

甲酸钠热分解行为的实验研究

张伟伟 陈晓春* 刘朝文 孙 巍 刘时伟

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 用差热—热重方法对甲酸钠的热分解过程进行了实验研究, 采用滴定分析技术分析了甲酸钠在不同条件下热分解产物的组成。研究发现: 在甲酸钠脱氢制草酸钠的工艺中, 加热速率和反应温度是影响草酸钠收率的重要因素。纯甲酸钠在 253 ℃ 熔融, 在 330 ℃ 左右缓慢分解为碳酸钠、氢气、一氧化碳和少量草酸钠; 高于 400 ℃ 发生激烈的放热反应, 甲酸钠脱氢转化为草酸钠; 高于 440 ℃, 草酸钠分解生成碳酸钠。因此, 为了高收率的获得目的产物草酸钠, 需要快速升温, 生成草酸钠的最佳温度为 400 ~ 420 ℃, 过度加热将导致草酸钠深度分解。

关键词: 甲酸钠; 草酸钠; 热分析

中图分类号: TQ150.6

引 言

草酸是一种重要的化工原料, 甲酸钠合成法是目前工业上应用最广泛的草酸生产方法, 其中, 甲酸钠脱氢制草酸钠的反应过程是整个工艺的核心与难点^[1-2]。研究甲酸钠的热分解行为, 对于掌握脱氢反应的机理, 选择最佳的脱氢工艺条件以提高草酸钠的收率具有重要意义。

本文用动态热分析法^[3]研究甲酸钠的分解条件, 测定了不同条件下产物的组成分布, 得到了甲酸钠在不同条件下的分解行为信息。

甲酸钠分解的主要目的产物为草酸钠, 平行副反应的产物为碳酸钠^[4], 在研究条件下, 草酸钠同样可以分解生成碳酸钠, 甚至以炭的形式析出, 这些副反应的发生势必因样品质量的变化干扰对主反应信息的判断, 为此, 本文还设计了系列化实验以获得草酸钠热分解的信息。

1 实验部分

1.1 实验药品和仪器

甲酸钠, 分析纯, 北京化学试剂公司; 草酸钠, 分析纯, 北京益利精细化学品公司。

Netzsch STA449 型差热—热重分析仪, 德国耐

施仪器制造有限公司; TG328A 型分析天平, 上海天平仪器厂; ZK-50 型可程序控温的加热炉, 上海自动化仪表六厂。

1.2 甲酸钠的动态热分析实验

在热分析仪中以氮气为载气, 将甲酸钠从 25 升温至 600 ℃, 设定不同的升温速率, 同时记录热重—差热分析 (TG-DTA) 的相关谱图。

1.3 草酸钠的动态热分析实验

在热分析仪中以氧气为载气, 将草酸钠从 25 升温至 600 ℃, 设定不同的升温速率, 记录相关谱图。

1.4 热分解产物的分析实验

甲酸钠热分解产物中可能存在多种物质: 甲酸钠、草酸钠、碳酸钠和炭。用分析天平准确称取一定量的甲酸钠, 放入可程序控温的加热炉中加热, 设置不同的反应条件, 经过一段时间后取出、称重, 并由下式计算失重率。

$$\text{失重率} = \frac{m - m'}{m}$$

式中, m 为样品初质量, g; m' 为样品末质量, g。

将产物用一定量的去离子水完全溶解, 过滤除炭, 取等量的 3 份滤液。用滴定分析法对分解得到的不同产物进行分析, 按照反应的计量关系, 计算产物中各物质的含量。产物中甲酸钠和草酸钠的含量采用文献^[5]给出的滴定分析方法获得, 碳酸钠的含量采用返滴定法^[6]获得。

2 结果与讨论

2.1 甲酸钠热谱图

图 1、2 是分别是甲酸钠以 5 K/min 和 15 K/min

收稿日期: 2007-06-04

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: chenxc@mail.buct.edu.cn

的升温速率得到的 TG/DTA 曲线,按照曲线的变化趋势,可以将曲线分为 5 个区域。

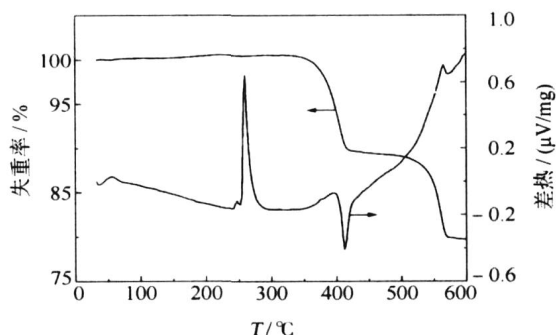


图 1 升温速率 5 K/min 时甲酸钠的热分析谱图

Fig. 1 TG/DTA trace of NaCOOH recorded at 5 K/min

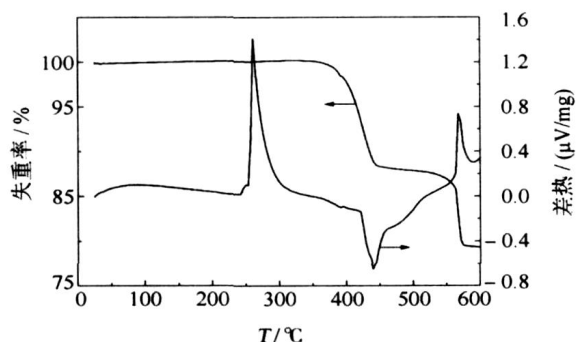


图 2 升温速率 15 K/min 时甲酸钠的热分析谱图

Fig. 2 TG/DTA trace of NaCOOH recorded at 15 K/min

区域 25 ~ 330 , TG 曲线为一平台, DTA 曲线在 258 左右有一个吸热峰,说明在这一阶段,甲酸钠没有发生分解反应,在 258 左右固体甲酸钠吸热熔融变为液态。纯甲酸钠的熔点为 253^[7],可以作为佐证。由于测温存在一定的时间差,不同速率下的 TG/DTA 曲线存在不同的滞后,以甲酸钠的熔点作为判断依据,图 1 曲线滞后于实际 5 左右,图 2 曲线滞后于实际 15 左右,在谱图的分析中需加以考虑。

区域 330 ~ 440 , TG 曲线出现质量快速变化的一个台阶,失重率约 10 % ~ 11 % ,同时,DTA 曲线有一个放热峰,说明甲酸钠在这一阶段开始分解,且分解过程伴有热量释放。根据升温速率快慢差异,失重率略有不同。图 1 的失重率小于图 2 的失重率,即加热速率越快,失重率越多。

区域 440 ~ 500 , TG 曲线较为平坦,只有 0.5 % 左右的失重,DTA 曲线没有明显的吸、放热峰,说明在这一阶段,样品甲酸钠已经完全分解,可能发生了连串副反应,草酸钠开始缓慢分解。

区域 500 ~ 580 , TG 曲线上又出现一个质量急剧变化的阶段,失重率约 8 % ~ 9 % ,同时,DTA 曲线有一个吸热峰。在这一温度范围内,草酸钠快速分解为碳酸钠。

区域 580 ~ 600 , TG 曲线相对平坦,DTA 曲线没有吸、放热峰,说明在这一阶段草酸钠已经完全分解,只是产物碳酸钠的单纯升温。

2.2 草酸钠热谱图

图 3、4 是草酸钠以 5 K/min 和 10 K/min 的升温速率得到的 TG/DTA 曲线,如前所述,不同升温速率会引起谱图曲线的滞后差异,滞后幅度与升温速度的值相当。按照曲线的变化趋势,可以将曲线分为 4 个区域。

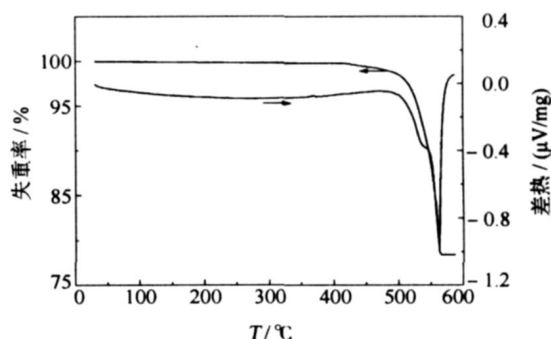


图 3 升温速率 5 K/min 时草酸钠的热分析谱图

Fig. 3 TG/DTA trace of Na₂C₂O₄ recorded at 5 K/min

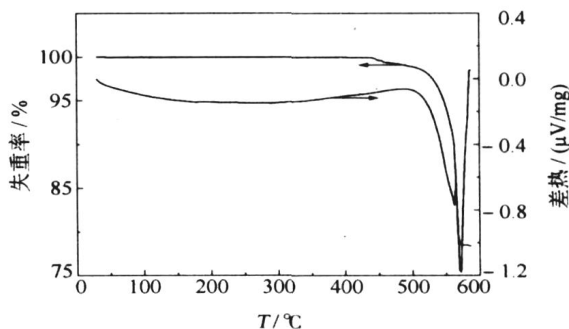


图 4 升温速率 10 K/min 时草酸钠的热分析谱图

Fig. 4 TG/DTA trace of Na₂C₂O₄ recorded at 10 K/min

区域 25 ~ 420 , TG 曲线为一平台, DTA 曲线没有明显的峰,说明在这一阶段,没有失重反应发生,只是草酸钠的升温。

区域 420 ~ 480 , TG 曲线有很小的质量变化,失重率 1 % 左右,DTA 曲线没有明显的峰,该过程对应甲酸钠热谱图(图 1、2)的区域 ,草酸钠开始缓慢分解。

区域 480 ~ 560 , TG 曲线上出现一个质

量急剧变化的阶段,失重率 20 %左右,同时,DTA 曲线有一个明显的吸热峰,这与甲酸钠热分解谱图第四阶段的情况非常相似。在这一温度范围内,草酸钠分解速率加快,随着温度的不断升高,还会有少量炭生成。

区域 560 ~ 600 ,TG 曲线相对平坦,DTA 曲线没有吸、放热峰,说明在这一阶段草酸钠已经完

全分解,只是产物碳酸钠的单纯升温。

2.3 热分解产物的分析

在热分析谱图中,随着升温速率变化,甲酸钠 TG-DTA 曲线会产生差异,对甲酸钠热分解产物的分析实验可以量化升温速率变化对产物组成分布产生的影响。不同条件下甲酸钠的热分解产物分析结果如表 1 所示。

表 1 甲酸钠的热分解产物分析

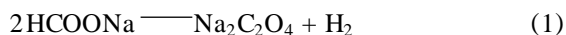
Table 1 Analysis of products of the thermal decomposition of sodium formate

实验序号	T/	t/ min	失重率/ %	热分解产物 w/ %		
				甲酸钠	草酸钠	碳酸钠
1	300	120	0	100	无	无
2	350	30	0.3007	81.676	2.584	15.74
3	350	120	17.812	16.395	21.049	62.556
4	400	30	15.096	27.321	26.034	46.645
5	400	120	18.048	16.26	23.419	60.321
6	450	30	12.993	3.415	48.25	48.335
7	450	120	19.22	无	17.467	81.401
8	500	30	14.158	无	33.32	66.68
9	550	30	21.508	无	无	几乎全部,另有少量炭
10	600	30	22.649	无	无	几乎全部,另有少量炭

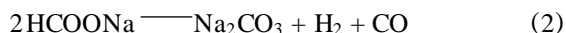
从甲酸钠的热分解产物分析中可以看出:300 以下,样品甲酸钠不会发生分解反应;温度达到 350 ,甲酸钠开始分解,产物是草酸钠和碳酸钠,且碳酸钠含量大于草酸钠含量。随着反应时间的增长,产物中草酸钠的含量增加;温度达到 400 后,甲酸钠分解速率加快,向生成草酸钠方向进行,且随着时间的延长,碳酸钠的含量逐渐增多;450 ~ 500 ,甲酸钠的分解速率更快,随着反应时间的延长,产物草酸钠分解为碳酸钠;550 以上,甲酸钠热分解生成碳酸钠且伴有炭生成。

2.4 甲酸钠热分解历程

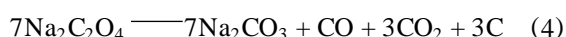
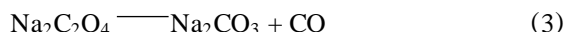
当甲酸钠受热分解时会发生以下反应
主反应:



平行副反应:



连串副反应(草酸钠过热分解反应):



将甲酸钠热分解产物的分析结果与热谱图分析

的结果进行比较,可知:甲酸钠的脱氢过程是主反应(1)和平行副反应(2)相互竞争的过程,甲酸钠在 330 开始分解,低温段(330 ~ 400),副反应的反应速率大于主反应的反应速率;高温段(400 ~ 440),主反应速率明显加快,产物中草酸钠的比例明显增加。

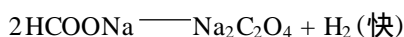
继续加热,当温度高于 440 时,产物草酸开始分解,发生反应(3)、(4),最终产物是碳酸钠和少量炭。纯草酸钠的热分析谱图中,草酸钠在 420 就开始分解,因此,在甲酸钠脱氢过程的温度控制中,应将最佳温度段控制在 400 ~ 420 之间。将上述分析整理,得到甲酸钠在各个温度阶段的分解历程如下。

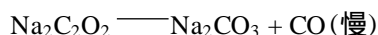
25 ~ 330 时熔融

330 ~ 400 时存在两个反应:



400 ~ 420 时存在 3 个反应:

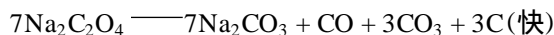




420 ~ 500 时甲酸钠全部消耗,少量草酸钠分解:



500 ~ 580 时草酸钠迅速分解:



580 ~ 600 时草酸钠全部分解为碳酸钠。

3 结论

甲酸钠脱氢制草酸钠的过程中,加热速率和反应温度是影响草酸钠收率的重要因素,要获得较高的草酸钠收率,应当尽量缩短升温时间,控制温度范围,最佳反应温度是 400 ~ 420 ,过度加热将导致草酸钠深度分解。

参考文献:

- [1] 王东方. 草酸市场前景及生产应用[J]. 化工技术经济, 2003, 21(3): 20 - 22.
- [2] 杨建一. 由甲酸钠生产草酸钠连续脱氢工艺路线探讨[J]. 化学工程, 1997, 25(4): 50 - 52.
- [3] 江涛, 祝美丽, 鲁玉祥, 等. 固态反应动力学热分析方法浅析[J]. 材料导报, 2002, 16(2): 18 - 20.
- [4] 吕晓华, 张正方, 唐军. 甲酸铯热分解行为研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23: 197 - 200.
- [5] 陈金水. 甲酸钠合成液在生产控制中的分析方法[J]. 林产化工通讯, 1995, 4(1): 11 - 12.
- [6] 阎俊英, 刘德龙. 利用返滴定法确定碳酸钠第一计量点的探讨[J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 2000, 24(3): 371 - 372.
- [7] 刘光启. 化学化工物性数据手册: 有机卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

Formation of sodium oxalate by thermal decomposition of sodium formate

ZHANG WeiWei CHEN XiaoChun LIU ZhaoWen SUN Wei LIU ShiWei

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The thermal decomposition of sodium formate, HCOONa , has been studied by thermogravimetric and differential thermal analyses. The products of thermal decomposition were analyzed by titrimetry. It was shown that after melting at 253 , sodium formate slowly decomposes by hydrogen loss to Na_2CO_3 , CO and $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ at 330 . The rate of the decomposition reaction increases markedly at 400 , associated with a large exothermic change. Sodium oxalate subsequently decomposes to sodium carbonate on heating above above 440 . It was found that both the heating rate and maximum temperature have a significant effect on the yield of sodium oxalate. In order to maximize the yield of sodium oxalate, sodium formate should be heated as rapidly as possible in order to shorten the reaction time, with the optimum temperature of thermal decomposition being from 400 to 420 . Overheating may cause decomposition of the sodium oxalate.

Key words: sodium formate; sodium oxalate; thermal analysis

中国学术期刊综合引证年度报告(2007) 公布

2007 版中国学术期刊综合引证年度报告中有关我刊的计量指标统计如下:总被引频次 584,影响因子 0.481,5 年影响因子 0.510,即年指标 0.055,他引总引比 0.96,被引期刊数 330,被引半衰期 4.4,2006 载文量 163,基金论文比 0.61,Web 即年下载率 42.6%。

上述各项计量指标是根据《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)》2006 年 6500 余种统计刊源析出的 290 余万条中国期刊引文数据及 CNKI“中国期刊网”中心网站 2006 年 1 ~ 12 月全文下载记录(2.1 亿余篇次)的大样本数据统计分析而得。