

5A 型分子筛吸附热的反相气相色谱研究

The Study about Adsorption Heat on 5A Molecular Sieve with Reverse Gas Chromatogram

刘 刚, 庞先勇*, 李瑞丰

LIU Gang, PANG Xian-yong, LI Rui-feng

(太原理工大学化学化工学院, 山西太原 030024)

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, 030024, China)

摘要:结合气相色谱分析方法的特征,应用反相气相色谱法,以 N_2 、CO 为探针分子,在不同温度下测定了新制备的分子筛 5A-1、5A-2、5A-3、5A-4 的保留时间,以保留时间的对数对温度倒数进行回归分析。结果得到线性关系良好的曲线,由此曲线计算得到这些分子筛对 CO 和 N_2 的吸附热范围分别为 26.60~30.12 kJ, 25.0~28.01 kJ。本研究的结果表明,反相气相色谱法能测定出结构微小改变时的吸附热差别。

关键词:吸附热 分子筛 气相色谱

中图分类号:O657.7⁺1;TQ028.1⁺5 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2006)01-0037-03

Abstract: Analyzed and summarized the recent measure ways of the adsorption heat on molecular sieves and the analysis means of gas chromatogram, the reverse gas chromatogram ways is used to measure the adsorption heat at 353~393K on four kind of molecular sieves. Using N_2 , CO as the probes, the regression analysis of $\log t_N$ (t_N is net retention time) to $1/T$ has been carried on and then the curves with well linear relation is got. The adsorption heat on molecular sieves to N_2 , CO ranges from 26.60~30.12 kJ, 25.0~28.01 kJ. Considered the difference of molecular sieves' structures and the experiments results, it is obtained that the ways of reverse gas chromatogram can check out the distinction of adsorption heat when their structures is modified slightly.

Key words: adsorption heat, molecular sieve, gas chromatogram

吸附是多相反应和多相催化的重要基元步骤,在该过程中可能存在着多种作用,如范德华力、氢键力、静电力、疏水交互作用、化学键等。按照作用方式的不同,吸附可以分为化学吸附和物理吸附^[1]。由于作用力不同,各种吸附所释放的热也不同,因此可以用吸附热来表征固体吸附剂,特别是分子筛表面与吸附质间作用力大小、类型和键能。根据吸附热的大小,还可以进一步计算吸附态的熵。将实验计算出来的熵值与理论假定吸附态是某种几何空间取向的定域吸附或离域吸附的理论熵值比较,即可以对实际吸附态的性质做出一定的推断^[2]。对吸附热的测定是表征分子筛热力学性质的重点。

对分子筛吸附热的测定方法大体可分为等温线求吸附热、气相色谱法测定吸附热和理论化学计算法(包括量子化学计算和分子模拟^[3])等 3 种。然而,采用反相气相色谱法对分子筛吸附热进行测定,迄今罕有文献报道。本文在文献[4]工作的基础上,采用反相气相色谱法对 4 种不同特性的 A 型分子筛吸附热进行系统研究,得出了与实际相符的结果,从而为分子筛的表征提供一种简洁、快速的标准测定方法。

1 实验材料和方法

1.1 仪器

GC-17A 气相色谱仪, TCD 检测器 (SHIMADZU); 色谱柱为 3mm × 3m 不锈钢柱; N2000 双通道色谱工作站(浙江大学); 载气为高纯氢气(99.99%, 中国科学院山西煤炭化学研究所生产); 抽滤真空泵, 马弗炉。

收稿日期:2005-06-30

修回日期:2005-09-14

作者简介:刘 刚(1976-),男,山东人,讲师,在读硕士。

*联系作者。

1.2 试剂

4种5A分子筛:1.5A-1,5A-2为4A母体b经过同样的方法处理而成,其Ca²⁺含量分别为79%,72%;2.5A-3,5A-4为母体b交换处理而成,两者Ca²⁺含量基本相同,约为70%左右;但5A-3阳离子为Ca²⁺、Na⁺;5A-4阳离子为Ca²⁺、Na⁺、H⁺。含Ar、N₂、CO的标准气体。

1.3 吸附热的测定和计算

1.3.1 色谱柱的填充

将颗粒型分子筛在马弗炉中350℃条件下活化3h;研磨至80~100目,再次活化;装柱在250℃条件下原位活化8~10h。

1.3.2 吸附热的测定

调节各参数,待基线平稳后,测量标气(Ar、N₂、CO)在不同温度下对5种分子筛的保留时间。

1.3.3 吸附热的计算

气相色谱法的研究者多采用如下公式^[5~8]计算吸附热。

$$\ln V_g = -\frac{\Delta H}{RT} + C, \quad (1)$$

$$V_g = F(t_1 - t_2)/W, \quad (2)$$

式中:V_g为比保留体积,单位为ml·g⁻¹;F为载气体积流速,单位为ml·s⁻¹;t₁为保留时间,单位为s;t₂为以氩气测定的死时间,单位为s;W为吸附剂的质量,g;ΔH为吸附热,单位为kJ·mol⁻¹;T为温度,单位为K。

实验中,固定F,改变吸附温度T,则原方程可转化为以log(t₁~t₂)对1/T作图,由直线斜率求得ΔH。由于气体的可压缩性,当载气通过色谱柱时,沿柱长方向上存在着压力梯度,这样,在柱出口处测得的体积流速与柱内各点的体积流速不同,也就是说,即使固定出口体积流速,柱内的流动情况也随着温度、压力的改变而改变。有必要对流速进行校准,应用压力校正因子为:

$$j = \frac{3(p_i/p_0)^2 - 1}{2(p_i/p_0)^3 - 1},$$

式中,p_i为柱入口压力;p₀为柱出口压力,单位为kPa。

以校准体积流速jF代替F,则(1)式转变为:

$$\log \frac{Fj(t_1 - t_2)}{W} = -\frac{\Delta H}{RT} + C;$$

一般在实验条件下j,W都为定值,引入校准净保留时间,t_N = (t₁ - t₂)j后:

$$\log t_N = -\frac{\Delta H}{RT} + C, \quad (3)$$

为此,本文的吸附热通过公式(3)来进行计算。

2 结果和分析

标准气体(Ar、N₂、CO)在不同温度下对4种分子筛的保留时间见表1。将温度倒数1/T对log t_N以公式(3)为目标函数进行回归分析的结果见图1。相关系数R见表2。

表1 在353~393K时Ar、N₂、CO通过5A分子筛的净保留时间(t_N)

Table 1 The net retention time about Ar, N₂, CO through 5A molecular sieve at 353~393K

分子筛 Molecular sieve	t _N (s)					
	353K	363K	373K	383K	393K	
5A-1	Ar	1.507	1.397	1.298	1.207	1.140
	N ₂	2.623	2.282	1.990	1.757	1.590
	CO	8.857	6.998	5.632	4.589	3.840
5A-2	Ar	1.880	1.757	1.607	1.473	1.398
	N ₂	2.982	2.615	2.282	2.023	1.832
	CO	8.408	6.732	5.448	4.523	3.815
5A-3	Ar	0.948	0.873	0.807	0.748	0.707
	N ₂	1.540	1.332	1.182	1.040	0.940
	CO	4.757	3.773	3.040	2.490	2.082
5A-4	Ar	1.423	1.340	1.273	1.232	1.182
	N ₂	2.365	2.090	1.865	1.715	1.573
	CO	7.382	5.990	4.907	4.157	3.557

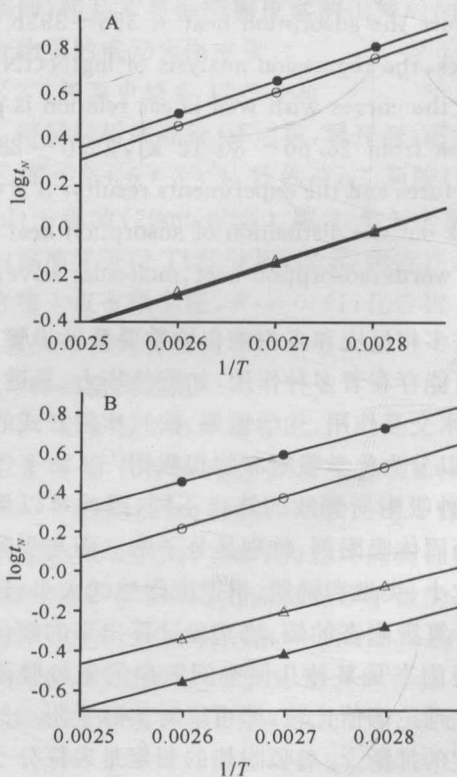


图1 5A分子筛的吸附温度与净保留时间的关系

Fig. 1 The relation between net retention time and adsorption temperature of molecular sieve

A. 5A-1, 5A-2, ▲, ●: 5A-1~N₂; △, ○: 5A-2~CO; B. 5A-3, 5A-4, ▲, ●: 5A-3~N₂; △, ○: 5A-4~N₂; ○, ●: 5A-3~CO, ●: 5A-4~CO.

表2 5A型分子筛对N₂、CO的吸附热(kJ/mol)和相关系数R

Table 2 The adsorption heat (kJ/mol) of 5A molecular sieve with N₂, CO and the correlation coefficient R

分子筛 Mole- cular sieve	吸附热 Adsorption heat (kJ/mol)		R	分子筛 Mole- cular sieve	吸附热 Adsorption heat (kJ/mol)		R
	N ₂	CO			N ₂	CO	
5A-1	26.61	28.95	0.99998	5A-3	26.90	25.00	0.99999
5A-2	26.55	28.46	0.99971	5A-4	29.31	26.62	0.99969

图1显示,数据的线性相关性良好。表2显示,在不同类型的分子筛上,CO和N₂的吸附热相差不大,在25.00~28.95 kJ/mol范围内,特别是N₂相差更小,差别仅1.90 kJ/mol;他们的数量级仅为10kJ/mol。说明分子筛对上述气体的吸附是选择性较小的物理吸附。由于物理吸附是相对弱的分子间力作用的结果,放出的热量也小。

吸附热的微小差别可以从分子间力的特征进行分析。本文涉及的体系不存在较强的氢键作用,只有较弱的色散力、诱导力和取向力作用。分子筛与非极性分子N₂的作用主要是色散力,与分子筛的孔内电荷分布几乎无关。而与极性分子CO除了色散力外,还有取向力的作用,取向力是静电作用,与分子筛的孔内电荷分布有关,电荷分布越不均匀,取向力越大。一般Ca²⁺交换Na⁺会导致电荷不均匀,H⁺交换Na⁺会导致电荷均匀。

5A-1、5A-2分子筛是由同一母体制成,二者的差别只在Ca²⁺含量上,分别为79%,72%。实验结果是:两者对N₂、CO的吸附热都随着Ca²⁺含量的增加而增;但对N₂的吸附热变化不明显,对CO的吸附热较为明显。这是由于分子筛内部结构中Na⁺都在Al³⁻周围振动,当1个Ca²⁺取代2个Na⁺后,Ca²⁺在此相对应的2个Al³⁻周围振动,且Ca²⁺的离子半径比Na⁺小,电荷更集中,因此,随着Ca²⁺交换度的提高,分子筛内部电场强度增强,取向力增强,对极性分子CO的吸附热较非极性分子N₂增加明显。从分子筛对N₂和CO的吸附热差别不大可以说明,在该物理吸附中,色散力对吸附热的贡献占主导地位,取向力占次要地位。

5A-3、5A-4由同一母体制成,Ca²⁺含量基本相同,5A-4阳离子中含有H⁺。由于H⁺分子体积较小,电荷密度相对较大,与Al³⁻结合的更为紧密,减弱了分子内部电场强度,导致5A-4对N₂、CO的吸附热都出现了明显下降。

3 结论

以推导的 $\log t_N = -\frac{\Delta H}{RT} + C$ 为计算公式,以反相气相色谱法测定5A分子筛对N₂、CO的吸附热,数据线性关系良好,R都大于0.999;对几种结构作了微小改变的分子筛进行吸附热的测定结果与预测完全一致。

参考文献:

- [1] 田森林,朱利中,施耀.反相气相色谱法研究CPC-膨润土对VOCs的吸附作用[J].环境科学学报,2003,23(4):488-493.
- [2] LE PAGE J F, et, al. Catalyse de contact[M]. Tecnip, 1978.
- [3] CAMBLOR M A, CORMA A, et al. Synthesis and structural characterization of MWW type zeolite ITQ-1, the pure silica analog of MCM-22 and SSZ-25[J]. J Phys Chem, 1998, 102: 44-51.
- [4] 庞先勇,谢鲜梅,李阳,等.分子筛吸附性能的气相色谱[J].分析科学学报,2004,20(6):565-568.
- [5] 杨锡尧,侯镜德.物理化学中的气相色谱研究法[M].北京:北京大学出版社,1989.
- [6] 俞政洪,吴锋,陈实,等.沸石分子筛材料的N₂/O₂分离性能的色谱法测定[J].仪器技术与应用,2002,16(1):19-23.
- [7] PARYJCZAK T. Gas Chromatography in adsorption and catalysis [M]. Waraszawa: Polish Scientific Publishers, 1986:223-226.
- [8] SHI JIEHUA, YANG GENSHENG, ZHENG YUNFENG. Cellulose tris (4-Methylbenzoate) as chromatographic stationary phase and its characterization [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2002, 16(4): 373-377.

(责任编辑:邓大玉)