

自动电位滴定法测定Raney镍催化剂活化中的碱度

叶乃义

(福建湄洲湾氯碱工业有限公司,福建 泉州 362800)

摘 要 :本文研究采用电位滴定法测定Raney镍催化剂在活化过程中脱洗液中NaOH含量,能够满足Raney镍催化剂活化时的检测需求,具有实际的工作应用价值。

关键词 :自动电位滴定;Raney催化剂;活化;NaOH

中图分类号:O657. 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2011)05-0047-05

The measurement of alkalinity in the Raney nickel catalyst activation by Automatic potentiometric titration

Ye Nai-Yi

(Fujian Meizhouwan Chlor-Alkali Industry Co. Ltd, Quanzhou, Fujian 362800, China)

Abstract : This research studies the method of potentiometric titration to determinate the concentration of NaOH in the lotion off in the activativity process of Raney nickel catalyst. It can meet the testing demand of Raney nickel catalyst to activation and possesses its application values in the actual work.

Keywords : automatic electric potential titration; Raney nickel catalysts; activation; NaOH

0 前言

BDO是一种重要的有机化工原料,可生产四氢呋喃、 γ -丁内酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯^[1],此外BDO还可用于生产增塑剂和固化剂等产品。福建湄洲湾氯碱工业有限公司从美国英威达公司引进了一套产量为3万吨/年的改良 Reppe 法 BDO 生产技术,在合成工艺中,采用精制 1,4-丁炔二醇(BYD)通过装有 Raney 催化剂固定床层,与氢加成反应生成粗 1,4-丁二醇(BDO)。Raney 催化剂的活性直接决定了加成反应的速率和 BDO 产品质量。

Raney 镍催化剂是将铝镍等合金中的部分铝用碱溶解掉,氢氧化钠和催化剂合金中的 Al 反应生成偏铝酸钠,偏铝酸钠溶解在过量碱液中,镍就会形成多孔的不溶解的金属镍骨架,活化处理过的催化剂用脱盐水加以水洗,除去偏铝酸钠^[2]。余下镍的骨架,铝被溶解掉后,使合金中原来铝所占的位置

形成空隙,从而扩大了镍的比表面积,增强了镍对氢的吸附作用,使得 Raney 镍具有一定的催化活性^[3]。Raney 催化剂在不同活化条件下制得的骨架催化剂的活性差别较大。碱液浓度与碱的用量对催化剂的活化效果有重要的影响。碱的用量太少时,铝溶解得少,形成的空隙少,催化剂的比表面积小,活性低,颗粒度粗;碱的用量太多时,铝溶解得太多,催化剂的活性虽然不低,但 Raney 镍的骨架很不稳定,极易倒塌破碎,镍骨架破坏,颗粒度变小,催化剂的寿命变短,严重时活性也会下降^[4]。只有碱的用量在合理值时,铝溶解的量较为合适,镍的骨架稳定,活性也好。另外,碱液浓度太低会使反应进行不完全,并导致 NaAlO_2 水解,产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,太高则会使后续工序难以进行^[5]。在适当碱浓度和用量的条件下,采用连续脱出的工艺能使所制备催化剂的活性均匀。

因此,快速准确分析连续活化过程中进出口碱液浓度,随时监控碱的消耗量和铝的脱出量,才能

收稿日期:2011-5-10

作者简介:叶乃义(1978-),男,工学学士,工程师,从事化工产品质监工作。E-mail: yesme110@yahoo.com.cn

在活化时应严格控制碱的用量和浓度,获得最佳活化效果。目前,活化过程中产生的含有氢氧化钠和偏铝酸钠混合液的测定普遍采用化学分析法,该法的缺点是终点颜色的变化不敏锐,分析结果的重现性较差,准确度较低,单次分析时间长,不能满足催化剂活化检测需要,本文研究采用电位滴定法,可以快速准确测定游离氢氧化钠含量,分析结果的重现性好,准确度较高,能够满足 Raney 镍催化剂活化时检测需求。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

盐酸(优级纯), pH 缓冲溶液(pH=4, pH=7), 十二水合硫酸铝钾(分析纯), 氢氧化钠(优级纯), 蒸馏水, 全自动电位滴定仪(Methrohm 809 Titrino 型, 瑞士万通); 配套 Methrohm pH 复合玻璃电极, Sartorius BS210S 电子天平, 200mL 烧杯, 10mL 注射器。

1.2 试剂配制

1.2.1 盐酸标准滴定溶液 0.5mol/L

1.2.2 铝酸钠溶液制备: 用硫酸铝钾溶液与氢氧化

钠反应制备, 称取适量的 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 溶解于热的无二氧化碳蒸馏水中, 称取适量的氢氧化钠溶解于无二氧化碳蒸馏水中, 将上述两种溶液混合搅拌, 用无二氧化碳水稀释到刻度, 称重。

1.3 实验方法

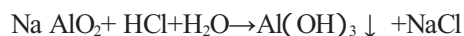
1.3.1 样品中游离碱的测定 采用注射器抽取 10mL 碱液样品, 用差减法准确称取适量质量为 m 克样品到预先装有 100mL 去离子水的 200mL 烧杯中, 加入一磁力搅拌转子, 使用 Methrohm 809 Titrino 型全自动电位滴定仪及配套装置, 对样品进行测定。

1.3.2 方法原理说明

在铝酸钠溶液中, 采用自动电位滴定仪测定, 首先游离的碱被反应, 得到第一终点, 反应式为:



以盐酸标准溶液继续滴定, 此时溶液中偏铝酸钠被反应, 得到第二终点, 反应式为:



继续用盐酸溶液滴定, 过量盐酸与溶液中 $Al(OH)_3$ 反应:

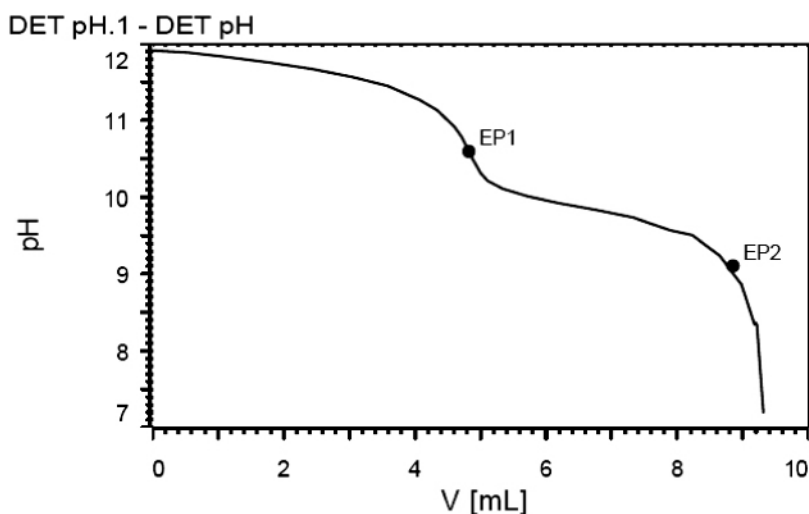


图1 样品自动电位滴定曲线图

Figure 1 Line grafe of automatic potentiometric titration of the sample

1.4 结果计算

碱含量%(以 NaOH 计) = $4 \times c_{HCl} V_{HCl} / m$

c_{HCl} —盐酸标准滴定溶液的浓度, mol/L

V_{HCl} —盐酸标准滴定溶液的体积, mL

m—样品的重量, g

2 结果与讨论

2.1 实验结果准确度

按照实验方法, 测定配制好的铝酸钠溶液浓

度,铝酸钠采用硫酸铝钾溶液与氢氧化钠反应制备,由于氢氧化钠与铝离子按 4 比 1 摩尔比反应生成铝酸钠,过量的碱以游离碱形式存在。配制过程

中先生成沉淀,碱过量后,沉淀溶解。结果如表 1 所示。

表1 配制铝酸钠标准样测定结果

Table 1 Analytical results of standard samples

样品编号	实测值 NaOH%	标准值 NaOH%	相对偏差%
1	0.632	0.641	-1.40
2	1.542	1.556	-0.90
3	2.612	2.656	-1.66
4	3.753	3.764	-0.29
5	4.983	5.034	-1.01

从表现可知,对不同浓度标准样品测定结果的相对偏差最大为 -1.66%,说明测定结果有较好的准确度。

相对标准偏差,结果见表 2。

由表 2 可知,测定结果有较高的精密度。

2.2 精密度实验

2.3 标准回收实验

取标准试样按本方法进行 5 次平行测定,计算

取实验的样品测定值,加入不同含量标准值,进行回收率实验,按实验方法进行测定,结果见表 3。

表2 NaOH 精密度实验结果

Table2 Analysis results of NaOH

样品编号	NaOH%					平均值	RSD/%
1	0.633	0.643	0.645	0.621	0.631	0.635	1.53
2	2.617	2.645	2.623	2.650	2.612	2.629	0.65

表3 游离NaOH回收率实验结果

Table 3 results of recovery rate

样品编号	实测值 NaOH%	加入标准量 NaOH%	测定结果 NaOH%	回收率 /%
1	0.635	0.536	1.151	96.27
2	0.635	1.072	1.686	98.04
3	2.629	1.072	3.752	104.76
4	2.629	2.499	5.125	99.88
5	2.629	6.017	8.727	101.35

由表 3 可知,在本实验条件下,测定混合样品中的游离碱,有较高的回收率,能满足对样品分析测定的需要。

2.4 实际样品的测定

2.4.1 样品的处理

样品应混合均匀,取样具有代表性,若样品放置时间过长,应振荡摇匀后再分析。

2.4.2 实际应用结果

开始活化程序后,用給料泵将配制好浓度的碱液从预装好反应器入口输入,Raney 催化剂与

NaOH 溶液进行活化反应,反应式:

$$2\text{Ni}-\text{Al}+2\text{NaOH}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow 2\text{Ni}+2\text{NaAlO}_2+3\text{H}_2\uparrow$$
 出口的碱液中含有未反应的 NaOH 和生成的 NaAlO₂,进出口的总碱量是相等的,我们能过测定进口碱度和出口混合液中游离碱的浓度,通过两者的浓度差,计算被反应的碱量,从而计算出 Raney 催化剂中 Al 的脱出量和残余量,确定活化程度。开始配制活化前,应通入无离子水冲洗 1 小时,除去破碎粉状催化剂。开始通碱后,到反应器的碱浓度约为 0.5%,逐渐增加浓度到最大 2.5%,以便保持每小时铝的脱出量为

3~3.5%的活化速率。预计活化时间为8~9小时。在通往碱液后15分钟之内,提取第1批样品,在此后的2个小时内,每隔15分钟取样分析一次。在这2个小时之后,每隔30分钟取样分析一次。通过分析测定游离碱浓度差,计算已脱出的铝量,当已经脱出了25%的铝时,停止活化。完成活化之后,用水漂洗催化剂4小时,或直到反应器出口的PH值降到8为止。对实际生产中Raney催化剂配制中碱含量进行了分析,采用自动电位滴定法测定结果列于

表4。

由表4和图2可知,催化剂在实际活化过程中进口碱浓度与出口以NaOH碱浓度基本相一致,也说明了第二终点是偏铝酸钠被反应到生成 $Al(OH)_3$ 终点。

同时我们做了实际样品的精密度和回收实验,测定结果见表5、表6。结果表明测定方法有较高的精密度和回收率。

表4 BDO合成催化剂制备分析记录

Table 4 Analysis results of samples

取样时间	进口 NaOH%	出口 NaOH%	出口第二终点以 NaOH 计%
2009.11.22 13 :45	0.75	0.16	0.77
14 :00	0.66	0.10	0.67
14 :15	0.66	0.19	0.67
14 :30	0.71	0.18	0.72
14 :45	0.73	0.24	0.74
15 :00	0.81	0.29	0.82
15 :15	0.82	0.33	0.82
15 :30	0.83	0.43	0.84
15 :45	0.83	0.47	0.84
16 :00	1.01	0.62	1.02
16 :15	1.24	0.77	1.23
16 :30	1.32	0.82	1.34
17 :00	1.50	1.00	1.48
17 :30	1.47	1.04	1.48
18 :00	1.44	1.07	1.48
18 :30	1.46	1.11	1.47
19 :00	1.45	1.12	1.46
19 :30	1.57	1.26	1.60
20 :00	1.55	1.28	1.58
20 :30	1.52	1.28	1.54
21 :00	1.55	1.26	1.54
21 :30	1.66	1.39	1.65
22 :00	1.82	1.54	1.81
22:15(水洗)	0	0.00	0.003

表5 实际样品中NaOH精密度实验结果

Table 5 Analysis results of NaOH

样品编号	NaOH%					平均值	RSD/%
1	1.071	1.062	1.078	1.068	1.074	1.071	0.57

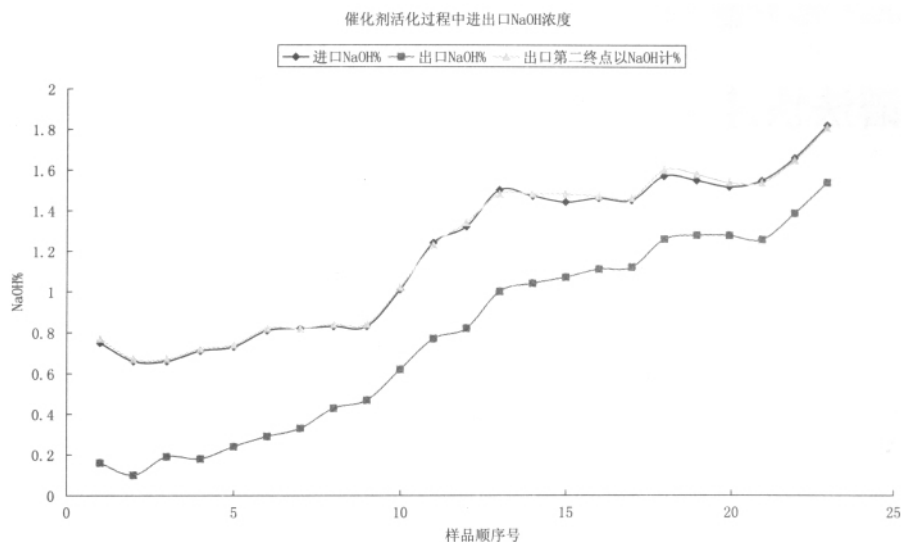


图2 活化过程中进出口NaOH浓度变化

Figure 2 The change of import and export of NaOH concentration in the Activation process

表6 实际样品中NaOH回收率实验结果

Table 6 results of recovery rate

样品编号	实测值 NaOH%	加入标准量 NaOH%	测定结果 NaOH%	回收率 /%
1	0.773	0.554	1.312	97.29
2	1.074	1.342	2.435	101.42

3 结论

采用自动电位滴定法,可以快速准确测定Raney 催化剂活化过程中产生的含有氢氧化钠和偏铝酸钠混合液中游离氢氧化钠含量,分析结果的重现性好,准确度较高,操作快速简单,能够满足Raney 镍催化剂活化时碱浓度控制分析需求。

参考文献

- [1] 洪仲苓.化工有机原料深加工[M].北京:化学工业出版社, 1997.
- [2] 颜英杰.雷尼镍催化剂在己二胺生产中的应用研究[J],河南化工 2009 26(6) 27-28.
- [3-4] 徐三魁,王向宇.山梨醇用 Raney 催化剂活化条件的研究[J],河南化工 2006 23(1):10-11.
- [5] 吴昊,王继民.骨架镍催化剂的制备过程对催化活性的影响[J] 广东有色金属学报 2003 ,13(2),94-97.