

文章编号:1671-6833(2007)03-0101-04

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解动力学研究

景国耀¹, 韩志慧², 刘国际²

(1. 河南神马尼龙化工有限责任公司 化工一厂, 河南 平顶山 467013; 2. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用程序升温法研究 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在氮气中的热分解动力学, 测定 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解的 TG-DTG 和 TG-DSC 曲线. 在 $8.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $6.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $4.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $2.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 4 个升温速率下, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解是简单的一步反应, 热分解温度为 339.5 K . 采用多元非线性回归对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在氮气中的热分解动力学模型进行筛选, 并利用主曲线法对其分解模型进行判别. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解过程受三维相界面控制, 分解机理为 R3 机理. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解活化能为 $70.83 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 1.96×10^3 .

关键词: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 分解动力学; 活化能; 多元非线性回归

中图分类号: TQ 649.4

文献标识码: A

0 引言

硫酸钠-过氧化氢-氯化钠加合物(分子式: $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NaCl}$)是一种新型的中性洗涤剂, 在水溶液中的 pH 值为 6~8, 此加合物溶于水时, 生成的过氧化氢较稳定. 作为洗涤剂, 它比过碳酸钠、过硼酸钠等显示出更多的优越性^[1-4]. $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NaCl}$ 制备的理论基础是硫酸钠-过氧化氢-氯化钠-水四元体系相图, 王鸿显等^[5]对该四元体系所包含的三元子体系 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 的相平衡进行测定, 绘制 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系相图. 结果表明, 在此体系中有—种过氧化氢加合物生成, 其分子式为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 的理论含量为 9.6%. 随后, 李本斌等^[6]对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备方法进行研究, 利用红外光谱和 X-射线衍射对其结构进行表征. 在上述研究的基础上, 笔者利用热分析仪对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热稳定性进行探讨, 研究 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解动力学, 以期对 $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NaCl}$ 的深入研究及其推广利用提供基础依据.

1 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 制备的理论依据是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系相图^[5,7]. 将 20 g 无水 Na_2SO_4 加入到 25 mL 30% 的双氧水中, 在 288 K 下搅拌 2 h, 然后减压过滤. 湿样品于 413 K 下真空干燥 150 min, 得到白色粉末状晶体. 经分析, 产品中 H_2O_2 的含量为 9.48% (理论含量 9.6%).

2 实验部分

将上述制得的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 样品用于热分解动力学实验, 仪器为德国耐驰公司生产的 NETZSCH STA409 PC 综合热分析仪. 采用程序升温法研究其热分解动力学, 升温速率分别为 $8.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $6.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $4.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $2.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. 实验在氮气中进行, 氮气流率均为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

3 结果与讨论

3.1 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解过程

实验所得 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 和 TG-DSC 曲线分别如图 1 和图 2 所示. 其

收稿日期: 2007-04-13; 修订日期: 2007-06-11

作者简介: 景国耀(1971-), 男, 河南平顶山市人, 河南神马尼龙化工有限责任公司工程师, 主要从事化工生产装置的设计和技术开发等研究工作.

中,曲线 1-1、1-2、1-3 和 1-4 分别为升温速率 $8.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $6.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $4.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $2.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解的 TG 曲线,2-1、2-2、2-3 和 2-4 分别为对应的 DTG 曲线,3-1、3-2、3-3 和 3-4 分别为对应的 DSC 曲线。

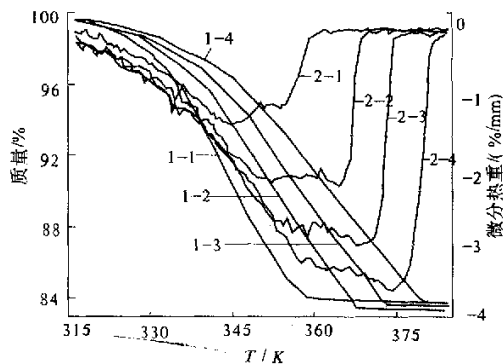


图1 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 曲线
Fig.1 TG-DTG curves of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

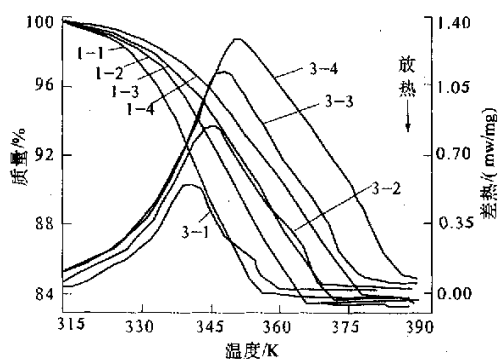
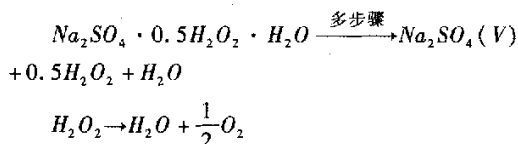


图2 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DSC 曲线
Fig.2 TG-DSC curves of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

从 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解的 DTG 曲线可以看出, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的失重率为 16.5%, 与理论值相比稍偏低 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 产品中, H_2O_2 : 9.6%; H_2O : 10.17%, H_2O_2 和 H_2O 之和为 19.77%), 这是由于样品的稳定性差, 部分已经分解。可以认为, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解的质量损失是其中的 H_2O_2 和 H_2O 质量之和。其热分解过程可用下式表示:



在程序升温时,该样品在 323 K 即开始分解,升温速率为 $2.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 363 K 可分解完毕。

万方数据

从其分解的 DSC 曲线可以看出,在分解速率最大值后仍有一个小的吸热峰,升温速率越小,此峰越明显。在此两峰之间,吸热速率减小,即吸收的热量减少,但此后的 DTG 曲线接近于直线,失重速率基本不变。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分解过程是:分解速率增大-不变-减小 3 个过程。但是在 TG 曲线上,整个过程中这 3 个阶段不明显。因此处理数据时仍然按一个过程进行处理。不同升温速率下 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分解温度见图 3 (由 DSC 曲线读得)。随着升温速率的增加, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分解温度增大。如果将加热速率外推为 0,就可得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的真实分解温度。由 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解的 DSC 曲线可得其分解温度为 339.5 K。

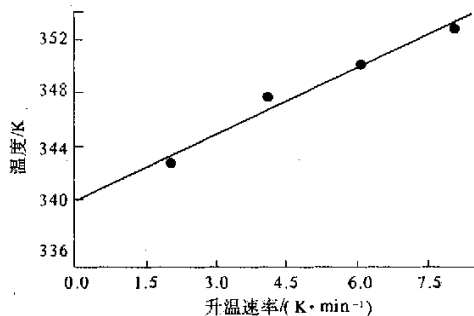


图3 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解温度与升温速率的关系

Fig.3 Dependence of Decomposition Temperature on Heating Rates

3.2 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解动力学模型筛选

德国 NETZSCH 公司推出的热分析动力学软件是目前常用的动力学软件之一^[8],可对任意复杂的模型进行曲线拟合^[9-10]。回归模型的精度用相关系数、平均残差、F 检验及最小方差 4 个指标评价。F 检验表示一个模型对另一个模型的残差。

$$F_{\text{exp}}(f_1, f_2) = \frac{\sum_{j=1}^S \sum_{k=1}^{N_1} (Y_{jk} - \hat{Y}_{jk}(\text{model}_1))^2 / f_1}{\sum_{j=1}^S \sum_{k=1}^{N_2} (Y_{jk} - \hat{Y}_{jk}(\text{model}_2))^2 / f_2} \quad (1)$$

式中 f_1 、 f_2 分别为模型 1 和模型 2 的自由度。

将方差 LSQ 最小的模型作为参考态,对于不同的模型,可得到一组 $F_{\text{exp}}(f_1, f_2)$ 的值,按从小到大的顺序排列,则前面的几个模型应该是较好的。

固体常见的分解动力学机理模型如表 1 所示。将表 1 中的模型用 Netzsch thermokinetics 软件对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 不同升温速率下的一

组曲线进行非线性回归,结果见表 1.表 1 的结果表明,拟合最好的模型是 Fn,其次 CnB 和 R3 模型.这 3 种模型求取得的活化能值分别为 $73.96 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $73.96 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $70.83 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

表 1 不同模型的非线性回归结果

Tab.1 Results of nonlinear regression for different models

NO	模型	$E/\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg(A)$	最小方差	相关系数	平均残差	F 检验	备注
1	Fn	n 级反应	73.96	8.55	76.06	0.999 05	0.360 27	1 $n=0.757\ 2$
2	Cn	n 级自催化	73.96	8.55	76.06	0.999 048	0.360 27	1.001 7 $n=0.757\ 3$ $\lg k=-103.67$
3	R3	三维相界面反应	70.83	7.58	81.77	0.999	0.373 54	1.073 2
4	C1	一级自催化	72.01	8.21	86.52	0.998 9	0.384 3	1.137 6
5	An	n 维成核	76.11	8.46	95.88	0.998 8	0.404 5	1.261 $n=1.088\ 8$
6	F1	一级反应	82.06	9.82	107.02	0.998 6	0.427 4	1.404 7
7	R2	二维相界面控制	65.06	6.84	128.35	0.998 5	0.468	1.684 6
8	A2	二维成核	7.97	-1.66	171.32	0.997 8	0.540 7	2.248 6
9	F2	二级反应	107.38	13.80	427.38	0.994 4	0.854	5.609
		三维扩散						
10	D4 (Ginstling-Brounslein)		138.96	17.24	561.50	0.993 4	0.978 9	7.37
11	D2	二维扩散	130.82	16.61	566.68	0.993 5	0.983 4	7.437 8
1	2D3	三维扩散(Jander)	155.01	19.74	590.18	0.992 8	1.003 6	7.746 1
13	D1	一维扩散	112.67	14.05	596.65	0.993 7	1.009	7.831 0
14	A3	三维成核	12.73	-0.76	2 721.34	0.965 3	2.155	35.717 6

3.3 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解机理判别

通过非线性回归初步选定 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解的可能机理模型.但 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分解究竟属于哪种机理,尚需进一步分析.固体热分解的非等温动力学基本方程式为^[11]

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-\frac{E}{RT})f(\alpha) \tag{2}$$

(2)式整理得

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{ART^2}{E_0\beta} \exp(-\frac{E_a}{RT}) \tag{3}$$

结合式(3)和式(2)可以得到

$$g(\alpha) = \frac{RT^2}{E_0\beta} \frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{f(\alpha)} \tag{4}$$

$$\left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{(d\alpha/dt)}{(d\alpha/dt)_{0.5}} = \frac{f(\alpha) \cdot g(\alpha)}{f(0.5) \cdot g(0.5)} = y(\alpha) \tag{5}$$

$f(\alpha) \cdot g(\alpha)/[f(0.5) \cdot g(0.5)]$ 是与动力学参数和升温速率无关的函数.将其对分解率 α 作图,可以得出系列与动力学参数和升温速率无关的主曲线.常见的固相分解动力学模型的主曲线方程参见文献[12].不同模型的主曲线与实验点如图 4 所示.实线为机理模型的主曲线,“△”为升温速率为 $2.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的实验点.当分解率小于 0.5 时,实验点与图 2 中的几条主曲线基本重合,然而当分解率大于 0.5 时,实验点与

R3 机理的主曲线较为接近.因此 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解机理模型为三维相界面控制,热分解机理为 R3 机理:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5.88 \times 10^3 \exp(-\frac{8.52 \times 10^3}{T}) \times (1-\alpha)^{2/3}$$

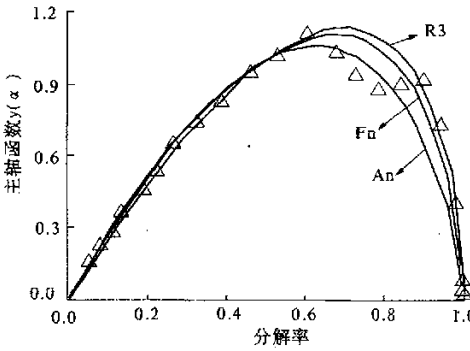


图 4 不同机理模型的主曲线及实验点

Fig.4 Master curves of different models and experimental points

4 结论

利用 TG-DSC 同步热分析仪采用程序升温法研究了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在氮气中的热分解动力学.在不同的升温速率下分解为一步反应,热分解温度为 339.5 K .采用多元非线性回归对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在氮气中的热分解动力学模型进行筛选,并利用主曲线法对其分解模

型进行判别,得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解的动力学参数.结果表明,分解过程受三维相界面控制,分解机理为 R3 机理. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解活化能为 $70.83 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 1.96×10^3 .

参考文献:

- [1] 尼尔丁米尔恩(英).武华萍,聂永亮译.家用洗涤剂中的氧漂白体系[J].日用化学品科学,2000,23(1):4-5,144.
- [2] ITO Y, MASHIKO T. Stable sodium sulfate - hydrogenperoxide - sodium chloride adduct and process for preparing same[P]. UK:1480884,1977.
- [3] 伊藤芳郎.安定化れた硫酸ナトリウム - 过氧化水素 - 盐化ナトリウム付加物[P]. JP:60-051611, 1985.
- [4] ITO Y, MASHIKO T. Stable sodium sulfate - hydrogen peroxide - sodium chloride adduct and process for preparing same[P]. US: 4005182, 1977.
- [5] 王鸿显,赵红坤,李娟,等.硫酸钠 - 过氧化氢 - 水三元体系相平衡研究[J].郑州大学学报(工学版),2003,24(3):67-71.
- [6] 李本斌,赵红坤,刘国际.硫酸钠过氧化氢加合物的制备及表征[J].郑州大学学报(工学版),2004,25(2):20-22.
- [7] PANI S, TERREY H. Compounds formed between hydrogen peroxide and sulphates, selenates, and tellurates in aqueous solution[J]. J. Am. Chem. Soc., 1955,77(21):3056-3063.
- [8] OPFERMANN J. Manual of the program NETZSCH Thermokinetics[M]. 1998.
- [9] MALEK J, CRIADO J M. A simple method of kinetic model discrimination. Part 1. Analysis of differential non - isothermal data [J]. Thermochemica Acta. 1994,236(1):187-197.
- [10] MALEK J. A computer program for kinetic analysis of non - isothermal thermoanalytical data [J]. Thermochemica Acta. 1989,138(2):337-346.
- [11] FLYNN J H. Thermal aanalysis kinetics - past, present and future[J]. Thermochemica Acta, 1992, 203(2): 519-526.
- [12] CRIADO J M, MALEK J, ORTEGA A. Applicability of the master plots in kinetic analysis of non - isothermal data [J]. Thermochemica Acta. 1989,147(2): 377-385.

Investigation on Thermal Decomposition Kinetics of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

JING Guo - yao¹, HAN Zhi - hui², LIU Guo - ji²

(1. First Chemical Plant, China Shenma Group Nylon 66 Salt Co. Ltd., Pingdingshan 467013, China;

2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The thermal decomposition kinetics of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was investigated by non - isothermal method in nitrogen atmosphere, simultaneous TG - DTG and TG - DSC curves were measured. The decomposition processes undergo a single step reaction under four heating rates of $8.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $6.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $4.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ and $2.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. The multivariate nonlinear regression technique was used to select kinetic model of thermal decomposition of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and several possible kinetic models are determined. The selected kinetic models of thermal decomposition of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were distinguished using master curves. The results indicate that the reaction type R3 well describes the decomposition process of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, the decomposition mechanism is three - dimensional phase boundary reaction, activation energy is $70.83 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and pre - exponent, 1.96×10^3 .

Key words: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; thermal decomposition kinetics; activation energy; multivariate nonlinear regression