DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2016.08.2016010402

赵瑰施,张玲,万玉秋,等.咪唑类离子液体在β沸石上的吸附[J].环境化学,2016,35(8):1649-1656 ZHAO Guishi, ZHANG Ling, WAN Yuqiu, et al. Adsorption of imidazolium ionic liquid onto β zeolites[J].Environmental Chemistry,2016,35 (8):1649-1656

咪唑类离子液体在 β 沸石上的吸附^{*}

赵瑰施 张 玲 万玉秋** 许昭怡 郑寿荣

(污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京大学环境学院,南京,210046)

摘 要 采用硅铝比(SiO₂与 Al₂O₃的物质的量之比)为 31.66 和 190.73 的两种 β 沸石分子筛,吸附氯化 1,3-二甲基咪唑([DMIM]Cl)、氯化 1-丁基-3-甲基咪唑([BMIM]Cl)及氯化 1-辛基-3-甲基咪唑([OMIM]Cl) 等 3 种不同分子量大小的咪唑类离子液体,研究不同硅铝比的 β 沸石对分子大小不同的离子液体的吸附差 异.实验结果表明, β 沸石对离子液体的吸附等温线符合 Freundlich 吸附模式,[DMIM]Cl、[BMIM]Cl 和 [OMIM]Cl 在 β_1 沸石上的吸附容量分别为 0.62 mmol·g⁻¹、0.67 mmol·g⁻¹和 0.73 mmol·g⁻¹, α_2 沸石上的吸附 容量分别为 0.23 mmol·g⁻¹、0.38 mmol·g⁻¹和 0.55 mmol·g⁻¹、0.67 mmol·g⁻¹和 0.73 mmol·g⁻¹, α_2 沸石上的吸附 容量分别为 0.23 mmol·g⁻¹、0.38 mmol·g⁻¹和 0.55 mmol·g⁻¹、 β_1 沸石的吸附效果比 β_2 沸石要好,且随着离子液体 阳离子上烷基侧链碳原子数目增加,针对同一种吸附质, β_1 和 β_2 沸石吸附率率高于 β_2 沸石,且吸附平衡 所需时间更短.[DMIM]Cl 在 β 沸石上的吸附符合二级动力学, β_1 沸石吸附速率高于 β_2 沸石,且吸附平衡 所需时间更短.[DMIM]Cl 和[OMIM]Cl 在 β_1 沸石上的吸附速率常数分别为 0.0248 g·mg⁻¹·min⁻¹和 0.0109 g·mg⁻¹·min⁻¹, α_2 沸石上的吸附率量比目前已报道文献中的活性炭的更高,是去除水体中离子液体 的一种潜在优质吸附剂.

关键词 β沸石,离子液体,吸附.

Adsorption of imidazolium ionic liquid onto β zeolites

ZHAO Guishi ZHANG Ling WAN Yuqiu^{**} XU Zhaoyi ZHENG Shourong (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210046, China)

Abstract: In this work, we used two β zeolites with Si/Al ratios (mole ratio of SiO₂ to Al₂O₃) of 31.66 and 190.73 to adsorb three imidazolium-based ionic liquids, including 1, 3-Dimethyllmidazolium Chloride ([DMIM]Cl), 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride ([BMIM]Cl) and 1-octyl-3-methylimidazolium chloride ([OMIM]Cl), to investigate the adsorption mechanism of ionic liquid onto β zeolites. The results showed that the adsorption isotherms of ionic liquid on β zeolites were well described with the Freundlich model. The adsorption capacity of [DMIM]Cl, [BMIM]Cl and [OMIM]Cl on β_1 zeolite was 0.62 mmol·g⁻¹, 0.67 mmol·g⁻¹ and 0.73 mmol·g⁻¹, respectively, while the adsorption capacity on β_2 zeolite was 0.23 mmol·g⁻¹, 0.38 mmol·g⁻¹ and 0.55 mmol·g⁻¹, respectively. The β_1 zeolite was proved to have higher adsorption capacity than β_2 zeolite, and the difference in the adsorption capacity between β_1 and β_2 zeolites decreased with the

* * 通讯联系人,Tel:13851613141, E-mail:yqwan@nju.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13851613141, E-mail: yqwan@nju.edu.cn

²⁰¹⁶年1月4日收稿(Received: January 4, 2016).

^{*}国家自然科学基金(21277066)和973项目(2014CB441103)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21277066) and National Basic Research Program of China (2014CB441103).

number of the carbon atoms of the substituted alkyl chains. The adsorption process of ionic liquid over β zeolites could be well described using the pseudo-second-order kinetics, and β_1 zeolite had a shorter adsorption equilibrium time than β_2 zeolite. The adsorption rate constants of [DMIM]Cl and [OMIM]Cl onto β_1 zeolite were 0.0248 g·mg⁻¹·min⁻¹ and 0.0109 g·mg⁻¹·min⁻¹, respectively, and were 0.017 g·mg⁻¹·min⁻¹ and 0.0033 g·mg⁻¹·min⁻¹ onto β_2 zeolite, respectively. The adsorption capacities of [BMIM]Cl and [OMIM]Cl on β zeolite are much higher than those reported on activated carbon, highlighting the potential of zeolite as promising adsorbents for the removal of ionic liquids in water.

Keywords: β zeolites, ionic liquids, adsorption.

离子液体由于其极低的蒸气压、难挥发性、强导电性及结构可设计性等优良特性,被认为是一种潜在的"绿色化学"介质,已在化学、生物、环境和化工等领域得到广泛应用^[1].但随着研究的深入,人们逐渐发现离子液体在合成、纯化、回收及应用方面存在一定缺陷.已有研究表明,大多数离子液体对水生生物是有毒性的,甚至有些离子液体具有致命的毒性^[2],可生化降解性差,如果将其排入水体,将成为一类新型的持久性污染物^[3].去除离子液体的方法主要有化学氧化法^[45]、生物降解法^[6]和吸附法^[78].吸附法因成本低、设备简单易操作及去除效率高等特点被广泛应用.目前研究去除离子液体的吸附剂主要是活性炭^[9-11],其次有离子交换树脂^[12]、二氧化硅^[13]、高岭土^[14]和蒙脱土^[15],在这些吸附剂中,高岭土、二氧化硅和蒙脱土对离子液体展示了有限的吸附容量,而活性炭和离子交换树脂则对废水中离子液体的去除效率较高,但其表面化学性质和孔结构参数对吸附的影响较大,在采用酸碱活化后,虽能进一步提高吸附量,但只限于亲水性离子液体,且此过程较繁琐、耗费较高,在实际应用中受到一定限制.因此,仍需进一步探索,寻找新的高效离子液体吸附剂.

沸石是一种多孔的硅铝酸盐固体,具有均匀的微孔结构、高比表面积、热稳定性和酸性.沸石具有吸附和阳离子交换等物理化学性能,在工业废水处理方面,目前研究主要集中在有机废水、养殖业废水、含重金属离子的去除等方面^[16]. Chanie 等^[17]研究了溴化 1-丁基-3-甲基咪唑[BMIM]Br 在丝光沸石上的吸附,研究发现[BMIM]Br 在丝光沸石上的吸附速度较快,最大吸附容量达 0.7 mol·g⁻¹,比活性炭的更高.为了探究吸附效率更高的吸附剂,便于离子液体的去除,本文选取了β分子筛作为探索吸附剂.β分子筛是一种大孔富硅分子筛,其骨架结构是四方晶系和单斜晶系共生,三维十二元环孔道交错而成,其通道是无笼结构的开放系统^[18],分子筛晶粒为顶部呈锯齿状的截顶八面体或四方双锥型^[19].相比目前已有的去除离子液体的吸附剂,其价格低廉、容易制备、具有良好的热和水热稳定性、适度酸性和酸稳定性^[20]及疏水性,这些性能使得β沸石在吸附与分离、离子交换及催化反应等方面得到了广泛的应用,特别是在废水处理中显示出巨大的优势.

本文采用两种不同硅铝比的β分子筛,吸附氯化1,3-二甲基咪唑([DMIM]Cl)、氯化1-丁基-3-甲基 咪唑([BMIM]Cl)及氯化1-辛基-3-甲基咪唑([OMIM]Cl)等3种分子量大小不同的离子液体,运用 Langmuir及Freundlich模型对吸附等温线进行了拟合,并探讨其吸附动力机制及吸附扩散过程的机理, 研究沸石硅铝比对离子液体吸附性能的影响,为离子液体在β沸石上的吸附分离研究提供基础数据.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 实验试剂

吸附质离子液体氯化 1,3-二甲基咪唑([DMIM]Cl)购自百灵威科技有限公司,氯化 1-丁基-3-甲基 咪唑([BMIM]Cl)和氯化 1-辛基-3-甲基咪唑([OMIM]Cl)购自美国 Sigma-Aldrich 公司;实验所用吸附 剂为硅铝比分别为 31.66 和 190.73 的两种 β 沸石,均购自美国 Alfa Aesar 公司,将硅铝比为 31.66 的标 记为 β_1 沸石,硅铝比为 190.73 的标记为 β_2 沸石.

1.2 材料表征

X 射线衍射(XRD)分析使用 Rigaku D/max-RA 粉末衍射仪(Cu 靶 Kα 线, λ = 1.54 nm, 40 kV,

40 mA,2θ=10°—70°)测定;元素分析使用美国热电 ARL9800 型 X 射线荧光光谱仪;吸附材料的 N₂吸附/脱附实验、材料比表面积和孔径分布在比表面与孔分布测定仪(Micromeritics ASAP-2020)上完成;傅 里叶变换红外光谱(FT-IR)在 Nexus 870 型光谱仪上进行.

1.3 吸附实验

(1)吸附等温线

吸附实验在配有聚四氟乙烯垫片的 40 mL EPA 瓶中进行.称取两种吸附剂的质量均为 10 mg,加满 0.02 mol·L⁻¹的 NaCl 背景溶液.将吸附剂在背景液中浸润 12 h 后,加入吸附质的甲醇储备液,再加满 0.02 mol·L⁻¹的 NaCl 背景液以消除顶空体积,立即盖上瓶盖并拧紧,将样品在 25 ℃下避光振荡 24 h.吸 附平衡后的样品通过 0.45 μm 滤膜过滤,用液相色谱仪测定溶液中吸附质浓度.为减少实验中的偶然误 差,每个点均设 1 组平行样.

吸附质液相色谱检测均以 0.01 mol・L⁻¹六氟磷酸钠溶液和乙腈作为流动相,色谱柱为 Agilent Eclipse XDB-C18(4.6 mm×250 mm,5 μ m),柱温 30 ℃,紫外检测波长为 212 nm.其中对[DMIM]Cl 流速 为 0.7 mL·min⁻¹,乙腈:六氟磷酸钠溶液=40%:60%;对[BMIM]Cl 流速为 0.7 mL·min⁻¹,乙腈:六氟磷酸钠溶液=60%:40%;对[OMIM]Cl 流速为 0.5 mL·min⁻¹,乙腈:六氟磷酸钠溶液=70%:30%.吸附质的平衡 吸附量用式(1)计算.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \tag{1}$$

式中, q_e 为平衡吸附量(mmol·g⁻¹); C_0 为初始浓度(mol·L⁻¹); C_e 为平衡浓度(mol·L⁻¹);V 为溶液体积 (L);M 为吸附剂质量(g).

(2) 吸附动力学

根据吸附等温线,选取[DMIM]Cl和[OMIM]Cl初始浓度分别为 82.25 mg·L⁻¹和 103.11 mg·L⁻¹进 行动力学实验.称取 0.12 g吸附剂于广口瓶中,先加入 400 mL 去离子水,在 25 ℃下搅拌约 5 h,保证吸 附剂充分分散后,取和上述初始浓度相对应的储备液加入其中,在不同时间间隔下取样过滤,分析吸附 质水相中的浓度,吸附质在不同时间里的吸附量 q,用式(2)计算.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{M} \times V \tag{2}$$

式中, q_t 为平衡吸附量(mg·g⁻¹); C_0 为初始浓度(mg·L⁻¹); C_t 为 t 时间下的浓度(mg·L⁻¹); V 为溶液体 积(L); M 为吸附剂质量(g).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 材料表征

图1是 β_1 和 β_2 沸石的XRD图谱,根据衍射峰的位置与强度可以得出样品的结构类型和结晶度信

息.图 1 中两种 β 沸石样品的 XRD 的主要特征峰位 于 2 θ 值为 7.8°和 22.5°附近,这和国际分子筛协 会^[21](IZA-SC)数据库中标准 β 沸石样品的衍射峰位 置一致,表明两种 β 沸石样品都具有典型的 β 沸石结 构.随着沸石样品硅铝比的增大,归属于 β 沸石晶面 的特征峰向高衍射角方向有所偏移.这是因为随着硅 铝比的增大,沸石骨架中 Si—O 结构单元增多,Si—O 键长(0.161 nm)比 Al—O 键长(0.175 nm)^[22]短而导 致 β 沸石晶体的晶胞收缩,晶面距减小,从而使得沸 石 X 射线衍射峰的特征峰向 2 θ 增大的方向偏移,且 硅铝比较高的 β_2 沸石在 2 θ 值为 22.5°附近的衍射峰 强度比 β_1 沸石低.







表 1 XRF 表征结果							
Table 1 The XRF characterization of β_1 and β_2 zeolites							
	SiO_2	Al_2O_3	Si/Al	SO_3	${ m TiO}_2$	K20	
β_1 沸石	94.73	5.09	31.66	0.10	0.02	0.04	
eta_2 沸石	98.94	0.88	190.73	0.15	0.01	0.01	

31.66 和 190.73,样品主要以 SiO₂为主,其含量超过 90%,其次含有少量 Al₂O₃及微量的 SO₃、TiO₂.

图 2 为 β_1 和 β_2 沸石及其吸附 [DMIM] Cl 和 [OMIM] Cl 离子液体后材料的氮气吸附/脱附等温线,从 图 2 可知,两种β沸石的氮气吸附等温线属于第 I 类等温线,其吸附量在很低压力下急剧增长,说明材 料中微孔较多. β_1 和 β_2 沸石吸附离子液体 [DMIM] Cl和 [OMIM] Cl后, 氮气吸附量均有所下降, 说明它们 的总孔容均有减少,孔面积及孔容的具体变化情况见表 2.从表 2 可以看出,β1和β2沸石吸附[DMIM]Cl 和[OMIM]Cl后微孔面积、总孔容均有所减少,说明离子液体[DMIM]Cl和[OMIM]Cl在吸附过程中,主 要吸附在沸石的微孔中.



图 2 材料的氮气吸附/脱附等温线(实心点代表吸附数据,空心点代表脱附数据)

Fig.2 Nitrogen adsorption isotherms of the zeolites.

Filled circles denote adsorption process and open circles denote desorption process

Table 2 Structural parameters of β_1 and β_2 zeolites samples							
	$S_{\rm BET}/({\rm m}^{2_{\star}}{ m g}^{-1})$	$S_{\rm micro} / ({\rm m}^{2_{\bullet}} {\rm g}^{-1})$	$V_{\rm micro}/({\rm cm}^{3{\scriptscriptstyle \bullet}}{\rm g}^{-1})$	$V_{\rm meso}/({\rm cm}^3\cdot{\rm g}^{-1})$	$V_{\rm T}/({\rm cm}^3 \cdot {\rm g}^{-1})$		
β_1 沸石	564.51	405.96	0.20	0.13	0.33	_	
β ₁ 沸石-[DMIM]Cl	426.28	285.53	0.14	0.12	0.26		
β ₁ 沸石-[OMIM]Cl	216.67	135.76	0.07	0.07	0.14		
β_2 沸石	522.05	375.28	0.19	0.11	0.30		
β ₂ 沸石-[DMIM]Cl	491.19	350.96	0.17	0.11	0.28		
β₃沸石-[OMIM]C]	316 77	186 71	0.09	0.11	0.20		

表 2	β_1 和 β_2 沸石及其吸附[DMIM]Cl 和[OMIM]Cl	离子液体后材料的结构参数
-----	-------------------------------	-------------------	--------------

注: S_{BET} 代表材料的比表面积; S_{micro} 代表材料的微孔面积; V_{micro} 代表材料的微孔孔容; V_{meso} 代表材料的中孔孔容; V_{T} 代表材料的总 孔容.

 $S_{
m BET}$ denote surface area of materials; $S_{
m micro}$ denote micropore surface of materials; $V_{
m micro}$ denote micropore volume of materials; $V_{
m meso}$ denote mesopore volume of materials; $V_{\rm T}$ denote total pore volume of materials.

图 3 为 β_1 和 β_2 沸石的 FT-IR 谱图,从图 3 中可以看出二者特征结构的吸收峰变化不大,说明其骨 架构型类似. FT-IR 谱图中,465 cm⁻¹附近为β沸石的开孔孔结构特征峰;525 cm⁻¹和 574 cm⁻¹附近归属 于β沸石的双六元环结构特征吸收峰;1092 cm⁻¹附近对应于 TO₄不对称伸缩振动吸收带;1224 cm⁻¹附近 为骨架四面体外部连接反对称伸缩振动; 而吸收峰 1622 cm⁻¹附近对应表面金属原子吸附水的 O—H 变 形振动峰:3440 cm⁻¹附近对应表面羟基或水分子的 0—H 伸缩振动吸收.

1092 cm⁻¹附近的峰对应于 TO₄不对称伸缩振动 吸收带,与沸石中骨架铝的含量有关,骨架铝量下降 则该峰向高频方向移动^[23].这是由于构成沸石骨架 Si—O 的键能大于 Al—O,随着硅铝比的增大,骨架 中 Si—O 增多,分子振动所需的能量增大,而分子质 量增加并不明显,所以红外振动吸收峰必然向高波 数方向移动^[24].图 3 中, β_2 沸石骨架中铝含量较高, 其对应于 TO₄不对称伸缩振动吸收带的峰相比 β_1 沸 石向波数增大的方向移动.3440 cm⁻¹附近对应表面 羟基或水分子的 O—H 伸缩振动吸收,随着硅铝比 的增大,羟基的峰强度降低.





2.2 吸附等温线分析

两种不同硅铝比的 β₁沸石和 β₂沸石吸附分子大小不同的[DMIM]Cl、[BMIM]Cl和[OMIM]Cl 等 3 种离子液体的吸附效果如图 4 所示.[DMIM]Cl、[BMIM]Cl和[OMIM]Cl 在 β₁沸石上的吸附容量分别 为 0.62 mmol·g⁻¹、0.67 mmol·g⁻¹和 0.73 mmol·g⁻¹, 在 β₂沸石上的吸附容量分别为 0.23 mmol·g⁻¹、 0.38 mmol·g⁻¹和 0.55 mmol·g⁻¹.由图 4 可知,总体上,β₁沸石吸附效果比 β₂要好,且随着离子液体 [DMIM]Cl、[BMIM]Cl及[OMIM]Cl分子量增大,针对同一种吸附质,β₁沸石和β₂沸石吸附量之间的差 异逐渐减小.这主要是因为硅铝比的升高加大了 β 沸石的疏水性,而小分子的离子液体[DMIM]Cl、 [BMIM]Cl 吸附于低硅铝比的 β₁沸石发生了离子交换,因此整体上看,β₁沸石对[DMIM]Cl和 [BMIM]Cl的吸附明显优于 β₂沸石.而随着离子液体分子量的增大,烷基侧链上碳原子数目增加,离子液 体的疏水性增加,大分子的离子液体[OMIM]Cl吸附在β 沸石上时发生疏水作用,使β₁和β₂沸石吸附同 一种离子液体的差异逐渐减小.



图 4 离子液体[DMIM]Cl (a)、[BMIM]Cl (b)及[OMIM]Cl (c)在*β*₁沸石和*β*₂沸石上的吸附等温线 **Fig.4** The adsorption isotherms of ionic liquid [DMIM]Cl, [BMIM]Cl and [OMIM]Cl on *β*₁ and *β*₁ zeolites

有关吸附离子液体[BMIM]Cl的文献中, Palomar 等^[9]采用商业活性炭的最大吸附容量为

0.17 mmol·g⁻¹,Qi 等^[25]采用氧化过后的碳质材料的最大吸附容量 0.322 mmol·g⁻¹,而[BMIM]Cl 在 β_1 沸 石上最大吸附容量为 0.67 mmol·g⁻¹,是活性炭的 2—3 倍;有关吸附离子液体[OMIM]Cl 的文献中, Palomar 等^[9]采用商业活性炭的最大吸附容量为 0.65 mmol·g⁻¹,Farooq 等^[26]采用活性炭的最大吸附容 量为 0.52 mmol·g⁻¹,Reinert 等^[15]采用蒙脱土的最大吸附容量为0.72 mmol·g⁻¹,而[OMIM]Cl 在 β_1 沸石 上最大吸附容量为 0.73 mmol·g⁻¹,比活性炭及蒙脱土的要高.由此可见,相比已报道的文献,低硅铝比的 β_1 沸石对离子液体[BMIM]Cl 及[OMIM]Cl 的吸附容量更高,是一种潜在的优质吸附剂.

为进一步探讨材料对离子液体的吸附机制,分别用 Langmuir 和 Freundlich 方程对吸附等温线进行 拟合,方程式如下:

Langmuir 线性方程如下:	$\frac{1}{q_{e}} =$	$= \frac{1}{q_{\rm m}C_{\rm e}b} +$	$\frac{1}{q_{\rm m}}$	(3)
	16	1 m e	1 III	

Freundlich 线性方程如下: $lgq_e = 1/nlgC_e + lgk_f$ (4) 式中, C_e 、 q_e 分别为平衡浓度和平衡吸附量; q_m 为最大吸附量实验值,b为 Langmuir 方程常数;n、 k_f 为 Freundlich 方程常数.拟合结果列于表 3.由表 3 可知,这些等温线均能用 Freundlich 模型很好地拟合,相 关系数 R^2 均在 0.936 以上.1/n的数值均在 0 与 1 之间,均为多层吸附.其中 β_1 沸石对[DMIM]Cl、 [BMIM]Cl、[OMIM]Cl 等 3 种离子液体的 k_f 值分别为 0.6464、0.6636、0.7605, β_2 沸石对[DMIM]Cl、 [BMIM]Cl、[OMIM]Cl 等 3 种离子液体的 k_f 值分别为 0.2101、0.3625、0.5837, k_f 值的大小反映了吸附剂 的吸附亲和力,可见在两种吸附剂中,3 种离子液体的吸附均显示 β_2 沸石 k_f 值低于 β_1 ,则吸附同一种离 子液体时, β_1 沸石的亲和力大于 β_2 沸石.

Table 3 Fitting results of ionic liquid adsorption isotherms							
吸附质	吸附刻	Langmuir model			Freundlich molde		
-————————————————————————————————————	Adsorbent	Ь	$q_{\rm m}/$ (mmol·g ⁻¹)	R^2	n	$k_{\rm f}/$ (mmol ¹⁻ⁿ • L ⁿ • g ⁻¹)	R^2
[DMIM] Cl	β_1 沸石	244.9429	0.5832	0.8906	11.0011	0.6464	0.9562
	β_2 沸石	1322.1780	0.1681	0.7949	7.8740	0.2101	0.9707
[BMIM]Cl	β_1 沸石	146.4712	0.6565	0.9499	23.1481	0.6636	0.9630
	β_2 沸石	64.5225	0.3319	0.6553	7.5930	0.3625	0.9361
[OMIM] Cl	β_1 沸石	410.2647	0.7169	0.9177	19.3799	0.7605	0.9691
	<i>Q</i> 沸石	204 1490	0 5208	0 8247	15 6405	0.5927	0.0070

表3 吸附等温线的拟合结果

2.3 吸附动力学

图 5 为离子液体[DMIM]Cl 和[OMIM]Cl 在两种 β 沸石上的吸附动力学.从图 5 可以看出,吸附作 用最快发生在前 100 min, β_1 沸石对两种离子液体吸附 1 h 后趋于平衡,在吸附 2 h 后完全达到平衡; β_2 沸石对两种离子液体的吸附 2 h 后趋于平衡,吸附 3 h 后完全达到平衡,且 β_1 沸石对两种离子液体的平 衡吸附量均要高于 β_2 沸石. [DMIM]Cl 在 β_1 沸石及 β_2 沸石的平衡吸附量分别为 57.6、23.4 mg·g⁻¹, [OMIM]Cl 在 β_1 沸石及 β_2 沸石的平衡吸附量分别为 172.8、117.5 mg·g⁻¹.

为深入研究沸石分子筛吸附离子液体的动力学规律,选择一级吸附动力学模型(Lagergren 速率方程)和二级动力学模型描述吸附过程的快慢.

准一级吸附动力学模型为:

$$\lg(q_{exp} - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303$$
(5)

准二级吸附动力学方程为:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$$
(6)

式中, q_{exp} 为平衡吸附量的实验值; q_e 为平衡吸附量的拟合值; q_t 是 t 时间的吸附量; $k_1 和 k_2$ 分别为一级动力学和二级动力学速率常数.



图 5 离子液体[DMIM]Cl(a)及[OMIM]Cl(b)在*β*₁沸石和*β*₂沸石上的吸附动力学 **Fig.5** The adsorption kinetics of ionic liquid [DMIM]Cl(a) and [OMIM]Cl(b) on *β*₁ and *β*₁ zeolites

式(5)和式(6)拟合参数见表4,由表4可知,准二级动力学方程拟合得出的 R^2 均在0.99以上,而且 实验吸附量和拟合吸附量非常接近,因此,[DMIM]Cl和[OMIM]Cl两种离子液体在 β 沸石吸附上均符 合准二级动力学.初始浓度为82.25 mg·L⁻¹的[DMIM]Cl,在 β_1 沸石和 β_2 沸石上的准二级动力学吸附速 率常数分别为0.0248 g·mg⁻¹·min⁻¹和0.0171g·mg⁻¹·min⁻¹;初始浓度为103.11 mg·L⁻¹的[OMIM]Cl,在 β_1 沸石和 β_2 沸石上的准二级动力学吸附速率常数分别为0.0109 g·mg⁻¹·min⁻¹和0.0033 g·mg⁻¹·min⁻¹,对两 种离子液体的吸附,低硅铝比的 β_1 沸石吸附速率远高于硅铝比较高的 β_2 沸石.分子量较小的离子液体 [DMIM]Cl在两种吸附剂上的吸附速率都高于分子量较大的[OMIM]Cl.

		Table 4	Fitting results of	ionic liquid ad	lsorption kinetics			
		一级动力学	一级动力学拟合 Pseudo first-order kinetics			二级动力学拟合 Pseudo second-order kinetics		
吸附质	吸附剂	$k_1 \nearrow$	$q_{ m el}$ /	R^2	$k_2/$	q_{e2}	P ²	
		mim^{-1}	$(mg \cdot g^{-1})$		$(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$(mg \cdot g^{-1})$	Λ	
[DMIM]Cl	β_1 沸石	0.0033	4.4463	0.1915	0.0248	57.4713	0.9998	
	β_2 沸石	0.0049	3.5653	0.546	0.0171	22.9885	0.9998	
[OMIM]Cl	β_1 沸石	0.0065	14.7707	0.6122	0.0109	172.4138	0.9999	
	β_2 沸石	0.0053	21.8122	0.8809	0.0033	116.2791	0.9998	

表4 动力学方程拟合结果

3 结论(Conclusion)

(1)氮气吸附结果显示, β 沸石吸附离子液体[DMIM]Cl和[OMIM]Cl后, 微孔面积、微孔孔容均有 所减少, 吸附过程主要发生在沸石的微孔中.

(2) 两种 β 沸石对 [DMIM] Cl、[BMIM] Cl 及 [OMIM] Cl 等 3 种离子液体的吸附等温线符合 Freundlich 吸附模式,总体上,低硅铝比的 β_1 沸石吸附效果比高硅铝比的 β_2 沸石要好, β_1 沸石吸附亲和 力高于 β_2 沸石.

(3)随着离子液体分子量的增大,烷基侧链上碳原子数目增加,针对同一种吸附质,β₁沸石和β₂沸 石吸附量之间的差异逐渐减小.

(4) 对[DMIM]Cl和[OMIM]Cl两种离子液体的吸附动力学研究表明,低硅铝比的β₁沸石吸附速 率高于硅铝比较高的β₂沸石,且吸附平衡所需时间更短;分子量较小的离子液体[DMIM]Cl在两种β沸 石的吸附速率均高于分子量较大的[OMIM]Cl.

(5)相比目前已报道的文献,低硅铝比的 β₁沸石对离子液体[BMIM] Cl 及[OMIM] Cl 的吸附容量 更高,是一种潜在的优质吸附剂.

参考文献(References)

- [1] 纪开吉,杨杰,岳群峰. 介孔硅 SBA-15 对水溶液中咪唑基离子液体的吸附性能研究[J].化学工程师,2014,28(11):72-75.
 JI K J, YANG J, YUE Q F. Adsorption of mesoporous silica SBA-15 for imidazole ionic liquids in aqueous solutions [J]. Chemical Engineer, 2014, 28(11):72-75 (in Chinese).
- [2] BERNOT R J, KENNEDY E E, LAMBERTI G A. Effects of ionic liquids on the survival, movement, and feeding behavior of the freshwater snail, Physa acuta[J]. Environ Toxicol Chem, 2005, 24 (7);1759-1765.
- [3] 曲玉萍, 陆颖舟, 李春喜. 5 种吸附剂对水中离子液体的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2012, 6(9):2969-2973. QUYP, LUYZ, LICX. Adsorption of five adsorbents for different ionic liquids aqueous solutions[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(9):2969-2973 (in Chinese).
- [4] SIEDLECKA E M, GOLEBIOWSKI M, KACZYNSKI Z, et al. Degradation of ionic liquids by Fenton reaction: The effect of anions as counter and background ions[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2009, 91(1/2):573-579.
- [5] SIEDLECKA E M, CZERWICKA M, STOLTE S, et al. Stability of Ionic Liquids in Application Conditions [J]. Current Organic Chemistry, 2011, 15(15):1974-1991.
- [6] PHAM T P T, CHUL-WOONG C, CHE-OK J, et al. Identification of metabolites involved in the biodegradation of the ionic liquid 1-butyl-3-methylpyridinium bromide by activated sludge microorganisms [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(2):516-521.
- [7] LEMUS J, NEVES C M, MARQUES C F, et al. Composition and structural effects on the adsorption of ionic liquids onto activated carbon
 [J]. Environmental Sciences & Ecology. 2013, 15(9):1752-1759.
- [8] LI L, WANG Y, QI X. Adsorption of imidazolium-based ionic liquids with different chemical structures onto various resins from aqueous solutions [J]. Rsc Advances, 2015, 5(52):41352-41358.
- [9] PALOMAR J, LEMUS J, GILARRANZ M A, et al. Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbon [J]. Carbon, 2009, 47(7):1846-1856.
- [10] LEMUS J, PALOMAR J, HERAS F, et al. Developing criteria for the recovery of ionic liquids from aqueous phase by adsorption with activated carbon [J]. Separation & Purification Technology, 2012, 97(36):11-19.
- [11] QI X H, LI L Y, TAN T F, et al. Adsorption of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid by functional carbon microspheres from hydrothermal carbonization of cellulose[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(6):2792-2798.
- [12] SUN B C, WON S W, YUN Y S. Use of ion-exchange resins for the adsorption of the cationic part of ionic liquid, 1-ethyl-3methylimidazolium[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 214(1):78-82.
- [13] FANG G, CHEN J, WANG J, et al. N-methylimidazolium ionic liquid-functionalized silica as a sorbent for selective solid-phase extraction of 12 sulfonylurea herbicides in environmental water and soil samples. [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(10):1567-1574.
- [14] MROZIK W, JUNGNICKEL C, SKUP M, et al. Determination of the adsorption mechanism of imidazolium-type ionic liquids onto kaolinite: Implications for their fate and transport in the soil environment[J]. Environmental Sciences & Ecology, 2008, 5(4):299-306.
- [15] REINERT L, BATOUCHE K, LEVEQUE J M, et al. Adsorption of imidazolium and pyridinium ionic liquids onto montmorillonite: Characterization and thermodynamic calculations[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 209(41):13-19.
- [16] 成官文, 吴志超, 章非娟, 等. 沸石在水污染控制中的研究与应用进展[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(3);111-114.
- CHENG G W, WU Z C, ZHANG F J, et al. Progress in application of zeolite to wastewater treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(3):111-114 (in Chinese).
- [17] CHANIE Y, DIAZ I, PEREZ E. Kinetics and mechanisms of adsorption/desorption of the ionic liquid 1-buthyl-3-methylimidazolium bromide into mordenite[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016, 91(3): 705-710.
- [18] BENSLAMA R, FRAISSARD J, ALBIZANE A, et al. An example of the technique of studying adsorbed xenon by ¹²⁹Xe n.m.r.: Approximate determination of the internal void space of zeolite beta[J]. Zeolites, 1988, 8(3):196-198.
- [19] 祁晓岚.十二元环沸石合成、表征及催化性能研究[D].北京:石油化工科学研究院学位论文, 2001. QI X L. Synthesis, Characterization and catalytic property of zeolites with 12-membered ring[D]. Beijing: Research Institute of Petroleum Processing, 2001 (in Chinese).
- [20] SCHERZER J. Catalytic materials: Relation between structure and reactivity [C]. ACS Symp Ser 248. Am Chem Soc, Washington D C, 1984: 57.
- [21] TREACY M J, PRINCETON N J. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites [J]. Applied Catalysis, 1986, 21(2): 388-389.
- [22] 祁晓岚, 王战, 李士杰, 等. 无胺法合成高硅丝光沸石的表征[J]. 物理化学学报, 2006, 22(2):198-202.
 QI X L, WANG Z, LI S J, et al. Characterization of high silica mordenite synthesized from amine-free system using fluoride as structure-directing agent [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(2):198-202 (in Chinese).
- [23] 赵培侠,刘靖.改性 Hβ 沸石的物化性能表征[J].河南化工,2008,25(1):21-24. ZHAO P X, LIU J. Study on physical chemistry properties of modified Naβ zeolite[J]. Henan Chemical Industry, 2008, 25(1):21-24 (in Chinese).
- [24] 李强, 窦涛, 霍全, 等. 不同硅铝比β沸石的理化性质及烃类催化裂化活性[J]. 物理化学学报, 2008, 24(7):1192-1198.
 LI Q, DOU T, HUO Q, et al. Physicochemical properties and activities of hydrocarbon catalytic cracking of β-zeolite with different silicaalumina ratios[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(7):1192-1198 (in Chinese).
- [25] QI X H, LI L Y, WANG Y, et al. Removal of hydrophilic ionic liquids from aqueous solutions by adsorption onto high surface area oxygenated carbonaceous material [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 256(6):407-414.
- [26] FAROOQ A, REINETR L, LEVEQUE J M, et al. Adsorption of ionic liquids onto activated carbons: Effect of pH and temperature[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2012, 158(158):55-63.