

重碱湿分解催化剂筛选研究*

任保增 赵天源 曾之平 李伟然

(郑州工学院化学工程系 450002)

摘 要: 本文以正交实验法为主, 对重碱(碳酸氢钠)湿分解的催化剂进行了筛选, 选出1, 6--己二胺和二乙醇胺是最有效的催化剂, 同时对温度等条件的影响做了考察。

关键词: 碳酸氢钠、湿分解、催化剂

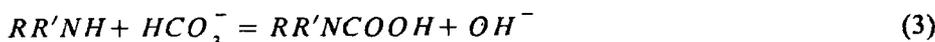
中图分类号: TQ114

随着浮法玻璃和显象管玻壳工业的发展, 对优质重质纯碱的需求量越来越大, 而现行的工业方法工艺路线长, 投资大, 能耗高^[1]。因而一步法重质纯碱的制造方法(即重碱的湿法分解进而制备重质纯碱的方法)的研究显得迫切需要了。但重碱的湿法分解有其分解速度慢和分解率不够高的缺点, 这对其工业化有所限制。本研究即针对此问题, 将有机胺对热钾碱液吸收和解吸CO₂的催化作用引入重碱(碳酸氢钠)的湿分解体系, 以期提高分解反应速率和分解率。

1 理论基础

重碱湿分解实质上是伴有化学反应(分解反应)的CO₂气体解吸过程, 它与热钾碱液解吸CO₂相类似。在该类体系中山于有机胺的加入, 改变了溶液中离子的反应历程, 使得分解反应以较快的速率进行。同时, 有机胺使得溶液中的离子间的平衡重新分配, 因而可使最终分解率提高。

重碱湿分解的历程可用下列的机理式表示:



* 国家自然科学基金资助项目, 项目编号: 29170290

收稿日期: 1995-04-03



式 1、4 是控制步骤，式 2、3 则处于平衡状态，而且式 4 比式 1 快得多。因此，有机胺的参与，大大促进了反应进行的速率⁽²⁾，同时式 1、4 中平衡的 CO_2 为溶解态，此 CO_2 要通过汽液界面才可传递到气相中，使分解反应继续进行，此时由于有机胺的表面活性剂的作用，有利于 CO_2 从液相到气相传递的进行。然而，另一方面，由于有机胺的碱性，会使 CO_2 在溶液中的溶解度有所增加，这是有机胺对重碱（碳酸氢钠）湿分解不利的一面。因此，对有机胺的加入量应尽可能的少。

2 实验研究

根据上述的基本原理并引用有机胺类在脱碳及再生 CO_2 的方法，本实验研究的目标是，选择一种或者几种能够促进重碱（碳酸氢钠）湿分解速度或提高湿分解率的有机胺，为进一步的研究打下基础。实验过程中，同时考察温度、碳酸氢钠在溶液中的浓度及有机胺催化剂浓度等因素的影响情况。实验的温度范围选在 $80-130^\circ C$ ，碳酸氢钠浓度在 $2-3\text{molL}^{-1}$ 。

2.1 实验装置

由于该体系常压下的沸点在 $105^\circ C$ 左右，因此在不同温度下的实验分两部分进行。

第一部分，常压湿分解。温度在 $105^\circ C$ 以下的常压湿分解实验装置是在超级恒温水浴中进行。

第二部分，加压湿分解实验装置是 GS-2 型旋转搅拌高压釜及其搅拌转速、温度控制系统。

检查分解情况的量化指标是碳酸氢钠的分解率。其方法是取适量的液体样，采用自动电位滴定仪及人工辅助化验分析的方法进行测定。

2.2 实验试剂

碳酸氢钠 分析纯

盐 酸 分析纯

二乙醇胺，多乙烯多胺，二乙撑三胺，1, 6-己二胺，三乙醇胺，二乙胺，N·N-二甲基苯胺，乙酰胺，磺胺等有机胺类为化学纯试剂。

2.3 实验测定及结果

重碱湿分解催化剂的筛选按三步进行：粗筛选，常压精筛选，加压精筛选。

2.3.1 粗筛选

根据有关资料〔3〕上介绍的可用于热钾碱液脱碳的有机胺，在常压装置中进行了广泛的筛选。实验条件是：温度 $90^\circ C$ ，碳酸氢钠初始浓度 2molL^{-1} ，搅拌速度 220r.p.m. ，加入有机胺 0.5% ，分解反应液容积 300mL ，分解时间 30min 。在此条件下，对各种有机胺进行初步筛选，以 30min 分解率为评比指标，得出二乙醇胺、多乙烯多胺、1, 6-己二胺对碳酸氢钠湿分解有较明显的促进作用。

2.3.2 常压精筛选

在常压下, 以上述四种初选出的有机胺作催化剂, 并且对碳酸氢钠浓度、温度等因素进行详细的考察。同时根据资料^[4]介绍, 硼酸能改进有机胺的催化作用, 因此, 硼酸作为助催化剂也列为考察的对象。选用 $L_8(4^1 \times 2^4)$ 正交表, 并且将第四列作为空列 (做为评价实验随机误差的相对大小), 设计为正交实验进行实验测定。各因子水平列于表 1。

表 1 (常压) 正交实验因子水平表

水平	因子			
	A(催化剂 0.5)	B(温度 $^{\circ}\text{C}$)	C(碳酸氢钠浓度 molL^{-1})	D(硼酸)
1	二乙醇胺	80	2	0
2	二乙撑三胺	95	3	1%
3	多乙烯多胺			
4	1, 6-己二胺			

按表 1 的因子水平安排了八次正交实验 (每次实验又进行了两次重复验证), 用 60min 的分解率作为目标, 结果列于表 2。

表 2 (常压催化) 正交实验表 (一)

实验号	因子					分解率(%)
	A(1)	B(2)	C(3)	(4)	D(5)	
1	1(二乙醇胺)	1(80 $^{\circ}\text{C}$)	2(3M)	2	1(%)	92.2
2	2(二乙撑三胺)	2(95 $^{\circ}\text{C}$)	2	1	1	79.3
3	3(多乙烯多胺)	2	2	2	2(%)	80.0
4	4(1,6-己二胺)	1	2	1	2	97.2
5	1	2	1(2M)	2	2	99.9
6	3	1	1	1	2	80.6
7	2	1	1	2	1	79.1
8	4	2	1	1	1	101.2
极差	39.3	11.3	12.1	7.1	0.9	

为了比较加入有机胺和不加有机胺时碳酸氢钠的湿分解效果按 $L_4(2^3)$ 正交表, 设置了不加催化剂情况下 2molL^{-1} 和 3molL^{-1} 两个碳酸氢钠浓度水平, 80°C 和 90°C 两个温度水平的实验, 同样以 60min 的分解率作为目标, 结果列于表 3。

表3 (常压非催化) 正交实验表

实验号	因子			
	温度(1)	碳酸氢钠浓度(2)	(3)	分解率(%)
1	1(80℃)	1(2M)	1	66.9
2	2(95℃)	1	2	87.1
3	1	2(3M)	2	75.2
4	2	2	1	88.1
极差	33.1	9.3	7.3	

由表2和表3可知, A因素(即有机胺催化剂)对碳酸氢钠的湿分解影响是非常显著的, 并且从表中对应比较可看出, 二乙醇胺和1, 6-己二胺明显提高碳酸氢钠的分解率。

由表2中看出, 碳酸氢钠分解率有大于100%的特殊情况(理论上不可能), 这是因为本实验采用的有机胺浓度是0.5%, 由于有机胺的碱性引起分析所得到的表观分解率偏高, 偏高的幅度可达约1.5%, 若有机胺浓度再高, 可引起更高的偏差。前面由理论上分析知, 有机胺的浓度尽可能低些较理想。为了确定适宜的有机胺浓度, 经过对有机胺浓度引起分析的误差(容量分析0.2%)以内的计算与分析, 有机胺的浓度小于 $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ 时, 就不会对实验结果引起大的偏差。因此, 参考表2的实验结果, 选择二乙醇胺和1, 6-己二胺作催化剂, 在95℃, 碳酸氢钠初始浓度 2 molL^{-1} 的条件下, 采用 $L_4(2^3)$ 正交表, 两种催化剂各列两个浓度水平($1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, $0.5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$), 以60min分解率为目标, 结果列于表4。

表4 (常压催化) 正交实验表(二)

实验号	因子			
	二乙醇胺(1)	1,6-己二胺(2)	3	分解率(%)
1	1($1 \times 10^{-3} \text{ M}$)	1($1 \times 10^{-3} \text{ M}$)	1	94.5
2	2($0.5 \times 10^{-3} \text{ M}$)	1	2	90.3
3	1	2($0.5 \times 10^{-3} \text{ M}$)	2	87.9
4	2	2	1	84.7
极差	7.4	12.2	1.0	

从表4知, 1, 6-己二胺比二乙醇胺有更好的催化作用, 并且1, 6-己二胺和二乙醇胺混合的催化作用没有单独的效果好。比较表2和表4的分解率, 明显看出催化剂的浓度越高, 对碳酸氢钠湿分解越有利。这个结果与液相的均相催化的规律相一致, 从该侧面也证明了有机胺的催化作用。

从表2中的极差项看出, 第5列的硼酸助催化剂项对碳酸氢钠湿分解的贡献完全在实

验的随机误差范围内。这可能是有机胺浓度过高而屏蔽了硼酸的作用。为了证实这一点,在低有机胺浓度条件下,做了加与不加硼酸的对比实验。实验是以 1, 6-己二胺 ($2 \times 10^{-3} \text{molL}^{-1}$) 为催化剂, 95°C , 碳酸氢钠的初始浓度为 2molL^{-1} , 硼酸加入量为 0.1%, 结果得到加入量 0.1% 硼酸与不加硼酸在 60min 时的分解率分别是 94% 和 89.3%, 增加了约 5%, 由此可看出在低有机胺浓度范围内, 硼酸对碳酸氢钠湿分解乃有着促进作用。

2.3.3 加压精筛选

常压湿分解的分解率不高, 虽然加入催化剂能够提高一些, 但离生产一水碳酸钠的区域有一定的距离, 从相图分析^[5]知, 要达到能够生产重质纯碱的要求, 碳酸氢钠的分解率要达到 96% 以上。由于碳酸氢钠的湿分解为吸热反应, 升高温度才有利于碳酸氢钠的分解, 同时由于温度升高 ($>105^{\circ}\text{C}$), 必须在加压条件下进行(水溶液的沸点限制)。此时所采用的实验设备与常压不同, 同时分解率也高些, 因此有必要进一步考察温度高时催化剂对碳酸氢钠湿分解反应的影响情况。

实验是按表 1 的因素安排的, 温度调整到 110°C , 130°C 两个水平, 催化剂的浓度统一为 $5 \times 10^{-3} \text{molL}^{-1}$ 。对应于表 2 的正交表列于表 5。因为碳酸氢钠的湿分解反应是吸热反应, 温度升高对分解反应非常有利, 所以在实验测定时, 为同时考虑分解随时间进行的程度, 以分解率为目标, 每隔 10min 测定一次, 结果发现在 30min 以后, 各实验的分解率值已相差不大, 这说明基本达到了平衡。因而, 取 20min 的分解率作为考察目标, 列于表 5。

由表 5 的极差分析知, 温度对碳酸氢钠的湿分解是最有利的条件, 催化剂(有机胺和硼酸)也有很明显的效果。并且从表 5 中也证实, 二乙醇胺和 1, 6-己二胺对碳酸氢钠分解的促进作用很显著, 而且 1, 6-己二胺的效果优于二乙醇胺。为了更确切地进行比较,

表 5 (加压催化) 正交实验表

实验号	因子					分解率(%)
	A(1)	B(2)	C(3)	D(4)	(5)	
1	1	1(2M)	2(130 $^{\circ}\text{C}$)	2(%)	1	90.6
2	2	2(3M)	2	1(%)	1	83.5
3	3	2	2	2	2	84.5
4	4	1	2	1	2	91.0
5	1	2	1(110 $^{\circ}\text{C}$)	2	2	77.6
6	2	1	1	1	2	86.7
7	3	1	1	2	1	85.8
8	4	2	1	1	1	85.8
极差	11.4	17.6	18.8	13.4	0.8	

在其他条件相同时, 做了 1, 6-己二胺、二乙醇胺和空白实验, 结果发现, 由于 1, 6-己

二胺和二乙醇胺的加入, 可分别使碳酸氢钠的分解率提高 6% 和 5%。

3 结论与讨论

(1) 根据实验结果, 1, 6-己二胺及二乙醇胺对碳酸氢钠湿分解起着明显的催化作用, 且 1, 6-己二胺比二乙醇胺更有效。

(2) 温度对碳酸氢钠湿分解也有显著的影响, 并且随着温度的提高, 有机胺的催化作用显著性降低, 这可认为是因为碳酸氢钠湿分解是吸热反应的原因。湿度越高, 对分解反应越有利。

(3) 随着有机胺浓度的提高, 碳酸氢钠的分解率也提高。这主要是均相催化反应的催化剂浓度的提高有利于反应的进行。

(4) 作为助催化剂的硼酸在低有机胺浓度时对碳酸氢钠的湿分解才有促进作用。

参 考 文 献

- 1 兰特·索尔维法制碱, 化学工业出版社 (1983)
- 2 华东化工学院等编译. 活化热钾碱液脱碳工艺的进展 (1982)
- 3 朱世才等. 化工学报. (1):96-103, (1989)
- 4 Pohorfcki, R. Moniak, W., Chem. Eng. Sci., 43(7):1677-1684. (1988)
- 5 任保增. 赵天源等. 中南地区第四届化学工程学术会议论文集 (广州). (1982)

Study of Wet Decomposition Catalysts for Sodium Bicarbonate

Ren Baozeng Zhao Tianyuan Zeng Zhiping Li Weiran
(Zhengzhou Institute of Technology Dept. of Chem. Eng.)

Abstract: Using orthogonal—design experiment method, the wet decomposition catalysts for sodium bicarbonate are selected, and the results show that the best efficiency catalysts are hexamethylene—diamine and diethanolamine. The effects of temperature and other factors are also studied.

Keywords: sodium bicarbonate, wet decomposition, catalyst