

量热测定HZSM-5分子筛的润湿热

李玉光 钟秋玫 曾昭槐

(中山大学化学系)

叶孝兆

(广州轻工业学校)

润湿热测定是研究沸石性能的一种重要手段,前人对于离子交换的A、X、Y、L和丝光沸石在水或有机液体中的润湿热作了大量的研究,从这些数据估计了交换阳离子对水的积分吸附热的影响^[1]、沸石结构的特性^[2-4],阐明沸石催化活性中心的性质^[5],沸石的质子酸及其对催化作用的关系^[6]等。

ZSM-5是一种新型分子筛,它在吸附和催化过程中显示出优异的形状选择性质受到普遍的重视,国内外对它的研究十分活跃,而从润湿热角度来研究该类沸石的性能尚未见报导。本文报导的是用热导式自动量热计对不同温度焙烧的HZSM-5分子筛在不同极性液体中测得的润湿热。

1. 实验材料与仪器

HZSM-5分子筛:由本系催化组提供,残钠量为0.05%。

水:蒸馏水按文献^[7]纯化,

苯:分析纯,经4A分子筛脱水重蒸。

正己烷:化学纯试剂按文献^[8]精制。

RD-1型热导式自动量热计,四川大学制造。

2. 实验方法

(1) 电能标定,测定量热计热量常数 K ^[9]。给量热容器内的电加热器以一定电能 Q ,记录仪上相应的峰面积 A 用辛普森数值积分法,在TRS-80微处理机上计算。由 Q/A 算出热量常数,其平均值

$$K = 1.7953 \times 10^{-3} \text{卡/毫米}^2。$$

对于2卡以上的总热量记录曲线下的峰面积大于1100毫米²,测定的相对误差不大于0.5%。

(2) 样品处理:样品按拟定的温度焙烧3小时,然后迅速移入干燥器中待用。

本文1983年9月收到。

差热和热重分析数据由中山大学地质系李向荣测定。

(3) 润湿热测定：把经处理的样品装入直径为10毫米的薄壁玻璃泡内，称重(W)后在120℃温度下烘2小时，随即密封，待冷至室温后放进量热计的反应管中，恒温1.5小时以上，至记录仪基线平稳，即用胶木棒轻压玻璃泡至碎，使沸石与液体接触，热效应大小在记录仪上记录出相应的峰面积。每种样品重复2~3次。利用已标定的热量常数K，按 $Q = KA$ ，即可算出相应的热效应Q。为了考察胶木棒轻击玻璃泡时给予体系机械能的影响，按同样操作做空白试验，结果影响甚微，可忽略。

全部过程均在 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下进行。

3. 结果和讨论

典型的量热曲线如图1。按峰面积算得的热效应Q和以卡每克分子筛样品表示的润湿热 ΔH 列于表1中。润湿热 ΔH 对分子筛的焙烧温度t作图，结果如图2。

从表1数据及图2可知：

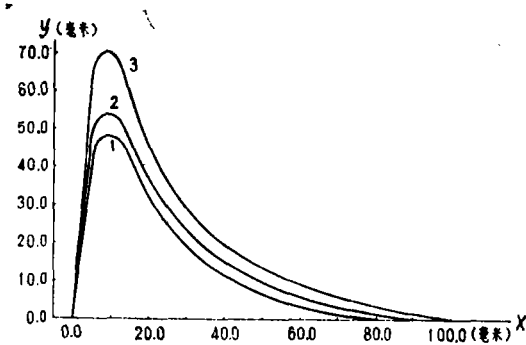


图1 经400℃焙烧的样品的量热曲线
x—走纸距离 y—峰高
1—水，样品重548.80毫克
2—苯，样品重403.01毫克
3—正己烷，样品重312.90毫克

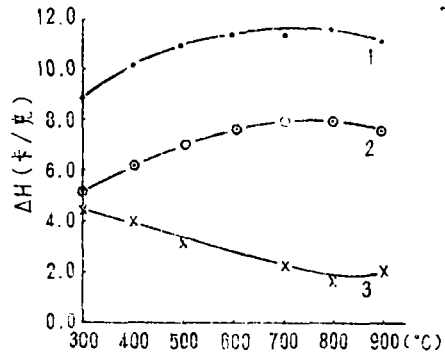


图2 HZSM—5的润湿热与处理温度的关系
1—正己烷
2—苯
3—水

表1 HZSM—5分子筛在不同液体中的润湿热

样品处 理温度	水 (4 毫升)				苯 (6 毫升)				正己烷 (4 毫升)			
	W (毫克)	A (毫米) ²	Q (卡)	ΔH (卡/克)	W (毫克)	A (毫米) ²	Q (卡)	ΔH (卡/克)	W (毫克)	A (毫米) ²	Q (卡)	ΔH (卡/克)
300℃	528.52	1304.3	2.34	4.43	410.43	1175.4	2.11	5.14	540.00	2699.7	4.85	8.99
400℃	548.80	1236.7	2.22	4.05	403.01	1416.8	2.48	6.16	321.90	1860.0	3.34	10.37
500℃	283.52	502.7	0.90	3.18	404.40	1577.5	2.83	7.00	384.75	2349.3	4.22	10.96
600℃	—	—	—	—	405.85	1750.2	3.14	7.74	358.13	2254.2	4.05	11.30
700℃	314.85	436.3	0.78	2.49	415.81	1805.4	3.24	7.79	518.70	3253.0	5.84	11.26
800℃	600.40	537.7	0.96	1.61	409.00	1798.8	3.23	7.90	790.99	5191.3	9.32	11.78
900℃	802.40	851.3	1.53	1.90	406.98	1744.2	3.13	7.68	606.20	3848.3	6.91	11.40

(1) HZSM—5分子筛在水、苯和正己烷中的润湿热大小顺序是： $\Delta H_{(水)} > \Delta H_{(苯)} < \Delta H_{(正己烷)}$ 。相同温度处理的样品， $\Delta H_{(苯)}$ 为 $\Delta H_{(水)}$ 的1~4倍， $\Delta H_{(正己烷)}$ 为 $\Delta H_{(水)}$ 的2~7倍，表明HZSM—5分子筛具有明显的憎水亲“油”特性。

(2) 随着HZSM—5分子筛处理温度的提高，在水中的润湿热相应减小，而在正己烷和苯的润湿热却逐步增大。但是经900℃焙烧的样品，在水中的润湿热又略有增高，而在正己烷和苯中的润湿热则稍有降低。

润湿热是固体表面和固—液界面之间的能量差，假设分子间的作用力有加和性，则实验测得的润湿热可以看作是色散力、极化力和液体永久偶极子与固体表面静电场相互作用贡献的总和⁽⁵⁾。水分子是极性很强的分子，它在沸石上的吸附主要是沸石表面亲水中心和水分子的特定作用，这种亲水中心通常认为是沸石表面的硅羟基及与四配位铝相关的阳离子，而 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 表面实际上是疏水的⁽¹⁰⁾。所以上述特定作用便是骨架中Al原子的OH基对水分子的负极中心的吸引，结果形成了氢键。可见，极性的沸石骨架和水分子作用直接与单胞骨架的铝含量有关。按照Barrer和Cram⁽¹⁾的观点：不管沸石结构相同与否，晶胞中的电荷密度是决定沸石在水中润湿热大小的主要因素。如所周知，ZSM—5分子筛是高硅铝比的沸石，比之通常的A、X、Y型沸石，单胞中Al原子少得多，因此对水的吸引相对也少得多，表现出润湿热很小。而正己烷和苯是非极性的物质，它们与沸石表面的作用主要是色散力，因此表现出较显著的亲和性。但是苯和正己烷的性质毕竟又有差别，故它们对HZSM—5分子筛的润湿热也大小不同，正是HZSM—5沸石骨架铝含量低的特点，以及水、苯和正己烷分子极性的不同，决定了这种分子筛在这些液体中的润湿热的大小顺序，表现出所谓憎水亲“油”的特征。按照这一特征，可能利用这类分子筛从水中分离少量有机杂质。

随着样品焙烧温度提高，沸石表面将脱羟、失铝^(11,12)，亲水中心相应减少，和水的作用随之减弱，因而表现出在水中的润湿热随处理温度提高而逐步减少的趋势。这一变化趋势与同样品的热重分析结果(图3和表2)有平行的关系，失水率随沸石焙烧温度而递减，正说明其表面亲水基团逐步消失，故吸水性相应下降。

另一方面，在沸石骨架没有发生崩塌(图3表明各样品的差热曲线一致；图4所示900℃焙烧的x射线衍射谱无晶型转变，也未出现无定形峰)的前提下，表面羟基的减少，必然使疏水的 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 表面扩大，即其非极性增强，结果便使在苯和正己烷中的润湿热随焙烧温度提高而逐步增加。

经900℃焙烧的样品，润湿热又稍有起伏。可能这时骨架铝继续从沸石骨架脱出而转变成铝阳离子 AlO^+ ^(11,12)，由于 AlO^+ 增多，它和水的作用比起因脱羟而导致润湿热

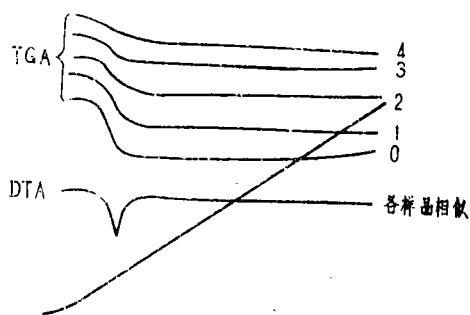


图3 样品的差热(DTA)和热重(TGA)谱图
升温速度10℃/分，终温1000℃，参比物 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$
0—未经焙烧； 1—600℃焙烧；
2—700℃焙烧； 3—800℃焙烧；
4—900℃焙烧。

减少的效应还要大,因而此时表现出在水中的润湿热略有提高。 AlO^+ 在沸石孔道内有可能继续缩合成铝阳离子群^[12],这样就会对正己烷和苯进入孔道内部产生位阻,使部份表面未能和苯及正己烷接触,因而在苯和正己烷中的润湿热转向下降。

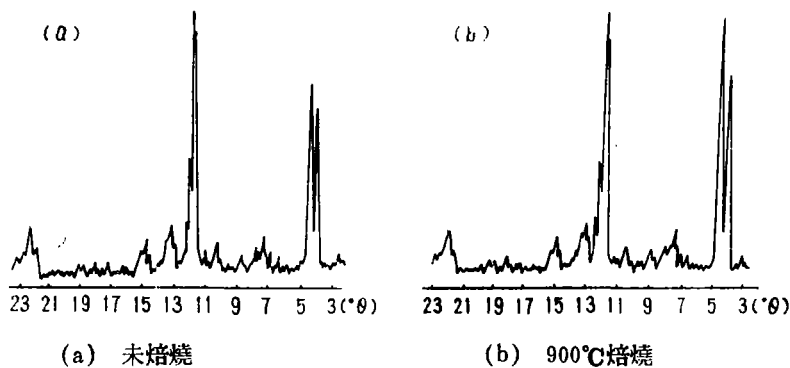


图4 样品的x—射线衍射谱图

$\text{CuK}\alpha$, 管压30千伏, 管流8毫安, $\text{DS}:0.6$ 毫米, $\text{RS}:0.3$ 毫米, 测角仪转速 $1^\circ/\text{分}$

表2 HZSM—5分子筛失重率随温度变化

样品号	处理温度 ($^\circ\text{C}$)	样品重量 (毫克)	失重 (毫克)	失重率 (%)
0	未经处理	279	11.0	3.94
1	600	312	11.0	3.53
2	700	280	10.0	3.57
3	800	215	5.0	2.33
4	900	280	5.0	1.78

4. 结 论

HZSM—5分子筛在水和苯及正己烷中的润湿热差别很大,体现了这种分子筛骨架铝含量低、表面极性较弱的特征。随着焙烧温度的提高, HZSM—5在水中的润湿热相应下降,而在苯和正己烷中的润湿热逐步上升,表明热处理对HZSM—5分子筛有脱羟、脱铝作用。至于处理温度大于 800°C 后,在水中的润湿热回升,而在苯和正己烷中的润湿热下降的现象,可能与表面 AlO^+ 离子增多,对水的作用加强和在孔道中形成 AlO^+ 离子群,对苯和正己烷的进入发生空间障碍有关。

参 考 文 献

- [1] R.M.Barrer and, P.J.Cram, *In Molecular Sieve Zeolites, Adv.Chem. Series*, 102 (1971), 105.
- [2] B.Coughlam and W.M.Carroll, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 72 (1976), 2016.

- [3] B.Coughlan, W.M.Carroll and W.A.McCam, *J. Catal.*, **45** (1976), 332.
- [4] B.Coughlan and W.M.Carroll, *J.Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77** (1981), 3073.
- [5] Kazuo Tsutsumi and Hiroshi Takahashi, *J.Phys. Chem.*, **74**(1970), 2710.
- [6] B.Coughlan, W.M.Carroll, P.Kavanagh, et al., *J. Chem, Tech. Biotechnol* **31** (1981), 1.
- [7] 于忠等译, 无机化学试剂手册, 化学工业出版社, (1958), 114。
- [8] 韩广旬等译, 有机制备化学手册, 石油化学工业出版社, (1977)。
- [9] 田安民等, 石油炼制, (1979), **9**, 41。
- [10] N.Y.Chen, *J. Phys. Chem*, **80** (1976), 60.
- [11] J.Scherzer, J.L.Bass, *J. Catal.*, **46**(1977), 100.
- [12] 王建民等, 石油化工, (1982), **10**, 656.