

脉冲色谱法研究醇和水在疏水多孔硅胶上的吸附行为

杨华伟^{1,2}, 王 峰¹, 赵 宁¹, 李军平¹, 魏 伟¹, 孙予罕¹

(1 中国科学院 山西煤炭化学研究所煤转化重点实验室, 山西 太原 030001;

2 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

[摘要] 采用脉冲色谱法测定了 140 ℃ 疏水多孔硅胶 (HPS) 上 C₂₋₅ 醇的吸附等温线及醇和水的 Henry 常数。分析得出, C₂₋₅ 醇的吸附等温线在醇分压小于 2.5 kPa 时符合 Freundlich 模型, 醇分压小于 0.3 kPa 时符合 Langmuir 单分子层模型, C₂₋₅ 直链醇的 Henry 常数随醇的沸点和碳原子数的增加呈指数性递增, 支链醇与 HPS 表面的作用力更强; 醇的 Henry 常数可以分解为 —CH₃, —CH₂—, —CH<, —OH 基团贡献值的加和, 其对数值分别为 0.68, 0.60, 0.46, -11.42; 在气相条件下, 因 HPS 的疏水性而使水分子不易接近 HPS 表面; HPS 对醇-醇物系的分离是由于 HPS 具有基团选择性的特性。

[关键词] 醇; 水; 吸附分离; 疏水多孔硅胶; 吸附等温线; Henry 常数; 脉冲色谱法

[文章编号] 1000-8144(2009)02-0149-05

[中图分类号] TQ 028.15

[文献标识码] A

Study of Adsorption of Water and Alcohols on Hydrophobic Porous Silica by Pulse Chromatography

Yang Huawei^{1,2}, Wang Feng¹, Zhao Ning¹, Li Junping¹, Wei Wei¹, Sun Yuhuan¹

(1 State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences,

Taiyuan Shanxi 030001, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

[Abstract] To illustrate interaction between hydrophobic porous silica (HPS) and water and alcohols, Henry constant of water and adsorption isotherms of C₂₋₅ alcohols were investigated by mass of finite pulse gas-solid chromatography at 140 ℃. It was found that adsorption isotherms of C₂₋₅ alcohols could be accurately correlated by Freundlich model at partial pressure below 2.5 kPa and conformed to Langmuir model at partial pressure below 0.3 kPa. All Henry constants of alcohols could be divided into four groups of —CH₃, —CH₂—, —CH< and —OH, with logarithm values of 0.68, 0.60, 0.46 and -11.42 correspondingly. The Henry constants of n-alcohols increased exponentially with their carbon number and boiling points, and the branched alcohols are adsorbed more strongly on surface of HPS. In gaseous phase water molecule contacts the surface of this material with more difficulties due to the existence of superficial CH₃ groups. It seems that the material featured group selectivity to different alcohols.

[Keywords] alcohol; water; adsorption separation; hydrophobic porous silica; adsorption isotherm; Henry constant; pulse chromatography

制备低碳混合醇时,常得到水质量分数约为 10% 的产品,难以符合作为汽油添加剂必须使水的质量分数达到 0.1% 以下的要求^[1]。由于醇和水存在共沸,实现醇-水物系的完全分离在工业中一直是高能耗过程。吸附分离由于节能降耗且工艺简单而受到越来越多的关注。

氧化硅基介孔分子筛如 MCM 系列分子筛具有

较大的比表面积和较窄的孔分布,在吸附、催化等

[收稿日期] 2008-09-11; [修改稿日期] 2008-10-30。

[作者简介] 杨华伟 (1984—),男,河南省周口市人,硕士生,电邮 yanghuawei06@mails.gucas.ac.cn。联系人:魏伟,电话 0351-4049612,电邮 weiwei@sxicc.ac.cn。

[基金项目] 中国科学院知识创新工程青年人才领域前沿项目 (2007YQNR07)。

领域越来越受到研究者的重视^[2]。此类分子筛孔径较大,在用于分离醇-水物系时,其表面需要进行疏水改性。Guan等^[2~5]的研究已经证明甲基改性的疏水多孔硅胶(HPS)能实现醇-水和醇-醇物系的吸附分离,氯丙基改性的MCM-41能实现醇-水物系的分离^[2]。以HPS为气相色谱固定相对醇-水物系进行分离时,醇的出峰顺序与其在石墨化碳黑固定相上的出峰顺序相同^[6]。一般认为石墨化碳黑的表面物理化学性质是高度均一化的^[7],而HPS是表面物理化学性质比较复杂的官能团化硅胶,HPS分离醇的机制与石墨化碳黑有本质上的区别。

本工作利用脉冲色谱法检测了C_{2~5}醇和水在HPS上的吸附行为,并探讨了HPS对于醇-水和醇-醇物系的分离机制,以期进一步提高HPS的吸附分离性能。

1 实验部分

1.1 试剂

乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇、叔戊醇和正戊醇:分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;正硅酸乙酯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚甲基氢硅氧烷:纯度99.5%,重均相对分子质量为2 700~5 400,Acros公司。

1.2 实验方法

参考文献[3~5]合成HPS,m(聚甲基氢硅氧烷)/m(正硅酸乙酯)=1/3。HPS使用前在流量为100 mL/min的氮气保护下于300℃下加热5 h,以使正硅酸乙酯进一步缩合并脱除吸附的乙醇^[8],经研磨过80~100目筛(比表面积为832 m²/g),然后填充到φ3 mm×300 mm的不锈钢管中,填充量0.547 g。

采用上海海欣色谱仪器有限公司GC-950型气相色谱仪对HPS的吸附行为进行检测。检测条件:TCD检测,柱温140℃,载气为氢气,氢气流量30~45 mL/min,色谱柱的压降为38~50 kPa。每次进样后将柱温快速升至200℃,并保持10 min,然后自然降温到测定温度。采用北京泰立化电子技术有限公司TL9900型色谱工作站处理数据。

1.3 吸附等温线的计算方法

脉冲色谱法已经广泛用于测定吸附剂对吸附质的吸附等温线^[9],尤其适合考察吸附质在吸附剂上接近零吸附时的吸附行为,并同时消除吸附质之间的相互作用,但要求不同进样量的被测吸附质的色谱流出峰尾部或者头部有较好的重叠^[10],从而可

以忽略扩散对吸附的影响,给出较准确的吸附等温线。具体计算公式^[9,10]如下。

$$q = \frac{n_a S_{ads}}{g S_{peak}} \quad (1)$$

$$p = \frac{n_a hRT}{F_c S_{peak}} \quad (2)$$

醇的吸附等温线由式(1)和式(2)计算,计算过程中扣除水的含量,因为醇的分压很小(小于2.5 kPa),所以将醇蒸气看作理想气体。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线的计算

图1是水和各种醇的色谱流出峰。由图1可见,醇的色谱流出峰拖尾较长。一般认为,拖尾的原因是由于醇与HPS表面存在的Si—OH和Si—O—Si之间的氢键作用造成的,陡峭的峰头说明醇与HPS之间的吸附、脱附平衡能快速建立;水的色谱流出峰比较对称,显示出线性等温吸附行为^[9],说明在气相条件下水同HPS表面的Si—OH和Si—O—Si之间的氢键作用比较弱,可能是由于HPS具有一定的疏水性。从图1a、b还可看出,不同进样量时,叔丁醇和正丙醇的色谱流出峰的尾部具有良好的重叠性(其他C_{2~5}醇的色谱流出峰尾部也有重叠行为),符合脉冲色谱法的要求,因此得出的吸附等温线有较好的准确度^[10]。此外,由图1d可见,具有不同沸点和极性的仲丁醇和异丁醇^[11]的色谱峰完全重叠。

图2是140℃下醇在HPS上的吸附等温线。由图2可看出,在醇分压小于2.5 kPa时,醇的吸附等温线符合Freundlich模型($\ln q = B_F \ln p + C_F$),HPS表面物理化学性质显示出非均一性;在醇分压小于0.3 kPa时,醇的吸附等温线能很好地符合Langmuir模型($1/q = B_L/p + C_L$),这是因为在很低的醇分压下醇分子选择性地吸附在HPS的强吸附活性位上,这些吸附活性位之间的强度差异很小,符合Langmuir单分子吸附模型要求的理想表面^[12]。

两种吸附模型的参数见表1。由表1可见,不同醇的B_F在0.8左右,醇的吸附等温线具有相同的趋势。说明在醇分压小于2.5 kPa时,醇主要以单分子层吸附的方式吸附在HPS上的吸附活性位上,并且具有相同的吸附动力学机制。从图2还可看出,在相同的醇分压下,碳原子数较高的醇具有更高的吸附量,说明高碳原子数的醇与HPS之间的作用力更强。

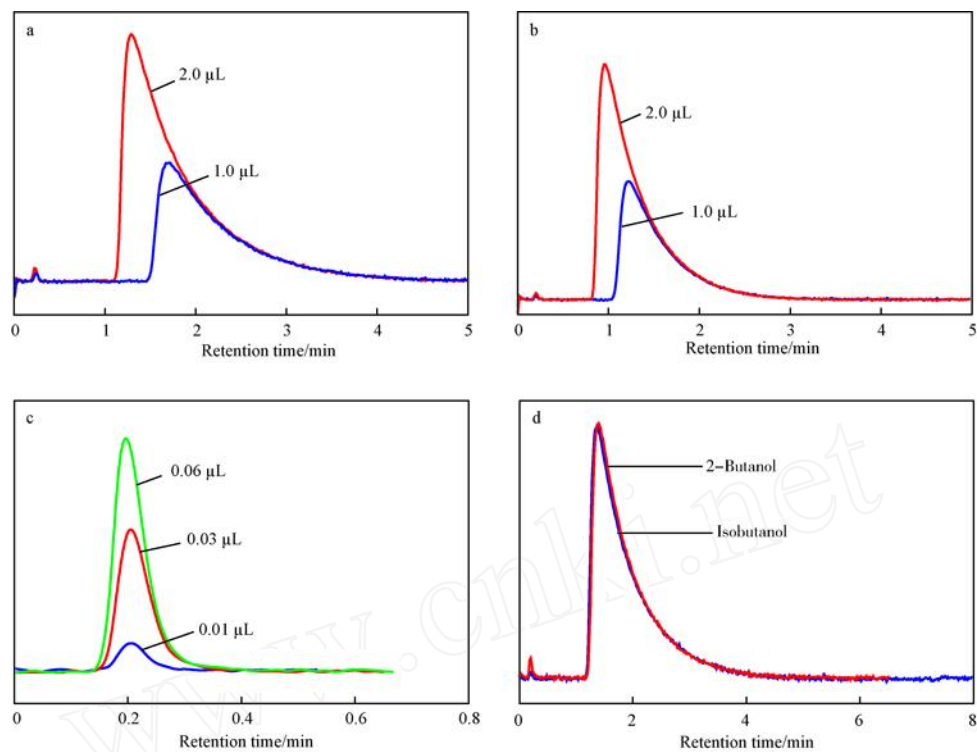


图 1 140 °C 下不同进样量的叔丁醇 (a)、正丙醇 (b)、水 (c)和相同进样量的异丁醇和仲丁醇 (d) 的色谱流出峰
Fig 1 Chromatograms of water and alcohols with different pulse sizes, tertbutanol(a), 1-propanol(b), water(c), and isobutanol and 2-butanol with same pulse size(d) at 140 °C.

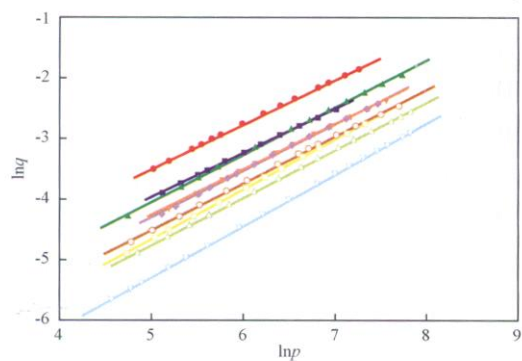


图 2 140 °C 下醇在 HPS 上的吸附等温线
Fig.2 Adsorption isotherms of alcohols on hydrophobic porous silica (HPS) at 140 °C.

● Ethanol; ● 1-Propanol; ▲ 1-Butanol; ● 1-Pentanol;
▲ Isopropanol; ○ Tertbutanol; ■ Tertpentanol;
◆ Isobutanol; ▼ 2-Butanol
 q : adsorption capacity, mol/kg; p : alcohol partial pressure, Pa

2.2 Henry常数的测定

由于水在 HPS 上表现出线性吸附行为,水的 Henry 常数可由式 (3) [13] 计算:

$$K_p = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\partial q}{\partial p} = \frac{V_R'}{RTg} \tag{3}$$

醇在 HPS 表面的吸附用 Langmuir 模型解释,则由

式 (3) 的微分式得到 $K_p = 1/B_L$ 。由 B_L 可得到醇的 Henry 常数,结果见表 1。从表 1 可看出,水和醇的 Henry 常数大小顺序为水 < 乙醇 < 异丙醇 ≈ 正丙醇 < 叔丁醇 < 异丁醇 ≈ 仲丁醇 < 正丁醇 < 叔戊醇 < 正戊醇,与文献 [3, 4] 的结果相符。

表 1 140 °C 下醇和水在 HPS 上的吸附模型的参数和 Henry 常数
Table 1 Adsorption model parameters and Henry constants (K_p) for alcohols and water at 140 °C on HPS

Parameter	B_F	C_F	$B_L, 10^4$	$\ln K_p$
Ethanol	0.85	-9.52	2.53	-10.14
1-Propanol	0.82	-8.75	1.35	-9.51
1-Butanol	0.78	-7.93	0.73	-8.89
1-Pentanol	0.73	-7.17	0.42	-8.34
Isopropanol	0.78	-8.67	1.47	-9.59
Tertbutanol	0.77	-8.36	1.18	-9.37
Tertpentanol	0.73	-7.58	0.62	-8.74
Isobutanol	0.76	-8.11	0.93	-9.14
2-Butanol	0.75	-7.98	0.89	-9.10
Water	—	—	—	-12.43

图 3 是醇的 Henry 常数与醇沸点的关系,其中直链醇的 Henry 常数随醇沸点和碳原子数的增加呈指数性增加,烷烃和醇吸附在无孔材料 [14-15] 和介孔

MCM-48分子筛^[16]上时也有类似的结果。支链醇的 Henry 常数落在图 3 中的直线之上,说明 HPS 对支链醇有更高的吸附选择性^[16],在此条件下醇-醇物系的分离是由于这种吸附选择性而不是由于它们之间的相对挥发性决定的。因此醇的 Henry 常数大小顺序不能简单地从醇的沸点和极性进行推测,如异丙醇和正丁醇有相同的极性,异丙醇和乙醇的极性和沸点都很接近^[11],但是它们的保留时间和吸附等温线都不能重合,而异丁醇和仲丁醇的色谱流出峰和吸附等温线却在较大压力范围内重合得比较好(见图 1d 和图 2)。此外,醇在 HPS 上的保留时间顺序(即 Henry 常数)同醇在石墨化碳黑上的保留时间顺序一致^[16]。在石墨化碳黑上,醇的保留时间随极化率增加递增,但是醇与石墨化碳黑表面是通过色散力相互作用的^[7],而醇与 HPS 的相互作用多为氢键力。

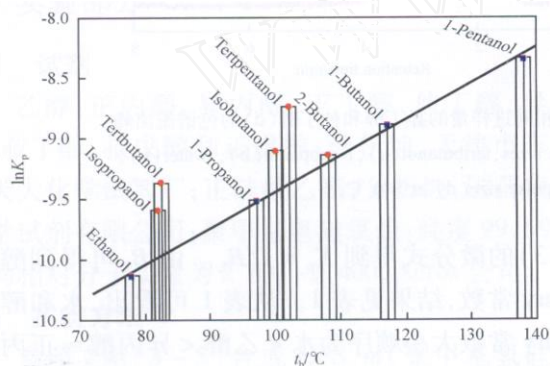


图 3 醇的 $\ln K_p$ 与沸点的关系

Fig. 3 Relationship between $\ln K_p$ and boiling point (t_b) of alcohols.

■ Linear alcohols; ● Branched alcohols

2.3 基团对 Henry 常数的贡献

将醇分子进行基团拆分,以量化 HPS 与醇和水之间相互作用力的大小,以及解释 HPS 对各种醇的吸附行为。

醇分子一般由 $-\text{CH}_3$ (1), $-\text{CH}_2-$ (2), $-\text{CH}<$ (3), $-\text{OH}$ (4) 和 $>\text{C}<$ (5) 基团构成,当醇被吸附时,其分子内所含基团将与 HPS 表面发生相互作用,则吸附的吉布斯自由能为:

$$\Delta G = \sum \Delta G_i = -RT \sum \ln K_i = -RT \ln K_p \quad (4)$$

$$\ln K_p = a \ln K_1 + b \ln K_2 + c \ln K_3 + \ln K_4 \quad (5)$$

式中, a, b, c 分别为醇分子中基团 (1), (2), (3) 的个数,由于季碳原子基团 (5) 不能同 HPS 表面直接作用,因此忽略其对 Henry 常数的贡献。 $\ln K_2$ 可根据 Henry 常数与直链醇的碳原子数关系图中的斜率

得到,为 0.60; $\ln K_1, \ln K_3, \ln K_4$ 可由乙醇、异丙醇和叔丁醇的 Henry 常数计算得到,分别为 0.68, 0.46, -11.42。这说明醇中 $-\text{OH}$ 对 Henry 常数起主要贡献,而有机基团越多 Henry 常数越大,有机基团对 Henry 常数贡献的大小顺序为 $-\text{CH}_3 > -\text{CH}_2- > -\text{CH}<$,这是由于 3 种基团的立体位阻不同。

醇中 $-\text{OH}$ 对 Henry 常数的贡献值比水的 Henry 常数(见表 1)大一个对数单位,即与醇相比,水靠近 HPS 表面的能力较差。因为水可通过两个氢键与 HPS 作用,而且醇拥有比水更大的分子动力学半径,所以排除 HPS 微孔对醇和水的筛分作用。在气相条件下,水分子扩散到 HPS 表面时,被 HPS 表面大量的甲基排斥而不能有效地靠近吸附活性位,醇分子由于包含的有机基团易与 HPS 表面的甲基作用,更容易扩散到吸附活性位上发生吸附。这样 HPS 的疏水改性增大了醇和水在其上的分离度,而经过疏水改性的普通硅胶不具有分离醇和水的能力^[12]。

对于醇分子,其 Henry 常数能用式 (5) 计算(计算所得的 $\ln K_p$ 与测定值的偏差小于 0.15),说明醇中所含的有机基团(除季碳原子)对于 HPS 实现醇-醇物系的分离都有贡献,HPS 对醇-醇物系的分离是由于 HPS 对醇中所含有机基团的选择性,因此含有相同种类有机基团的异丁醇和仲丁醇有相近的 Henry 常数(见表 2)。

由于 HPS 与硅胶类似,包含微孔和介孔^[13-15],并有较宽的孔分布,可以设想在气相条件下醇分子靠近 HPS 表面时会选择合适的孔道,使醇分子内包含的有机基团(除季碳原子)都能接触 HPS 表面,从而更容易吸附在相应的孔内,实现醇-醇物系的吸附分离。

3 结论

(1) 140 °C 下在 HPS 上,醇分压小于 2.5 kPa 时, $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 醇的吸附行可用 Freundlich 模型解释,醇分压小于 0.3 kPa 时,可用 Langmuir 单分子层吸附模型解释。

(2) $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 直链醇的 Henry 常数随醇的碳原子数和沸点的增加呈指数性增大,支链醇与 HPS 表面的作用力更强。

(3) HPS 表面存在的甲基使其在气相条件下呈现疏水性,水分子相对于醇更不容易接近 HPS 的吸附活性位。

(4) 在 140 °C 的气相条件下,醇在 HPS 上发生

吸附时, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2<$, $-\text{OH}$ 和 $>\text{C}<$ 基团对 Henry 常数贡献的对数值分别为 0.68, 0.60, 0.46, -11.42, 0。HPS 能分离醇-醇物系的原因是醇分子中含有不同的有机基团, HPS 对醇-醇物系的分离具有基团选择的特性。

符 号 说 明

K_F, C_F	Freundlich 吸附模型参数
B_L, C_L	Langmuir 吸附模型参数
F_c	校正到测定温度的载气流量, m^3/min
ΔG	醇在 HPS 上吸附的吉布斯自由能, $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{kg})$
ΔG_i	醇分子中所含基团的吉布斯自由能, $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{kg})$
g	吸附剂质量, kg
h	给定时间的色谱流出峰峰高, mV
K_p	Henry 常数, $\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{Pa})$
K_i	醇分子结构中所含基团的 Henry 常数, $\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{Pa})$
n_a	进样量, mol
p	吸附质气相分压, Pa
q	吸附量, mol/kg
R	气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
S_{ads}	吸附面积, $\text{m}^2 \cdot \text{mV}$
S_{peak}	色谱峰面积, $\text{m}^2 \cdot \text{mV}$
T	测定温度, K
t_b	沸点,
V_R'	净保留体积, m^3

参 考 文 献

- 1 管莲秀, 李军平, 王秀芝等. 官能团化 MCM-41 在分离低碳醇-水混合物中的应用. 石油化工, 2007, 36(12): 1282~1286
- 2 Guan Lianxiu, Li Junping, Cao Hu, et al. Chloropropyl Modified MCM-41 as Gas Chromatography Matrix for the Separation of Water-Alcohol Mixtures. Chem Lett, 2006, 35(5): 516~517
- 3 Yang Dongjiang, Li Junping, Xu Yao, et al. Direct Formation of Hydrophobic Silica-Based Micro/Mesoporous Hybrids from Polymethylhydrosiloxane and Tetraethoxysilane. Microporous Mesoporous Mater, 2006, 95(1~3): 180~186

- 4 Guan Lianxiu, Li Junping, Yang Dongjiang, et al. Highly Hydrophobic Mesoporous Materials as Matrix for Gas Chromatography Separation of Water-Alcohol Mixtures. Stud Surf Sci Catal, 2007, 165: 885~888
- 5 管莲秀. 具有纳米孔道的有机无机杂化材料的设计合成及其吸附分离性能研究: 学位论文 1 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2007
- 6 Grob R L. Modern Practice of Gas Chromatography. New York: John Wiley & Sons, 1977. 127
- 7 Zheivot V I. Gas Chromatography on Carbon Adsorbents: Characterization, Systematization, and Practical Applications to Catalytic Studies. J Anal Chem, 2006, 61(9): 832~852
- 8 Bahloul-Hourlier D, Latoumerie J, Dempsey P. Reaction Pathways During the Thermal Conversion of Polysiloxane Precursors into Oxycarbide Ceramics. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(7): 979~985
- 9 Thiemann F. Introduction into the Characterisation of Porous Materials by Inverse Gas Chromatography. J Chromatogr, A, 2004, 1037(1~2): 115~123
- 10 Paryjczak T. Gas Chromatography in Adsorption and Catalysis. New York: John Wiley & Sons, 1986. 92~98
- 11 程能林. 溶剂手册. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1994. 283~322
- 12 辛勤. 固体催化剂研究方法. 北京: 科学出版社, 2004. 234~236
- 13 Atkinson D, Curthoys G. The Determination of Heats of Adsorption by Gas-Solid Chromatography. J Chem Educ, 1978, 55(9): 564~566
- 14 Castello G, Lunardelli M, Berg M. A Method for the Identification of Branched-Chain Paraffins by Calculation of Their Retention Index Values on the Basis of Molecular Structure and Physical Properties. J Chromatogr, A, 1973, 76(1): 31~44
- 15 Belyakova D, Kiselev A V, Kovaleva N V. Gas Chromatographic Determination of Energy of Hydrogen Bonds in the Adsorbed Layers of Alcohols on Graphitized Carbon Black. Anal Chem, 1964, 36(8): 1517~1519
- 16 Devriese L I, Martens J A, Thybaut J W, et al. A New Methodology to Probe Shape Selectivity in Porous Adsorbents. Microporous Mesoporous Mater, 2008, 116(1~3): 607~613

(编辑 李治泉)

· 技术动态 ·

汽车用聚烯烃材料单一化关键技术研究在北京启动

汽车用聚烯烃材料单一化关键技术研究在北京启动。这一项目将重点对聚丙烯釜内合金树脂制备、加工及成型技术进行创新研究, 开发具有自主知识产权的汽车用聚烯烃材料单一化技术, 完成汽车部件应用评价, 促进我国汽车用聚烯烃材料技术的发展。

该项目由中国石油石化研究院牵头组织, 中国科学院化学研究所、中国石化扬子石化分公司、中国石化北京化工研究院、湖南大学、中国汽车工程研究院、一汽集团、吉利集团、江

南模塑公司等单位共同参与, 将对新材料的开发、产品设计、原料生产到成品制造进行“一条龙”攻关。该项目完成后, 用自主技术聚烯烃材料制造的汽车零部件水平将达到或超过国外同类产品的标准, 汽车零部件原料中聚烯烃材料用量将达 40% 以上, 使高档汽车零部件生产成本至少降低 5%。

聚烯烃不仅能提高汽车造型的美观性、设计的灵活性, 降低零部件加工、装配与维修成本, 而且可以降低汽车的能耗。因此, 在汽车零部件中, 正在越来越多地使用聚烯烃代替昂贵的有色金属和合金材料。