

程序升温焙烧技术研究水滑石热分解动力学

张维光 葛欣^{*} 沈俭一

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

关键词: 镁铁水滑石 热分解动力学 程序升温焙烧
分类号: O643 O614

催化剂

水滑石

催化剂前体一般为硝酸盐、碳酸盐、草酸盐和水滑石等易热分解的化合物, 经过干燥、高温焙烧以及还原、活化处理后, 得到催化剂的活性组分。焙烧条件的选择是催化剂制备过程中的重要环节, 一般采用 TG-DTA 分析来确定^[1]。高温下有些载体分子内失水以及含结晶水的前体, 在不同温度下水的逐步脱除会使 TG-DTA 曲线变得复杂, 影响对这些化合物本身热分解动力学的计算。程序升温焙烧(TPC)技术是一种比较简易、方便的实验方法^[2], 可以灵敏、直观地研究催化剂前驱体的热分解过程并进行动力学计算。水滑石(hydrotalcite)是组成为 $M_3A_2(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O$ 的阴离子白土矿物($M=Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Mn$ 等, $A=Al, Fe, Cr$ 等), 其衍生的混合氧化物在催化中的应用近年来已引起人们关注^[3,4]。本文采用 TPC 技术研究了镁铁和镁铝水滑石的热分解过程, 计算出热分解的动力学参数。

1 实验部分

1.1 水滑石样品制备

Mg-Fe 水滑石制备步骤如下: 取一定量的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 配制成水溶液 250 mL, 其中阳离子总浓度为 $1 mol \cdot L^{-1}$, 另取一定量的 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 $(NH_4)_2CO_3$ 配成水溶液 250 mL, 其中 $[NH_3 \cdot H_2O] = 2.2[Mg^{2+}] + 3.2[Fe^{3+}]$, $[CO_3^{2-}] = 0.5[Fe^{3+}]$, 以上所用试剂均为分析纯。将上述两份水溶液逐滴加入盛有 300 mL 蒸馏水的烧杯中, 不断搅拌, 控制温度为 $40 \pm 1^\circ C$, pH 值 8~9, 30 min 滴完后再老化 30 min。然后过滤, 将所得胶状沉淀产物洗涤至中性, 在 $120^\circ C$ 下干燥, 得到 Mg-Fe 水滑石样品。同样方法制备 Mg-Al 水滑石的样品。 n 表示水滑石样品中的 Mg/Fe 或 Mg/Al 原子比。

1.2 水滑石样品表征

X 射线衍射(XRD)运用 D/MAX-RA X 射线衍射仪测定, Cu 靶, 管压为 40 kV, 管电流为 100 mA; 使用 Rigaku Simultaneous TG-DTA 差热分析仪, 升温速率为 $20^\circ C \cdot min^{-1}$; 程序升温焙烧的测定(TPC)在自制的程序升温脱附装置上进行。样品量 50 mg, $120^\circ C$ 下吹扫 1 h, 待色谱基

收稿日期: 1999-05-21, 收修改稿日期: 1999-06-17。

国家自然科学基金资助项目(No. 29673021)和南京大学现代分析中心测试基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 张维光, 男, 37 岁, 讲师, 硕士, 研究方向: 固体氧化物。现在地址: 江苏淮阴师范学院化学系。

线走平后,在 N_2 中程序升温加热分解,升温速率 $10^\circ C \cdot min^{-1}$ 。尾气经高氯酸镁吸收水份后进入热导池检测。高纯氮载气(纯度 99.99%),流量 $20 mL \cdot min^{-1}$ 。

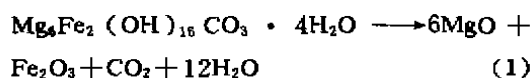
2 结果与讨论

2.1 Mg-Fe 水滑石的热分解动力学

如图 1 所示为 Mg-Fe 水滑石样品的 XRD 谱图。样品的衍射峰较强,可见 Mg-Fe 水滑石样品的结晶度较好。所有 Mg-Fe 样品均呈现层状结构的水滑石特有的衍射峰^[3],未检测到其它物相。从图 1 还可见,样品在低角度的衍射峰比较尖锐,在高角度的衍射峰则相对较弱,这是层状结构的水滑石类化合物的共同特征之一。

图 2 是 Mg-Fe 水滑石样品的 DTA 曲线。从图中可见,所有 Mg-Fe 水滑石样品具有相似的热分解过程,均在 $200^\circ C$ 和 $400^\circ C$ 左右具有两个吸热峰。根据文献结果^[6,7],这两个吸热峰分别对应于水滑石结构的两个分解过程,即 $200^\circ C$ 处的吸热峰对应于结构层间结晶水的脱除, $400^\circ C$ 处的吸热峰是层间的 CO_3^{2-} 和层板上的 OH^- 分解的结果,并且随着 Mg/Fe 比的增加,样品在第二个阶段的分解温度也随之逐渐提高。

图 3 是 Mg-Fe 水滑石样品的 TPC 热分解谱图。由图 3 可看出色谱可灵敏地检测到水滑石热分解放出的二氧化碳气体,峰型较为直观,在样品中,随着 Mg/Fe 比的增加,分解温度也随之逐渐提高,表明水滑石的热分解温度与其组成有关,与 DTA 的分析结果一致。镁铁水滑石热分解反应可用下式表示:



用 TPC 方法研究催化剂热分解动力学时,由于样品分解出的水份在进入热导池检测器之前已全部被高氯酸镁吸收,故对样品所脱除的结晶水可以不予考虑。并且实验时样品量少,热分解时释放出的 CO_2 气体在载气中的浓度低,被载气迅速带走,因此分解产生的气体对热分解动力学影响可忽略。热分解速率可表示

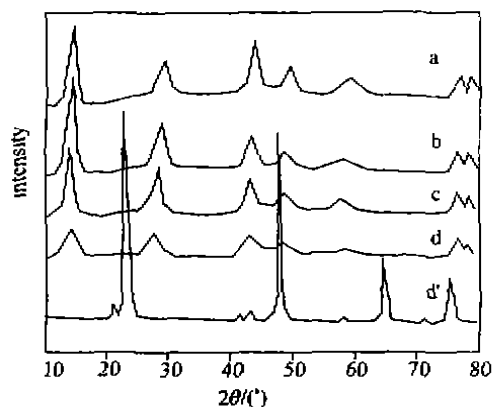


图 1 镁铁水滑石样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the Mg-Fe hydrotalcite samples

a: 2MgFe; b: 3MgFe; c: 6MgFe;
d: 10MgFe; d': $Mg(OH)_2$

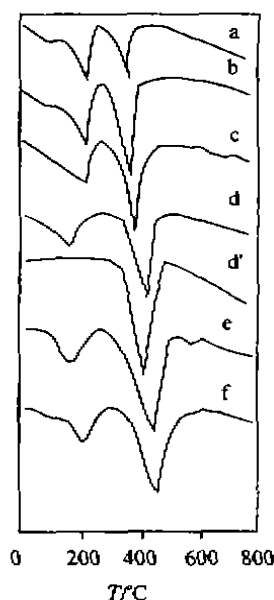


图 2 水滑石样品的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curves of the hydrotalcite samples

a: 2MgFe b: 3MgFe c: 6MgFe
d: 10MgFe d': $Mg(OH)_2$ e: 12MgAl
f: 3MgAl

为:

$$-\frac{dc_h}{dt} = k_c c_h^m \quad (2)$$

式中, c_h 为水滑石在 t 时刻的浓度, k_c 为热分解速率常数, m 为热分解反应级数。研究表明多数热分解反应为一级反应^[1], 即 $m=1$ 。因此式(2)可以写成:

$$-\frac{dc_h}{dt} = k_c c_h = A \exp(-E_a/RT) c_h \quad (3)$$

其中 A 为阿累尼乌斯公式的指前因子, E_a 为热分解活化能。

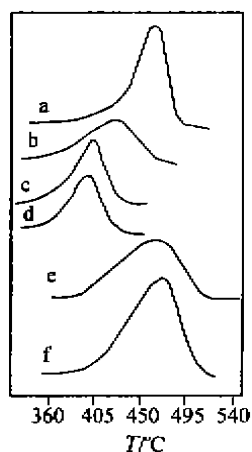


图3 水滑石样品的 TPC 图谱
Fig. 3 TPC profiles of the hydrotalcite samples
a: 10MgFe b: 6MgFe c: 3MgFe d: 2MgFe
e: 12MgAl f: 3MgAl

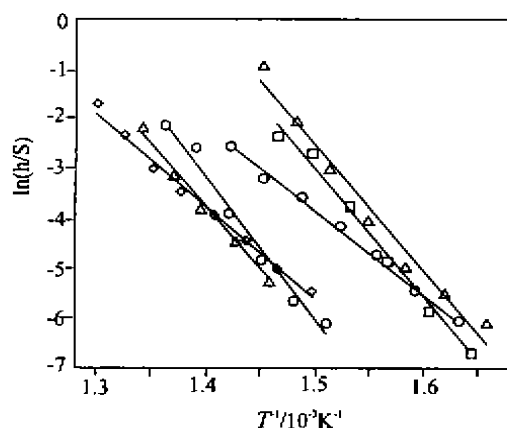


图4 水滑石样品的 $\ln(h/S)$ 与 $1/T$ 的关系图
Fig. 4 $\ln(h/S)$ versus $1/T$ of hydrotalcite samples
●: 10 MgFe □: 6MgFe ▲: 3MgFe
○: 2MgFe ◇: 12MgAl △: 3MgAl

对于 TPC 谱图, 色谱峰面积与物质的量成正比关系, 因此任取一个时间 t , 对应一个热分解温度 T , 在 TPC 谱图中相应有一个面积 S 和峰高 h 。由文献的分析可知^[2], 存在如下关系:

$$\ln(h/S) = \ln A - E_a/RT \quad (4)$$

以 $\ln(h/S) \sim 1/T$ 作图得到直线(如图 4), 由直线的截距和斜率可求得 E_a 和 A 。由表 1 可见, 镁铁水滑石样品的热分解活化能随其组成中 Mg/Fe 比的增加而提高, 并且 E_a 和 A 之间的关系符合阿累尼乌斯的补偿法则^[8], 即 E_a 和 A 值同方向增大。

表 1 镁铁水滑石热分解反应的动力学参数

Table 1 Thermal Decomposition Kinetics Parameters of the Mg-Fe and Mg-Al Hydrotalcite Samples

number	sample	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	$A/(10^3 \cdot s^{-1})$
a	10MgFe	82.4	365.0
b	6MgFe	74.0	226.0
c	3MgFe	73.5	245.0
d	2MgFe	48.1	1.6
e	12MgAl	54.0	2.4
f	3MgAl	73.5	65.6

2.2 Mg-Al 水滑石的热分解动力学

由镁铝水滑石衍生的 Mg-Al-O 混合氧化物具有一定的碱性, 因此在许多碱催化反应中用作催化活性组分或载体^[1,6,7], 我们所合成的 Mg-Al 水滑石^[9]的 DTA 曲线(图 2-e, f)有两个吸

热峰,与文献一致^[1]。

由图4可见,对Mg-Al水滑石样品的TPC热分解谱图实验(图3)的分析表明, $\ln(h/S) \sim 1/T$ 的线性关系较好,采用上述数学处理方法也适合Mg-Al水滑石体系,动力学参数的计算结果也在表1中列出。

3 结 论

采用共沉淀法合成了Mg-Fe和Mg-Al水滑石,运用TPC技术研究水滑石的热分解动力学方程,并得到了不同组成的Mg-Fe和Mg-Al水滑石的热分解动力学参数。结果表明,热分解动力学满足方程 $\ln(h/S) = \ln A - E_a/RT$ 。对于镁铁水滑石,当Mg/Fe=2~10时,热分解的活化能 E_a 为83~48 kJ·mol⁻¹;对于镁铝水滑石,当Mg/Al=3~12时, E_a 为73~54 kJ·mol⁻¹。

参 考 文 献

- [1] CHEN Jing-Hong(陈镜泓), LI Chuan-Ru(李传儒) *The thermal analysis and its application* (热分析及其应用), Beijing: Science Press, 1985, p226.
- [2] PENG Feng(彭 峰), HUANG Zhong-Tao(黄仲涛), DENG Xin-Hua(邓新华) *Shiyou Huagong* (Chinese Petrochem. Technol.), 1998, 27(7), 483.
- [3] Cavani P., Trifiro F., Vaccari A. *Catal. Today, A*, 1991, 11, 173.
- [4] Lopez J. M., Dejoz A., Vazquez M. I. *Appl. Catal., A*, 1995, 132, 41.
- [5] TU Mai(屠 迈), SHEN Jian-Yi(沈俭一), WANG Gu-Feng(王谷丰) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese Inorg. Chem.), 1997, 13(2), 159.
- [6] Reichle W. T. *Chemtech*, 1986, 18(1), 58.
- [7] Reichle W. T. *J. Catal.*, 1986, 101, 352.
- [8] LI Zuo-Jun(李作骏) *Kinetics foundation of heterogeneous catalytic reaction* (多相催化反应动力学基础), Beijing: Beijing University Press, 1990.
- [9] SHEN Jian-Yi, TU Mai, HU Chen J. *Solid Stat. Chem.*, 1998, 137, 295.

STUDY OF THERMAL-DECOMPOSITION KINETICS OF Mg-Fe AND Mg-Al HYDROTALCITE WITH THE METHOD OF TEMPERATURE PROGRAMMED CALCINATION

ZHANG Wei-Guang GE Xin SHEN Jian-Yi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Mg-Fe and Mg-Al Hydrotalcite were prepared by the coprecipitation method. A new technique of temperature programmed calcination (TPC) is designed to investigate the thermal decomposition of the hydrotalcites. The kinetic equation of thermal decomposition $\ln(h/S) = \ln A - E_a/RT$ is derived from TPC graph, and then the thermal decomposition kinetics parameters of Mg-Fe and Mg-Al hydrotalcite can be obtained. Experimental results show that this method is more definite, convenient and sensitive for characterizing the thermal decomposition process of Mg-Fe and Mg-Al Hydrotalcite. The active energy E_a of decomposition of Mg-Fe and Mg-Al hydrotalcite is about 83~48 kJ·mol⁻¹.

Keywords: Mg-Fe and Mg-Al hydrotalcites thermal decomposition kinetic parameters TPC