负载量, 影响着催化剂的催化反应性能^[4]。测定催化剂制备和反应过程中 Pd 和 Cu 含量的变化情况, 对于确定最佳负载量以及了解催化剂的失活机理, 具有一定的指导意义。

Pd 和 Cu 含量的测定, 常用的方法有显色法^[5]、光度法^[6]、ICP-MS 法^[7]、ICP-AES 法^[8] 等。本文利用 ICP-AES 法测定 Wacker 催化剂焙烧前、焙烧后和反应后 Pd 和 Cu 的含量, 用以考察不同阶段活性组分的负载情况, 得到了良好的效果。

1 实验部分

1.1 试剂

CuCl₂, 分析纯(中国医药上海化学试剂公司); PdCl₂, 分析纯(中国医药上海化学试剂公司); 氢氟酸, 分析纯(国药集团化学试剂有限公司); 盐酸, 分析纯(广州市东方红化工厂)。

1.2 催化剂的制备

酸碱处理后的活性碳经磨粉, 80 目过筛后, 浸渍于精确定量的氯化钯和氯化铜混合溶液中 12 h, 后经 2 h 真空烘干, N₂ 气氛中 500 °C 焙烧 4 h 而制得。

1.3 仪器及分析条件

ICPS 1000IV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(日本岛津公司)。仪器工作条件: 工作频率 27.12 MHz、入射功率 1.2 kW、载气流量 1.0 L·min⁻¹、观测高度 15 mm、积分时间 5 s。

马弗炉(NEY 2-525), 超声仪(BRANSON 3510)。

1.4 标准溶液的配制

取购置的 Pd 和 Cu 标准溶液按逐级稀释的方法配制标准溶液系列, 浓度分别为 15, 9, 6, 3 和 0 μg·mL⁻¹。

1.5 样品预处理

烧灰-酸溶法: 准确称取 0.100 0~0.200 0 g Wacker 催化剂, 移入 50 mL 坩埚中, 置于马弗炉中 500 °C 焙烧 1 h, 取出冷却后, 加入 2 mL 盐酸和 3 mL 去离子水, 搅拌均匀后, 于电热板上微火加热 10 min, 取出冷却后, 定容于 100 mL 的容量瓶中。同法作试剂空白。

酸溶-超声法: 准确称取 0.100 0~0.200 0 g Wacker 催化剂, 移入 50 mL 烧杯中, 加入 2 mL 盐酸和 3 mL 去离子水, 搅拌均匀后, 于电热板上微火加热 30 min, 取出冷却后, 置于超声波中超声 1 h, 过滤后定容于 100 mL 的容量瓶中。同法作试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

由仪器配套的光谱专家系统数据可知, Cu 和 Pd 的测定各有 10 条谱线可供选择, 波长为 Pd 340.460 和 Cu 327.397

收稿日期: 2005-07-13, 修订日期: 2005-11-29

基金项目: 国家自然科学基金(20143004)资助项目

作者简介: 方奕文, 1968 年生, 汕头大学化学系副教授, 在读博士生

nm 的谱线灵敏度最高, Pd 和 Cu 彼此之间不产生干扰。可能对 Pd 的测定产生干扰的元素有 Ce, V, In, La, Th, Tb, Re, Fe, Nd, Sm 和 Ne; 可能对 Cu 的测定产生干扰的元素有 Th, Nb, Ce, Co, Ca, Mo, Sb, In 和 Ti。半定量分析样品中这些元素的含量, 存在元素 Ca 和 Fe 不足以对测定产生干扰, 未见其他干扰元素的存在, 故本实验分别选用 340 460 和 327. 397 nm 作为 Pd 和 Cu 的分析谱线。

2.2 预处理方法的选择

采用酸溶-超声法处理样品后, 按照设定的程序进行分析, 结果显示, 只有痕量的钼被检测到, 尽管铜的检测量较大, 但与实际的浸渍量还有一定的距离, 这可能是由于采用该法难于将进入孔道的 Pd 和 Cu 溶出。改用烧灰-酸溶法处理样品, 检出量明显提高, 回收率试验表明, 烧灰-酸溶法符合检测要求, 故本实验选用该法进行样品的预处理。

2.3 工作曲线的绘制

按照设定的分析程序, 测定标准溶液, 以发射强度(I)对浓度(c)作工作曲线, 结果如图 1 所示。

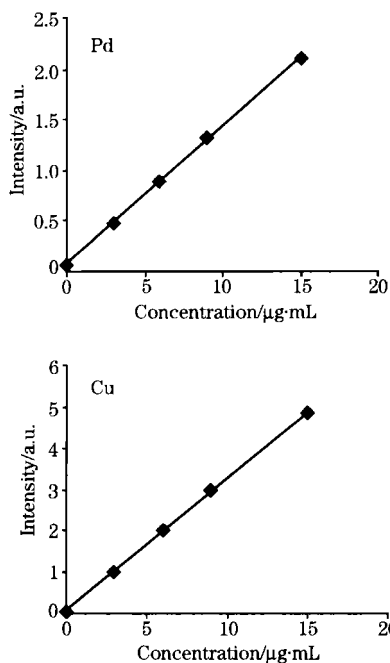


Fig 1 Work curve

2.4 检出限和方法精密度试验

按照设定的分析程序, 测定空白溶液中 Pd 和 Cu 的含量, 11 次测量的标准偏差分别为 0.000 424 和 0.000 813, 按参考文献^[9] 计算检出限, 分别为 3.127 和 2.548 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

测定 3 个试样溶液中 Pd 和 Cu 的含量, 测定结果和相对

标准偏差如表 1 所示。

Table 1 Analytical results of sample and precision test ($n=11$)

样品编号	待测元素	含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	RSD/%
1	Pd	4.144	0.926
	Cu	7.793	1.354
2	Pd	3.598	1.237
	Cu	6.697	0.698
3	Pd	3.380	1.044
	Cu	6.297	0.678

2.5 方法的准确度

在预处理之前, 将一定量的 Pd 和 Cu (加入量为: $5\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 添加到编号为 3 的样品中, 浸渍 12 h 后, 按既定的方法对其进行预处理, 分析样品溶液中 Pd 和 Cu 的含量, 扣除原含量后结果为: 4.813 和 4.741 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 计算回收率, 分别为 96.26% 和 94.82%。

2.6 不同阶段 Wacker 催化剂中 Pd 和 Cu 含量测定

对焙烧前、焙烧后和反应后的 Wacker 催化剂进行预处理, 按以上方法测量 Pd 和 Cu 的含量, 并与计算值进行比较, 结果如表 2 所示。

Table 2 Analytical results of catalyst samples

样品	计算值 $W_1/\%$		测量值 $W_2/\%$		$W_2/W_1/\%$	
	Cu	Pd	Cu	Pd	Cu	Pd
焙烧前	1.0	0.5	0.973	0.492	97.3	98.4
焙烧后	1.0	0.5	0.966	0.489	96.6	97.8
反应后	1.0	0.5	0.974	0.482	97.4	96.4

从表 2 可以看出, Wacker 催化剂在制备过程中, 活性组分 Pd 和 Cu 的负载量和检测量虽有一定的差值, 但仍在误差范围之内, 表明在制备和反应过程中, 活性组分基本没有流失。

3 结论

(1) 采用 ICP-AES 法测定 Wacker 催化剂上活性组分 Pd 和 Cu 的含量, 方法的检出限分别为: 3.127 和 2.548 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 加标回收率分别为: 96.26% 和 94.82%, 11 次测定的 RSD ($n=11$) 分别小于 1.237% 和 1.354%。

(2) 活性组分 Pd 和 Cu 的测定值虽比计算值有所减少, 但仍在误差范围之内, 基本上可以认为, Wacker 催化剂在制备和反应过程中没有流失。

参 考 文 献

- [1] Stobbe Kreemers A W, Makkee M, Schoten J J, et al. Appl. Catal. A, 1997, 156: 219.
- [2] Espeel P H, Peuter G D, Tielens M C, et al. J. Phys. Chem., 1994, 98: 11588.
- [3] WANG Shaor cheng, CAO Yong, YANG Ping, et al(王少成, 曹 勇, 杨 平, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2002, 23(12): 2363.
- [4] WANG Yan ji, ZHAO Xin qiang, YUAN Baoguo, et al(王延吉, 赵新强, 苑保国, 等). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃烧化学学报), 1997, 25(4): 323.
- [5] MA Dong lan, HOU Feng lian, CUI Feng ling, et al(马东兰, 侯风莲, 崔凤灵, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(5): 755.
- [6] LIU Ger qi, CHENG Yong qing, ZHANG Guang(刘根起, 程永清, 张 光). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 1021.
- [7] HUANG Zhen yu, ZHANG Qin, HU Ke, et al(黄珍玉, 张 勤, 胡 克, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 962.
- [8] SUN Zhong-hua, ZHU Kun, MAO Ying, et al(孙中华, 诸 ?, 毛 英, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 233.
- [9] FANG Yi wen, JIA Li, YU Lin, et al(方奕文, 贾 丽, 余 林, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 73.

Pretreatment of Supported Wacker Catalysts and the Determination of Palladium and Copper

FANG Yi wen^{1, 2}, DONG Xin fa¹, XUE Liang², WANG Weir jin², LIN Weir ming¹

1. School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

2. Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, China

Abstract The supported Wacker catalysts were pretreated with two different methods. Then copper and palladium were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES). The results showed that the best pretreatment method is burning acid dissolving. With this method, the detection limits of Pd and Cu were 3.127 and 2.548 ng · mL⁻¹, the recoveries of standard addition of Pd and Cu were 96.26% and 94.82%, and the relative standard deviations($n=11$) of Pd and Cu were less than 1.237% and 1.354%, respectively. The method is efficient, accurate, and easy to operate. Pd and Cu in supported Wacker catalysts, which were sampled before calcination, after calcination and after reaction, were determined by this method, and the contents were compared with calculated values. The percentages were larger than 96.4% and 96.6% respectively. It is considered that the active components did not decrease in preparation and reaction.

Keywords Wacker catalyst; Copper; Palladium; Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

(Received Jul. 13, 2005; accepted Nov. 29, 2005)