

丁二酸氧钒和己二酸氧钒的热分解 反应及 V_4C_3 催化活性研究*

罗裕基 吴晓星** 黄坤耀

(化学系)

摘 要

研究了丁二酸氧钒和己二酸氧钒在 Ar 气氛下的热分解反应。求出了二酸氧钒的热分解反应表观动力学参数 $n=1.82$, $E=367.1$ kJ/mol, $\log Z=24.25$; 己二酸氧钒的 $n=1.06$, $E=242.9$ kJ/mol, $\log Z=15.61$ 。在微型催化床上研究, 证明热分解产物 V_4C_3 对 N_2O 和 NO 的热分解具有明显的催化活性。

关键词 丁二酸氧钒, 己二酸氧钒, 热分解, 碳化钒

N_2O 和 NO 是现代工业排放的有害气体, 是酸雨形成的主要原因。寻找一种能使 N_2O 和 NO 在低温下热分解的催化剂是一个使人感兴趣的课题。过渡金属碳化物具有催化活性, 被认为是一类热稳定性好的优良的催化剂^[1]。碳化钒具有共价键和金属键的复杂综合特性, 预期会有一定的催化活性。但文献上尚未有这方面的报道。碳化钒通常是用 V_2O_5 或 V_2O_3 与碳或氢加上乙炔或丙烷在 1000°C 以上反应而得。我们在研究羧酸氧钒的热分解特性过程中发现, 可以在低于 500°C 下生成 V_4C_3 ^[2]。

本文研究了丁二酸氧钒 $VOC_4H_4O_4$ 和己二酸氧钒 $VOC_6H_8O_4$ 的热分解过程, 计算了其热分解的表观动力学参数, 探讨了其热分解固相产物作为 N_2O 和 NO 热分解反应催化剂的可能性。

1 实验部分

1.1 $VOC_4H_4O_4$ (I) 和 $VOC_6H_8O_4$ (II) 的热分解

1.1.1 I 和 II 的合成 按文献[2]方法进行。

1.1.2 I 和 II 的热分析 用北京 PCT-1 型热天平在静态 Ar 气氛中进行, 热重量程 10 mg, 15 mg 和 25 mg, 差热量程为 $250\mu\text{V}$, 升温速度为 2°C , 5°C , 10°C 和 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

1.1.3 热分解产物的分析 根据热分析结果, 制取热分解固相和气相产物。气相产物用岛津 GC-9 型气相色谱仪测定, 固相产物按文献[2]方法分析。

本文1989年9月15日收到

* 国家自然科学基金资助项目

** 现在广东工学院

1.2 I和II热分解产物对 N_2O 和NO的催化热分解特性

将含 V_4C_3 的热分解产物压片,在Ar气氛下于 $400^\circ C$ 恒温3~4h使其活化。用北京ST-03型表面与孔径测定仪测定其比表面。 N_2O 和NO按文献〔3〕方法制备。

催化反应在微型连续流动催化床上进行。用Ar气作载气,Ar和 N_2O 或NO按一定体积比混合,气体进样速度为 $12.4 ml/min$ 。催化剂用量为100mg,外扩散影响已消除。反应后的气体通过采样器直接进入气相色谱仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 I和II的热分解反应

I的TG/DTA曲线(图1)在 $110^\circ C$ 失重9.0%,相当于脱去1分子 H_2O 。I在 $424\sim 525^\circ C$,II在 $398\sim 476^\circ C$ 急剧失重,说明样品在迅速分解。它们的热分解气相产物分析结果见表1。

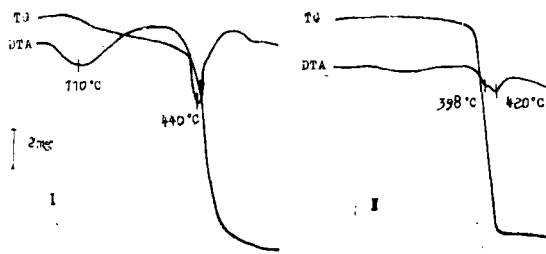


图1 I和II的TG/DTA曲线

Fig. 1 TG/DTA curves of I and II

表1 I和II热分解产物的气相色谱分析^a

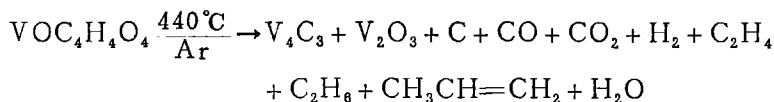
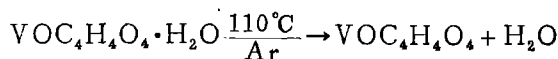
Tab. 1 Analysis of the evolved gases of I and II during decomposition

		配合物 I						
成分	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ CH=CH ₂	H ₂ O ^b		
Wt %	31.8	57.1	1.62	3.57	1.37	3.96		
摩尔比	1.14	1.31	0.058	0.12	0.033	0.22		
		配合物 II						
成分	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ CH=CH ₂	C ₂ H ₅ CH=CH ₂	H ₂ O ^b
Wt %	0.50	73.8	3.25	1.27	7.54	1.34	1.28	11.0
摩尔比	0.018	1.68	0.12	0.045	0.42	0.032	0.03	0.61

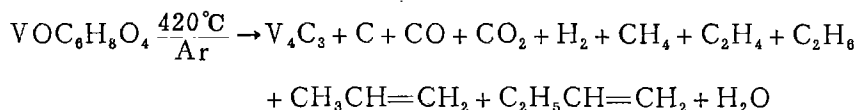
a. 气相色谱用He作载气,影响 H_2 的信号峰,故未列出 H_2 的含量

b. 有微量水凝聚,导致结果偏低

I热分解的固相产物为 V_4C_3 、 V_2O_3 和C,II的热分解固相产物为 V_4C_3 和 $C^{(2)}$ 。由以上结果,可以把I的热分解反应表示为:



根据 DTA 曲线(图1), II 在398℃和420℃分别有一个吸热峰, 即II 的热分解反应分两步进行。但这两个峰相距太近($\Delta T = 22^\circ\text{C}$), 实际上难以分别测定, 此处只作一步分解处理, 其热分解反应可表示为:



2.2 热分解反应动力学参数的导出

根据Zsakó 等^[4]所提出的积分方法3, 从I和II在不同条件下的TG曲线, 求出热分解反应的表现动力学参数。其结果列于表2。由表2结果可知, 在本文条件下, I和II热分解的反应级数 n , 表现活化能 E 和指前因子 Z 基本上不受升温速度和取样重量的影响。但无论是I还是II, 开始分解温度 $T_{0.1}$ (用转化率为0.1时的反应温度表示^[5])都明显地与升温速度有关。对II, 当升温速度由2℃/min升高到10℃/min时, $T_{0.1}$ 从381℃升高到414℃, $\Delta T_{II} = 33^\circ\text{C}$; 对I, 当升温速度从5℃/min升高到20℃/min时, $T_{0.1}$ 从426℃增加到461℃, $\Delta T_I = 35^\circ\text{C}$ 。即样品开始分解温度随升温速度的增大而升高。而取样量的影响很小, 基本上可以忽略。

表2 I和II热分解动力学参数*

Tab. 2 The apparent kinetic parameters of thermal decomposition for I and II

升温速度 (°C/ min)	样品重量 (mg)	配合物(I)				配合物(II)			
		$T_{0.1}$ (°C)	n	E (kJ/mol)	$\log Z$	$T_{0.1}$ (°C)	n	E (kJ/mol)	$\log Z$
2						381	1.06	245.8	15.65
5		426	1.78	366.6	24.39	398	1.06	241.7	15.68
10		435	1.74	341.5	22.80	414	1.06	241.4	15.50
20		461	1.94	393.2	25.55				
	10	438	1.89	367.9	24.66	396	1.06	244.6	15.63
	15	442	1.78	366.4	24.06	399	1.06	241.2	15.57
	25	443	1.79	367.1	24.02				
总平均值		441	1.82	367.1	24.25	398	1.06	242.9	15.61

* 均为3次测定的平均值

II 的 $T_{0.1}$ 平均比I的低44℃, E 也相应低124.2kJ/mol。这是与II分子中形成九员环, 张力较大有关。I只形成七员环, 热稳定性相对来说要好一些。在Ar气氛中, V₄C₃在500~900℃是热稳定的^[2]。

2.3 I 和 II 热分解固相产物的催化活性

2.3.1 对 N_2O 的催化热分解 根据文献〔6, 7〕可以推导出关系式:

$$\frac{2KV}{n_0} = 2 \ln \frac{1}{1-x} - x - \ln(1-x)$$

式中, K 为速度常数, V 为催化剂体积, n_0 为开始时 N_2O 的摩尔数, x 为转化率。

测定不同温度下 N_2O 的转化率 x_{N_2O} , 便可求出相应的 K 值, 以 $\ln K$ 对 T^{-1} 作图, 由直线斜率求出反应活化能 E 。结果列于表 3 和表 4, 说明 V_4C_3 对 N_2O 热分解的催化活性与 Mo_2C 相当〔6〕。

表 3 N_2O 催化热分解反应活化能*

Tab. 3 Activation energy of catalytic thermal decomposition of N_2O

T (°C)	x_{N_2O}	$\ln K + \ln \frac{2V}{n_0}$	$10^3 \cdot T^{-1} (K^{-1})$	E (kJ/mol)
370	0.051			
390	0.13	-1.245	1.508	
400	0.23	-0.590	1.486	
410	0.35	-0.059	1.464	164.2
420	0.41	0.160	1.443	
430	0.56	0.643	1.422	
440	0.66	0.947	1.403	
450	0.76	1.259	1.383	

* 催化剂成份: V_4C_3 58.2%, 游离 C 41.2%; 反应气体组成: Ar : N_2O = 98:2 (V/V)

表 4 V_4C_3 对 N_2O 热分解催化活性比较

Tab. 4 Comparison of catalytic activity of V_4C_3 for thermal decomposition of N_2O

催 化 剂	开始反应温度 (°C)	E (kJ/mol)
空 白	>500	242.4
$V_4C_3 + C$	370	164.2

2.3.2 对 NO 的催化热分解 在反应温度为 560°C, 气体进料速度为 124ml/min, $P_{NO} = 1 \times 10^4 P_a$ 时, 比较了不同催化剂对 NO 热分解反应的影响, 结果列于表 5。空白时, NO 的开始分解温度高于 710°C。当有催化剂 (58.2% V_4C_3 + 41.2% 游离 C) 存在时, 在 450°C 即开始出现 N_2 的信号峰, 表明 NO 已开始分解, 比空白时降低了 260°C。随着催化剂中 V_4C_3 含量的提高, NO 的转化率也提高, 说明 V_4C_3 对 NO 的热分解反应具有明显的催化活性。

表5 不同催化剂对NO热分解的影响

Tab. 5 Effect of various catalyts on the decomposition of NO

催化剂* (100mg)	C _f	A	B	C
比表面 (M ² /g)	1.6	0.72	0.78	0.67
α_{NO}	0.11	0.38	0.65	0.76

C_f: 游离碳; A: 36.4% V₂O₃ + 30.3% V₄C₃ + 30% C_f;B: 58.2% V₄C₃ + 41.2% C_f; C: 98.5% V₄C₃ + 1.5% C_f

参 考 文 献

- [1] Burton J J 等, 林西平译, 新型催化材料, 石油工业出版社, 1964
 [2] 罗裕基等, 中山大学学报(自然科学版), 1988, 1, 115
 [3] 乔治·勃劳尔主编, 何泽人译, 无机化学制备手册(上), 化学工业出版社, 1959
 [4] Zsakò J et al., *J. Therm. Anal.*, 19 (1980), 333
 [5] Zsakò J et al., *Thermochimica Acta*, 83(1985), 181
 [6] Stowe R A, *J. Catalysis*, 29(1973), 202
 [7] 吉林大学化学系《催化作用基础》编写组编, 催化作用基础, 科学出版社, 1980
 [8] Camohn B B et al., *Ж. П Р И К Л. Х И М.*, 55 (1982), 2, 453

Studies on the Thermal Decomposition Reactions of Oxovanadium(IV) Succinate and Adipate and the Catalytic Activity of V₄C₃

Luo Yuji* Wu Xiaoxing Huang Kunyao

Abstract

The thermal decomposition reactions of oxovanadium(IV) succinate (1) and oxovanadium(IV) adipate (2) in Ar were studied. The apparent kinetic parameters of thermal decomposition of 1 and 2 were calculated from their TG curves, being $n=1.82$, $E=376.1$ kJ/mol and $\log Z=24.24$ for 1 and $n=1.06$, $E=242.9$ kJ/mol, $\log Z=15.61$ for 2, respectively. Here n is the reaction order, E is the activation energy and Z is the pre-exponential factor. Testing in a micro catalytic reactor showed that the thermal decomposition product V₄C₃ of 1 and 2 possessed catalytic activity for the thermal decomposition of N₂O and NO.

Keywords oxovanadium (IV) succinate, oxovanadium (IV) adipate, thermal decomposition, vanadium carbide

* Department of Chemistry