

文章编号: 0253-2409(2005)01-0117-04

环戊烷和环己烷在 silicalite-1 分子筛上的热脱附行为

代敏¹, 班红艳², 张晓彤¹, 宋丽娟¹, 孙兆林¹

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要:采用智能质量分析仪(IGA)及TG/DTG法研究了环戊烷和环己烷在硅沸石 silicalite-1 上的热脱附行为。当环戊烷在 silicalite-1 上吸附量小于 4 m/uc 时, TG/DTG 曲线表明环戊烷在 silicalite-1 上存在一个脱附过程。吸附量大于 4 m/uc, TG 曲线显示热脱附过程明显分为两个阶段, DTG 曲线中出现两个明显的脱附峰, 彼此分离。环己烷在 silicalite-1 上只存在一种脱附过程, DTG 曲线只出现一个脱附峰。从环戊烷和环己烷的热脱附曲线中也可看出, 随着吸附量的增加脱附峰温逐渐向高温方向偏移。

关键词: TG/DTG; silicalite-1; 热脱附

中图分类号: TQ 028.1 **文献标识码:** A

硅沸石 silicalite-1 与 ZSM-5 沸石具有相同的骨架结构, 每个晶胞中有两组十氧元环直孔道和两组十氧元环弯曲孔道, 孔径分别为 0.54 nm × 0.56 nm 和 0.51 nm × 0.55 nm, 孔容积 0.18 mL/g。硅沸石 silicalite-1 是 MFI 系列沸石骨架中不含铝的成员, 它的疏水/亲有机物的吸附特性来源于骨架结构的完美^[1-3]。用 TG/DTG 法研究沸石与吸附质间相互作用的强弱, 可以从理论上揭示吸附质分子与分子筛间相互作用的本质, 为吸附质分子在分子筛孔道中的分布提供重要依据, 这对选择吸附分离材料和纯化工艺以及催化剂设计具有重要的意义。目前国内外已广泛采用 TG/DTG 法研究了不同吸附质在分子筛上的吸附和热脱附性能^[4-10], 但是对于环戊烷和环己烷在 silicalite-1 分子筛上的热脱附性能研究很少。本工作采用 TG/DTG 法研究吸附于硅沸石微孔内的环戊烷和环己烷的热脱附过程, 并讨论了吸附质的吸附量以及吸附质分子尺寸大小对脱附过程的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器 热重曲线的测定采用 Hiden 公司的智能质量分析仪(Intelligent Gravimetric Analysis)系统, 包括恒温微量电子天平(精度为 ±0.1 μg)、控温系统(精度为 ±0.1 °C)、泵、质量流量控制系统。所用的吸附质环戊烷为瑞士 Fluka 公司生产, 分析纯(纯度 > 99%), 环己烷为上海试剂一厂生产, 色谱纯(纯度 > 99%)。吸附剂 silicalite-1 由英国爱

丁堡大学(University of Edinburgh)化学系提供, 其为高结晶度的立方体(4 μm × 3 μm × 4 μm), 硅铝比大于 1 000。

1.2 实验方法 恒温天平中装填吸附剂(约 121 mg), 然后在真空度为 10⁻⁵ Pa ~ 10⁻⁷ Pa, 773 K 下活化 10 h, 吸附质用液氮反复冷却和融解, 同时进行抽真空, 以除去溶解的空气。设置吸附压力点, 待其平衡后, 通过软件控制整个系统以 20 °C/min 的速率进行程序升温至 400 °C, 同时跟踪记录每个压力点下吸附剂相对于时间的质量变化。采用计算机实时监测脱附接近平衡时的速率并且分析这些数据。

2 实验结果与讨论

2.1 环戊烷在硅沸石 silicalite-1 上的热脱附行为

硅沸石结构中每个晶胞有四个交叉孔道, 环戊烷分子临界直径和长度分别是 0.64 nm 和 0.65 nm, 与 silicalite-1 的孔道直径接近。室温下环戊烷在 silicalite-1 上的吸附量可达到 9 m/uc^[11] (每单位晶胞的分子数, 简称为 m/uc)。图 1 是吸附量为 2.4 m/uc 时环戊烷在 silicalite-1 上的 TG 和 DTG 曲线。从 TG 曲线可以看出, 环戊烷的脱附发生在某一温度区域, 而不是发生在某一特定的温度。随着温度的升高, 脱附速率出现一极大值, DTG 曲线上出现一个脱附峰。

图 2 给出了吸附量为 6.3 m/uc 时环戊烷在 silicalite-1 上的 TG 和 DTG 曲线。图 2 中的 DTG 曲线出现两个脱附峰, 环戊烷在 silicalite-1 的热脱附

收稿日期: 2004-04-16; 修回日期: 2005-01-11

基金项目: 国家自然科学基金(20343006)。

联系作者: 孙兆林, Tel: 0413-6650568, Fax: 0413-6650866, E-mail: zlsun56@263.net。

作者简介: 代敏(1978-)女, 安徽灵璧人, 硕士研究生, 主要从事微孔与中孔材料的研究。

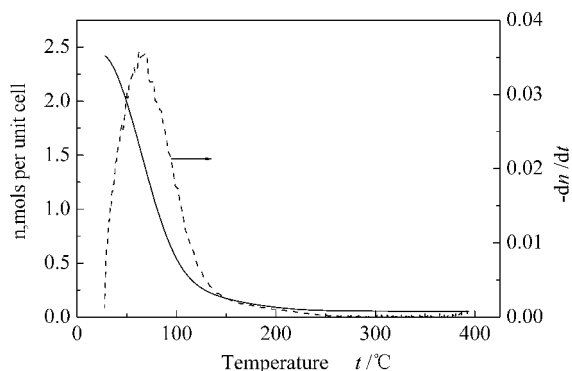


图1 吸附量为 2.4 m/uc 时环戊烷在 silicalite - 1 上的 TG/DTG 曲线

Figure 1 TG/DTG profiles of cyclopentane in silicalite - 1 at the initial adsorption loading of 2.4 m/uc heating rate 20 °C/min

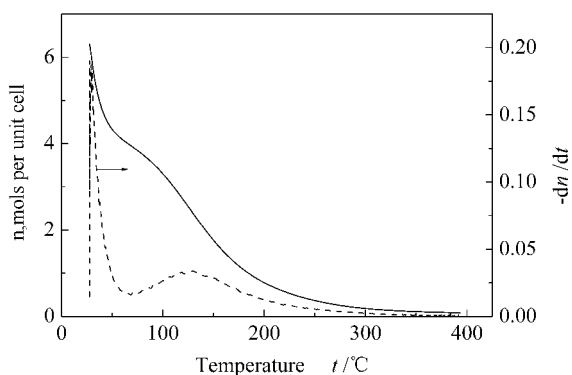


图2 吸附量为 6.3 m/uc 时环戊烷在 silicalite - 1 上的 TG/DTG 曲线

Figure 2 TG/DTG profiles of cyclopentane in silicalite - 1 at the initial adsorption loading of 6.3 m/uc heating rate 20 °C/min

表1 不同吸附量的环戊烷在 silicalite - 1 上的热脱附数据

Table 1 Thermal desorption data of cyclopentane in silicalite - 1 (linear heating rate 20 °C/min)

Adsorption loading / (m · uc ⁻¹)	Temperature of desorption peak t / °C	Integral area of DTG curves	Adsorption loading at inflection point of TG curves m/uc
2.4	62.27	2.38	—
4.0	80.94	3.96	—
5.0	27.17, 110.34	1.12, 3.87	3.94
6.3	27.59, 129.97	2.37, 3.82	3.95
7.5	34.26, 132.95	3.53, 3.80	3.96
8.3	42.08, 150.75	4.28, 3.84	3.89
9.1	54.71, 223.42	4.89, 3.91	4.21

* m/uc : molecule per unit cell

曲线中存在两个不同的阶段,与文献提到的两种吸附机理一致^[4-6]。第一阶段的脱附峰尖,主要发生在 26 °C ~ 70 °C,这一阶段对应的是与 silicalite - 1 骨架相互作用较弱的环戊烷的脱附过程。第二阶段的脱附峰宽,主要发生在 70 °C ~ 250 °C,这一阶段对应的是与 silicalite - 1 分子筛微孔表面相互作用较强的环戊烷的脱附过程。表 1 中给出了不同吸附量时环戊烷在 silicalite - 1 上的热脱附数据。从表 1 可以看出随着吸附量的增加,环戊烷的脱附峰逐渐向高温方向偏移,低温峰对应脱附掉的环戊烷的量逐渐增加,高温峰处脱附掉的环戊烷的量逐渐降低。当环戊烷的吸附量大于 4 m/uc,升温脱附时,随着吸附量的增加,silicalite - 1 分子筛微孔表面与环戊烷分子接触的机会增加,分子筛微孔表面与吸附质之间的相互作用力增强,升温脱附时的脱附速率增大,脱附温度逐渐向高温方向偏移。从图 2 和表 1 中还可以看出,TG 曲线的拐点都是在 4 m/uc 处,这一点与文献 [7, 8] 报道一致。

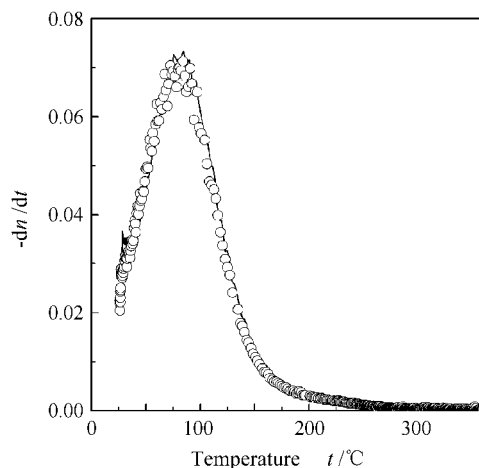


图3 环戊烷的吸附量为 4 m/uc 及经 54 °C 预处理后的 5 m/uc 在 silicalite - 1 上的 DTG 曲线

Figure 3 DTG profiles of desorption of cyclopentane in silicalite - 1

full line : silicalite - 1 adsorbed cyclopentane 5 m/uc pretreated at 54 °C ; dot : silicalite - 1 adsorbed cyclopentane 4 m/uc

为了更清楚地研究环戊烷在 silicalite - 1 上的热脱附过程,预先吸附 5 m/uc 环戊烷的 silicalite - 1 先从室温下以 20 °C/min 的升温速率程序升温到 54 °C,然后冷却到室温,压力点设置到起始吸附量为 4 m/uc 时所需的压力,再程序升温到 400 °C,实验结果发现低温峰消失。这说明低温峰的大小和位置与

吸附剂的覆盖度有关,高温峰的位置向低温方向偏移。这一点与文献 [9] 报道的苯在 silicalite - 1 上的 PDTG 曲线不同。而此时的 DTG 曲线与预先吸附 4 m/uc 环戊烷时 silicalite - 1 的热脱附 DTG 曲线完全吻合,如图 3 所示。这说明环戊烷在 silicalite - 1 上热脱附过程中脱附峰之间存在平衡关系。这一点也可以解释上面所讨论的环戊烷热脱附 TG 曲线在 4 m/uc 处出现拐点的现象。

2.2 环己烷在硅沸石 silicalite - 1 上的热脱附行为

室温下,环己烷在 silicalite - 1 上饱和吸附量只能

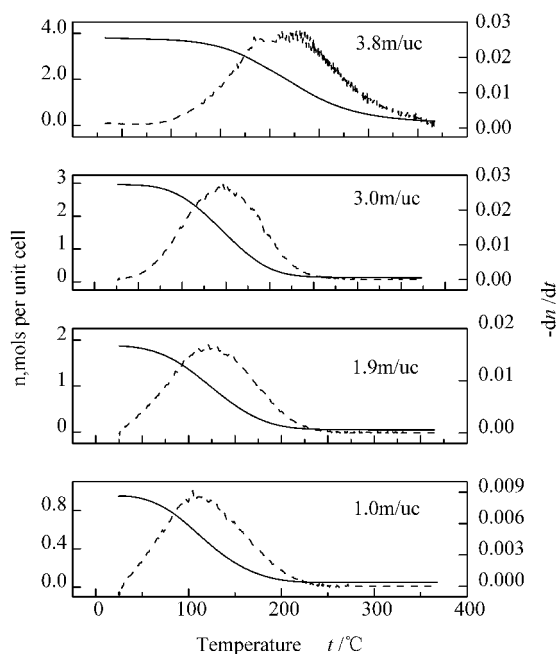


图 4 不同吸附量下环己烷在 silicalite - 1 上的 TG/DTG 曲线

Figure 4 TG/DTG profiles of cyclohexane in silicalite - 1 at different loading

heating rate 20 °C/min

达到 4 m/uc^[12], 实验中给出了吸附量为 1 m/uc ~ 3.8 m/uc, 升温速率为 20 °C/min 时环己烷在 silicalite - 1 上的 TG/DTG 曲线, 如图 4 所示。从图 1、图 2 和图 4 的对比中可以看出, 环己烷的热分析图中只有一个脱附峰, 低温区没有出现脱附峰。随着吸附量的增加, silicalite - 1 分子筛微孔表面与环己烷分子的接触机会增加, 吸附质 - 吸附质之间以及吸附质 - 吸附剂之间的相互作用力增强, 升温脱附时, 环己烷克服吸附剂孔道对其的范德华力作用所需要的能量高, 因此脱附温度逐渐升高, 这一点与环戊烷的热脱附规律一致。环己烷是船型或椅型结构, 它的动力学直径为 0.69 nm, 比环戊烷的动力学直径大, 因此它在硅沸石中的空间障碍显著, 受到的扩散阻力大, 扩散速率小, 在相同吸附量下, 环己烷的脱附温度高于环戊烷的脱附温度。

3 结 语

(1) 环戊烷在 silicalite - 1 上吸附量小于 4 m/uc 时, 其 TG/DTG 曲线表明该系统只发生一个脱附过程。随着吸附量的增加, 环戊烷的脱附峰温度逐渐向高温方向偏移。当环戊烷的吸附量大于 4 m/uc 时, 环戊烷在 silicalite - 1 上的热脱附存在两个过程。环戊烷热脱附曲线在 4 m/uc 处出现拐点。

(2) 环戊烷的吸附量为 5 m/uc 时, 经 54 °C 预处理后, 第一个脱附峰完全消失, 此时 DTG 曲线与吸附量为 4 m/uc 时的 DTG 曲线完全吻合。

(3) 环己烷在 silicalite - 1 上的热脱附只存在一个过程, 与环戊烷相比, 相同吸附量下, 环己烷在低温区没有出现脱附峰, 脱附温度比相应的环戊烷的脱附温度高。

参考文献:

- [1] Yiwen Yang, Lovat V C Rees. Adsorption of normal hexane in silicalite - 1 : an isosteric approach [J]. *Microporous Mater* , 1997 , 12(1 - 3) : 117 - 122.
- [2] SONG L. Advanced studies of diffusion and adsorption in zeolites using the frequency - response method [D]. Edinburgh : University of Edinburgh , 1999.
- [3] 孙尧俊, 黄月芳, 吴泰琰, 等. 疏水硅沸石(silicalite - 1) 结构性质的表征 [J]. 化学学报, 1994 , 52(6) : 573 - 577. (SUN Yao - jun , HUANG Yue - fang , WU Tai - liu , et al . Structure characterization of hydrophobic zeolite silicalite - 1 [J]. *Acta Chimica Sinica* , 1994 , 52(6) : 573 - 577.)
- [4] Robin E Richards , Lovat V C Rees. Temperature programmed desorption of sorbates from zeolites. Part 1. Constant coverage , variable heating rate method [J]. *Zeolites* , 1986 , 6(1) : 17 - 25.
- [5] Chen Li - feng , Lovat V C Rees. Temperature - programmed desorption of hydrocarbons from ZSM - 5 , ZSM - 11 , and Theta - 1 : Part I. n - hexane and n - octane [J]. *Zeolites* , 1988 , 8(3 - 5) : 310 - 316.
- [6] Li - feng Chen , Lovat V C Rees. Temperature - programmed desorption of hydrocarbons from ZSM - 5 , ZSM - 11 , and

- Theta - 1 : Part II. p - Xylene and benzene [J]. *Zeolites* , 1990 , **10**(7) : 626 - 633.
- [7] Yiwen Yang , Lovat V C Rees. Temperature programmed desorption of normal alkanes from silicalite - 1 [J]. *Microporous Mater* , 1997 , **12**(4 - 6) : 223 - 228.
- [8] 曾虹, 姜慧文, 龙英才, 等. MFI沸石上对二甲苯的热脱附 [J]. *物理化学学报* , 1995 , **11**(3) : 252 - 256.
(ZENG Hong , JIANG Hui - wen , LONG Ying - cai , *et al* . The influence of micro structure of silicalite and rich - silica ZSM - 5 and desorption properties of p - xylene [J]. *Acta Physico - Chimica Sinica* , 1995 , **11**(3) : 252 - 256.)
- [9] MALOVIC D , VUCELIC D. Application of thermal analysis for explaining the sorption of benzene and n - hexane on silicalite [J]. *Therm Anal* , 1998 , **53**(3) : 835 - 842.
- [10] 刘雷, 厉学武, 赵琥, 等. 辅助有机胺对介孔分子筛 MCM - 41 合成及其性质的影响 [J]. *燃料化学学报* , 2004 , **32**(1) : 78 - 82.
(LIU Lei , LI Xue - wu , ZHAO Hu , *et al* . Effect of auxiliary organic amine on the synthesis and pore structure properties of MCM - 41 mesoporous molecular sieves [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* , 2004 , **32**(1) : 78 - 82.)
- [11] 张晓彤, 段林海, 蒋施, 等. 重量法测定环戊烷在 silicalite - 1 分子筛上的吸附特性 [J]. *分析实验室* , 2002 , **21**(6) : 29 - 32.
(ZHANG Xiao - tong , DUAN Lin - Hai , JIANG Shi , *et al* . Determination of the adsorption feature of cyclopentane in silicalite - 1 by using intelligent gravimetric analyzer [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* , 2002 , **21**(6) : 29 - 32.)
- [12] Magalhães Fernão D , Laurence Robert L , Conner Curtis W. Diffusion of cyclohexane and alkylcyclohexanes in silicalite - 1 [J]. *J Phys Chem* , 1998 , **102**(13) : 2317 - 234.

Thermal desorption behavior of cyclopentane and cyclohexane in silicalite - 1 zeolites

DAI Min¹ , BAN Hong - yan² , ZHANG Xiao - tong¹ , SONG LI - juan¹ , SUN Zhao - lin¹

(1. *College of Petrochemical Engineering , Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology , Fushun 113001 , China ;*

2. College of Chemistry and Chemical Engineering , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

Abstract : The thermal desorption behaviors of cyclopentane and cyclohexane in silicalite - 1 was studied by using IGA and TG/DTG methods. Only one thermal desorption course was observed in TG profiles when the initial adsorption loading of cyclopentane in silicalite - 1 is lower than 4 m/uc. However , two obvious thermal desorption courses appeared in TG profiles when the initial adsorption loadings is higher than 4 m/uc. And there is an inflection at about 4 m/uc on the TG curves. The DTG profiles of cyclopentane exhibited two distinctive peaks separated each other. Only one thermal desorption course for cyclohexane in silicalite - 1 appeared and the DTG profile show only one peak. From the thermal desorption profiles of cyclopentane and cyclohexane , it can be seen that the desorption peaks move to higher temperature with the increase of the initial adsorption loadings. The temperature of desorption peak for cyclohexane is higher than that for cyclopentane at the same loading.

Key words : TG/DTG ; silicalite - 1 ; thermal desorption

Foundation item : National Natural Science Foundation of China (20343006).

Corresponding author : SUN Zhao - lin , E - mail : zlsun56@ 263. net.

Author introduction : DAI Min (1978 -) , female , Master student , engaged in micropore and medium pore of material.