

Adsorption of O-Methylaniline in Aqueous by Hypercrosslinked Resins Modified Nitrogenous Heterocyclic Compounds

Lougang Li¹, Jia Liu¹, Hui Wang¹, Zhenghao Fei^{2*}

¹Yancheng Haixi Environmental Protection Technology Co., Ltd., Yancheng Jiangsu

²Jiangsu Provincial Key Laboratory of Coastal Wetland Bioresources and Environmental Protection, Yancheng Teachers University, Yancheng Jiangsu

Email: feizhenghao@163.com

Received: Apr. 4th, 2018; accepted: Apr. 21st, 2018; published: Apr. 28th, 2018

Abstract

Two kinds of hypercrosslinked adsorption resins were prepared by using 2-pyrrolidone or 2-imidazolidinone to modify chloromethylated polystyrene crosslinked microspheres by Friedel-Crafts reaction and characterized by BET surface area meter. Adsorption of o-Methylaniline in aqueous by hypercrosslinked resins modified nitrogenous heterocyclic compounds was studied. The static adsorption isotherm was drawn to find out which was the best in the two resins. The results show that the resin has the properties of microporous and medium specific surface area, and the 2-pyrrolidone and 2-imidazolidinone groups have been successfully modified on the resin surface. The static adsorption experiment shows that the adsorption isotherms of the two resins on o-methylaniline are more in line with the Langmuir equation. Adsorption thermodynamics experiments show that the adsorption for o-methylaniline is mainly physical.

Keywords

Hypercrosslinked Resin, O-Methylaniline, Static Adsorption

含氮杂环修饰的超高交联树脂对水中邻甲苯胺的吸附研究

李娄刚¹, 刘佳¹, 王辉¹, 费正皓^{2*}

¹盐城市海西环保科技有限公司, 江苏 盐城

²盐城师范学院, 江苏省滩涂生物资源与环境保护重点建设实验室, 江苏 盐城

Email: feizhenghao@163.com

收稿日期: 2018年4月4日; 录用日期: 2018年4月21日; 发布日期: 2018年4月28日

*通讯作者。

摘要

分别选用2-吡咯烷酮和2-咪唑烷酮为修饰剂,通过傅克反应对氯球进行改性,制备两种吸附树脂,通过静态吸附实验,探讨了两种树脂对水中邻甲苯胺的吸附性能。表征结果表明:树脂微孔体积较小、孔径较小、比表面积较大,红外谱图结果表明2-吡咯烷酮和2-咪唑烷酮基团已经成功的修饰在树脂表面。静态吸附实验结果表明:2-吡咯烷酮树脂(命名为PRLMR)和2-咪唑烷酮树脂(命名为IDLMR)对邻甲苯胺的吸附等温线符合Langmuir方程,吸附热力学实验结果表明:PRLMR和IDLMR对邻甲苯胺的吸附是物理吸附。

关键词

超高交联树脂, 邻甲苯胺, 静态吸附

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

邻甲苯胺是一种非常重要的有机合成的中间物,主要用作染料、农药、医药方面[1],室温下多为无色或淡黄色油状液体,在水中的溶解性较小,易溶于乙醇、硫酸等溶剂,易燃且会释放烟雾等有毒有害气体,有一定的爆炸性。有一定的毒性,与人体接触后会灼伤皮肤,其毒性比较大,和苯胺类似,不小心吸入或者其空气中的蒸气被皮肤吸收都会产生中毒或不适。其中毒的具体表现为:是一种致癌物质;不管是由皮肤还是呼吸等作用进入人体,都会造成头痛、嗜睡、疲劳等症状,严重时可能会导致膀胱炎、血尿。

本研究拟制备2-吡咯烷酮和2-咪唑烷酮修饰的超高交联吸附树脂,并开展两种树脂对水中邻甲苯胺的吸附性能研究,通过静态吸附实验,探究PRLMR和IDLMR对邻甲苯胺的吸附性能与吸附原理,旨在为树脂吸附法去除有机废水提供理论指导。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

甲醇、邻甲苯胺、硝基苯、氢氧化钠、2-咪唑烷酮、2-吡咯烷酮、三氯化铝、丙酮(AR,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

电子天平(JA2103N,上海民桥精密科学仪器有限公司);恒温振荡器(DHZ-D,江苏太仓博莱特仪器厂);高效液相色谱仪(E2695,美国沃特斯公司);烘箱(HG101-1型,南京实验设备厂);傅立叶变换红外-拉曼光谱仪(VERTEX80/Raman II, Bruker公司);全自动比表面积和孔径分析仪(Quadrachrome, Quantachrome)。

2.2. 吸附剂(PRLMR和IDLMR)的制备与表征

参照文献[2][3][4]合成功能基改性的超高交联树脂的步骤如下所示。称取15.000g的氯球,在60°C的烘箱里烘12h,置于200mL的烧瓶中,倒入浸没氯球3cm左右的硝基苯浸泡12h,用油浴锅加热至

80°C, 分两次加入 3.0 g 和 4.5 g 的 AlCl_3 , 搅拌一会后, 加入 5.0 g 的 2-咪唑烷酮(2-吡咯烷酮)至温度稳定在 80°C 后油浴加热 8 h。关闭油浴锅, 冷却至 20°C 左右, 用 100 mL 含 1% HCl 的丙酮溶液洗涤, 洗涤多次至无浑浊现象, 抽滤, 产物即为树脂。再用 10% 的氢氧化钠溶液在 40°C 下浸泡 2 h, 后用 5% 的盐酸洗涤至中性, 最后至于索氏提取器中用乙醇提取(保证制得的树脂湿润), 并用去离子水洗涤多次, 烘干即制得功能基修饰的 PRLMR 和 IDLMR 树脂。通过 BET 仪对制得的树脂进行表征, 测定其表面参数。反应过程如图 1 所示, R 为改性组。

2.3. 树脂的预处理

将 2-吡咯烷酮和 2-咪唑烷酮修饰吸附树脂依次用无水乙醇、蒸馏水、去离子水洗涤至中性以除去杂质, 于 323 K 下烘干至恒重, 置于干燥器中备用。

2.4. 等温吸附实验

各称取制得的两种树脂 0.100 g 倒入 250 mL 磨口锥形瓶中, 滴入少量的甲醇, 以润湿树脂, 5 min 后, 用去离子水洗涤并摇晃锥形瓶至树脂全部下沉, 倒掉上层洗涤水并至少用去离子水漂洗 2 次, 在不同的锥形瓶中倒入 100.0 mL 浓度不同的吸附质溶液。将磨口锥形瓶放入 130 r/min, 288 K 的恒温振荡器中振荡, 24 h 后取样于 2 mL 进样瓶中利用高效液相色谱仪测其平衡吸附浓度(C_e), 测定完毕后, 再调节温度至 303 K、318 K 反应 24 h 后再利用高效液相色谱测其平衡吸附浓度, 最后一步是将温度调节至初始温度 288 K*时, 测其平衡吸附浓度[6]。

邻甲苯胺的流动相为 $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 50:50(\text{V}/\text{V})$ [5], 利用式(1)可以算得两种树脂的平衡吸附量(C_e), 利用所得数据, 以 C_e 为横坐标, Q_e 为纵坐标作吸附等温线, 利用 R^2 确定哪种等温线符合吸附数据处理, 判断 PRLMR 和 IDLMR 中哪种树脂的吸附效果最好。

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (1)$$

式中: Q_e : 为制得树脂的平衡容量(mg/g), 用以判断两种树脂的吸附情况;

C_e : 为吸附质的平衡浓度(mg/L);

C_0 : 为初始浓度(mg/L);

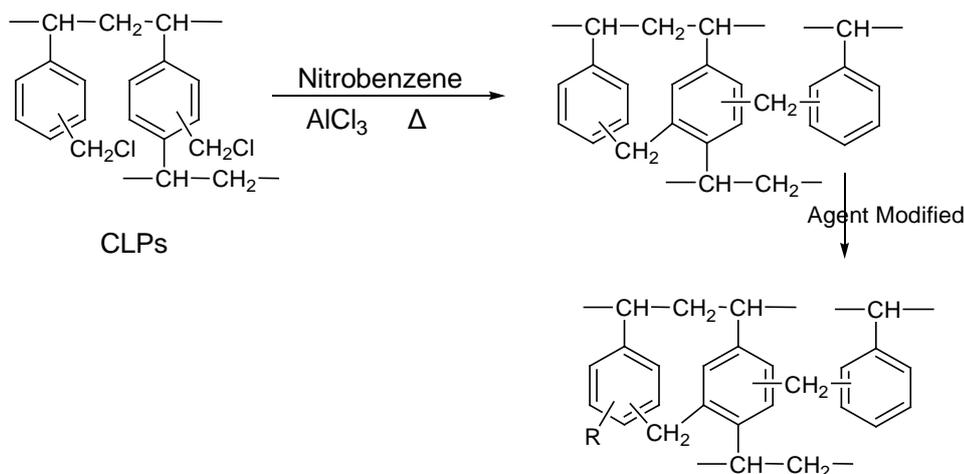


Figure 1. Synthetic procedure of modified resin of PRLMR and IDLMR

图 1. PRLMR 和 IDLMR 树脂制备示意图

V: 为溶液体积(L);
W: 为树脂的重量(g)。

3. 结果与讨论

3.1. 吸附树脂的表征

两种改性的超高交联树脂的性能参数见表 1, 两种树脂具有良好的比表面积、微孔体积较小、孔径较小, 属于微孔的范畴, 具有良好吸附性能的潜能。

3.2. 吸附等温线

吸附等温线是在恒温条件下平衡吸附量与溶液平衡浓度的关系曲线。不同温度时, 吸附树脂对邻甲苯胺的吸附等温线如图 2 与图 3 所示。

两种树脂对邻甲苯胺的吸附等温线见图 2 和图 3, PRLMR 和 IDLMR 对邻甲苯胺的吸附量随平衡浓度的增加而增加, 当温度从 288 K 升高到 303 K 时, 两种树脂对邻甲苯胺的吸附量是减小的, 说明此阶段的吸附以物理吸附为主, 因为温度的升高对物理吸附是不利的。当温度从 303 K 升高到 318 K 时, 吸附量继续降低, 进一步说明此吸附过程以物理吸附为主。当温度从 318 K 降低到 288 K*时吸附量并无

Table 1. Surface property of resins

表 1. 吸附树脂的物理特性

树脂	比表面积	微孔面积	平均孔径	微孔体积(cm^3/g)
	(m^2/g)	(m^2/g)	(nm)	
PRLMR	830.892	579.747	1.7029	0.294
IDLMR	991.576	706.249	1.7032	0.359

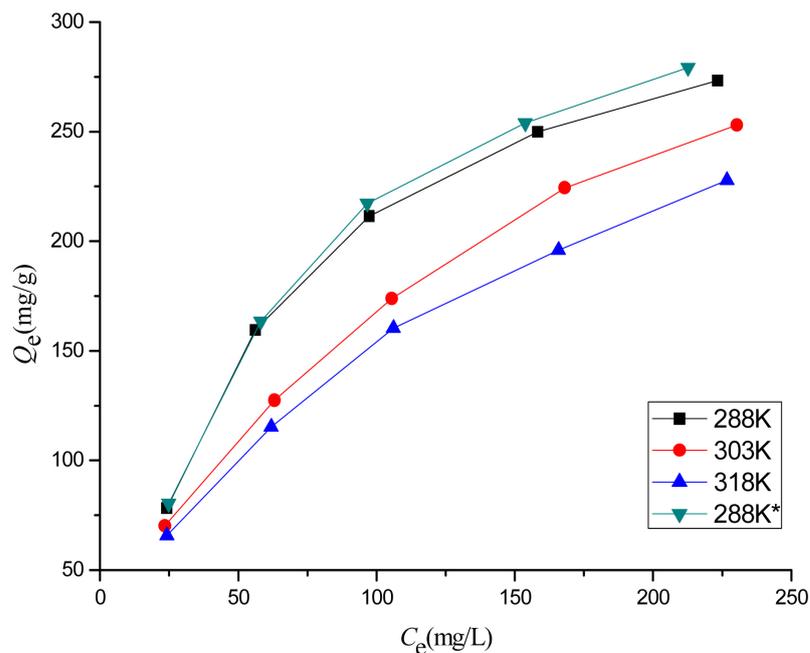


Figure 2. Equilibrium adsorption isotherms of PRLMR on resins at different temperatures

图 2. PRLMR 树脂对邻甲苯胺的吸附等温线

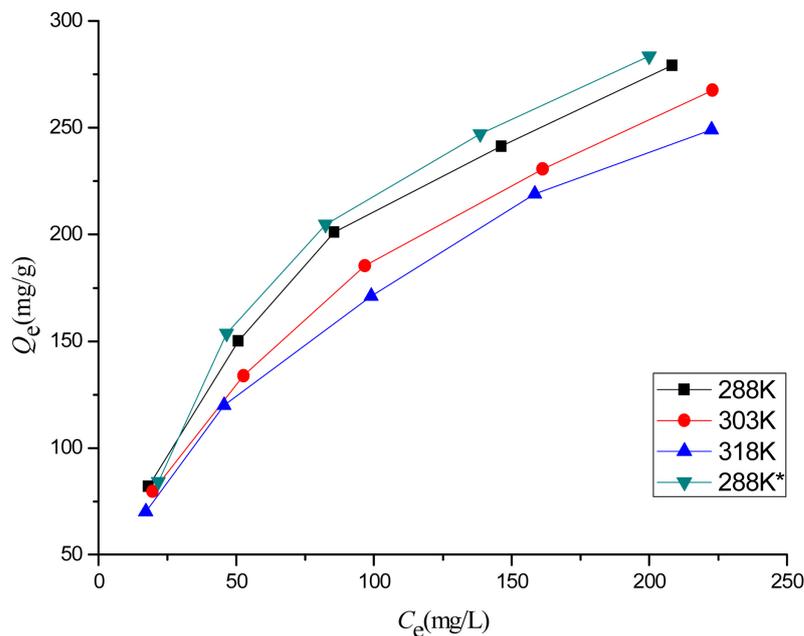


Figure 3. Equilibrium adsorption isotherms of IDLMR on resins at different temperatures

图 3. IDLMR 树脂对邻甲苯胺的吸附等温线

太大变化,说明两种树脂对邻甲苯胺的吸附没有发生明显的化学吸附,主要发生的是物理吸附。所以说 PRLMR 和 IDLMR 对邻甲苯胺的吸附以物理吸附占主导,并且在此吸附过程中 IDLMR 对邻甲苯胺的吸附量明显大于 PRLMR,其原因是 IDLMR 的比表面积较大。

用 Langmuir 和 Freundlich 方程描述吸附等温线[2] [3] [4]。从而深入认识吸附过程。

1) Langmuir 等温吸附方程:

$$C_e/Q_e = 1/K_L Q_m + C_e/Q_m$$

C_e 代表吸附平衡时液相的溶质浓度, Q_e 代表吸附平衡时固相的溶质浓度, Q_m 是单分子层饱和吸附量, K_L 是 Langmuir 参数, 表示吸附能力强弱。

Langmuir 等温吸附方程的理论假设固体吸附剂表面是均匀的, 吸附是单分子层的, 各处的吸附能力相同。

2) Freundlich 等温方程:

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

K_F 表征吸附剂吸附能力, n 值表示吸附剂不均匀性或吸附反应强度。 n 的值越大, 表示有更好的吸附性能。 n 值也常用于判断吸附的优惠性, $n > 1$ 时为优惠吸附, $n = 1$ 时为线性吸附, $n < 1$ 时为非优惠吸附。

邻甲苯胺在 PRLMR 和 IDLMR 上的吸附情况利用 Langmuir 和 Freundlich 经典公式拟合, 所得结果见表 2。

从表 2 中可以看出: PRLMR 和 IDLMR 吸附邻甲苯胺时, 在 Langmuir 方程中的拟合度(R^2)都大于 0.98, 表明制得的两种树脂吸附情况的处理符合 Langmuir 经验公式, 说明两种树脂对邻甲苯胺的吸附属于单分子层吸附, 并且两种树脂对邻甲苯胺的理论单分子饱和吸附量可达 400 mg/g 以上[6]。观察 Q_m 可知, 当温度从 288 K 升高到 318 K 时, Q_m 的值是减小的, 进一步说明该吸附过程以物理吸附占主导, 这

Table 2. Fitting result of the Langmuir and Freundlich Isotherm Equation
表 2. 两种树脂对邻甲苯胺的吸附等温线的 Langmuir 和 Freundlich 拟合结果

吸附剂	温度	Langmuir			Freundlich		
	K	Q_m (mg/g)	$K_L \cdot 10^2$	R^2	n	K_F	R^2
PRLMR	288	384.6	1.61	0.999	1.73	12.7	0.975
	303	370.4	0.97	0.992	1.8	13.2	0.993
	318	361.6	0.91	0.994	1.75	12.1	0.994
	288*	434.8	1.79	0.998	1.6	10.2	0.985
IDLMR	288	384.6	1.98	0.995	1.91	18.3	0.985
	303	344.8	1.73	0.995	1.98	18.3	0.986
	318	322.9	1.68	0.991	2.19	23.1	0.978
	288*	416.7	2.09	0.992	1.69	13.4	0.961

与吸附等温线结果得到的结论是相符的。

3.3. 吸附热力学

吸附焓变与吸附量有密切关系，当吸附量固定在一个定值时，所推导出的吸附焓变被称为等量吸附焓变。等量吸附焓变可由 Clausius-Clapeyron 方程计算得到：

$$\ln C_e = \Delta H/RT - \ln K$$

式中： C_e 为吸附平衡质量浓度(mg/mL)； T 为热力学温度(K)； R 为理想气体常数； ΔH 为等量吸附焓(kJ/mol)； K 为常数。

取 $Q_e = 100$ mg/g，从而得到各个树脂吸附等温线上对应的 C_e 值，再利用 Clausius-Clapeyron 方程作图，求出各个参数。

邻甲苯胺在吸附树脂上的自由能变和熵变分别由式 3-1 至 3-2 求得。计算的等量吸附焓变、自由能变及熵变列于表 3

$$\Delta G = -nRT \quad (3-1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (3-2)$$

IDLMR 和 PRLMR 吸附邻甲苯胺的热力学参数如表 3 所示， ΔH 为负，说明该吸附为放热过程，升高温度会使吸附速率减小，不利于吸附的发生，这是典型的物理吸附的表现，这和 3.2 得到的结论相符合。 ΔG 都为负，邻甲苯胺偏向于从溶液中转移至吸附剂表面，说明该吸附是自发反应。 ΔS 为正，说明是不可逆过程，随着温度的增加 ΔS 是减小的，说明在吸附剂的表面自由度降低，邻甲苯胺分子的运动受到了限制，有利于邻甲苯胺从溶液中去。

而总的比较时发现：两种树脂吸附邻甲苯胺时 ΔH 的绝对值都小于 40 kJ/mol，说明吸附过程以物理吸附为主导，这与 3.2 得到的结论相符。吸附质在 IDLMR 上的吸附焓变大于 PRLMR 上的吸附焓变，这是因为 IDLMR 的平均孔径大于 PRLMR，使得吸附质在其上的结构排列较为松散，自由度较大，熵变较大。

4. 结论

- 1) 通过傅克反应已成功制得 PRLMR 和 IDLMR，红外谱图表明基团已成功修饰，两种树脂的微孔

Table 3. Thermodynamic parameters of o-Methylaniline adsorption on resins at different temperatures**表 3.** 吸附邻甲苯胺时的热力学参数

树脂	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)			ΔS (J/mol·k)		
		288 K	303 K	318 K	288 K	303 K	318 K
PRLMR	-3.07	-11.585	-12.188	-12.791	50.886	50.358	49.88
IDLMR	-0.12	-7.794	-8.2	-8.606	26.645	25.667	23.491

结构较好、孔径较小、比表面积较大，这是吸附性能好的潜在表现。

2) 静态吸附实验结果表明，两种树脂对邻甲苯胺的吸附量随着平衡吸附浓度的增加而增大，PRLMR 和 IDLMR 对邻甲苯胺的吸附发生的是物理吸附。

3) 吸附等温线的拟合结果表明，PRLMR 和 IDLMR 对邻甲苯胺的吸附平衡数据符合 Langmuir 公式，为单分子层吸附，并且两种树脂对邻甲苯胺的理论单分子饱和吸附量可达 400 mg/g 以上。

4) 热力学实验表明，PRLMR 和 IDLMR 对邻甲苯胺的吸附是自发的放热反应。并且两种树脂吸附邻甲苯胺时 ΔH 的绝对值都小于 40 kJ/mol，说明吸附过程以物理吸附为主，吸附质在 IDLMR 上的吸附熵变大于 PRLMR 上的吸附熵变，这是因为 IDLMR 的平均孔径大于 PRLMR，使得吸附质在其上的结构排列较为松散，自由度较大，熵变较大。

参考文献

- [1] 章思规. 精细有机化学品技术手册[J]. 北京: 北京科学出版社, 1992: 1622-1623.
- [2] Li, A., Zhang, Q., Zhang, G., Chen, J., Fei, Z. and Liu, F. (2002) Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions by a Water-Compatible Hypercrosslinked Polymeric Adsorbent. *Chemosphere*, **47**, 981-989. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00222-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00222-3)
- [3] Dabrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z. and Barczak, M. (2005) Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon—A Critical Review. *Chemosphere*, **58**, 1049-1070. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.067>
- [4] 王津南, 李爱民, 费正皓, 张波, 张全兴. 酚羟基修饰的超高交联聚苯乙烯树脂对苯酚吸附及脱附性能的研究[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(3): 199-207.
- [5] 仲新华, 王纯利, 王文全, 周梦春. 煤化工废水中硝基苯胺类污染物的 HPLC 测定[J]. 环境保护科学, 2011, 37(6): 59-62.
- [6] 费正皓, 方洁, 顾云兰, 刘总堂, 吴秀红, 陈建. 化学修饰吸附树脂对水中邻苯基苯酚的吸附研究[J]. 分子科学学报, 2015(6): 457-461.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org