

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.05.007

# UiO-66 及其官能化改性材料对 C6 烷烃吸附性能研究

任秀秀, 夏凌云, 梁梦迪, 徐 荣, 钟 璟

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:**利用溶剂热法制备了 UiO-66 及其官能化改性的 UiO-66-NH<sub>2</sub>, UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 材料, 均为微孔。40 ℃ 下测定正己烷(*n*C6)、3-甲基戊烷(3MP)、2,2-二甲基丁烷(22DMB) 3 种 C6 异构体分别在 3 种材料上的静态吸附速率曲线及等温线, 并通过方程拟合研究其吸附行为。结果表明, 改性的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对 *n*C6 或 3MP 的吸附速率及平衡饱和吸附量均大于 UiO-66; 通过动力学拟合, UiO-66 对 *n*C6 吸附符合一级动力学模型, 反相吸附 22DMB; 而 UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对 3MP 的吸附符合二级动力学模型, 但均对动力学直径较小的 *n*C6 吸附量较大, 更适合于从烷烃异构体中分离出具有高辛烷值的支链烷烃。通过等温线拟合, 发现 UiO-66 和 UiO-66-NH<sub>2</sub> 均符合 Freundlich 吸附等温方程, 但 UiO-66-NH<sub>2</sub> 与烷烃异构体的作用力更强; UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对 3MP 的吸附行为更符合 Langmuir 方程, 为单分子层吸附。

**关键词:**金属有机骨架材料; 改性 UiO-66 材料; 己烷异构体; 吸附; 动力学

中图分类号:TE 68

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2021)05-0050-09

## Adsorption Properties of C6 Alkane on UiO-66 and Its Functionalized Materials

REN Xiuxiu, XIA Lingyun, LIANG Mengdi, XU Rong, ZHONG Jing

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** UiO-66 and functionalized UiO-66-NH<sub>2</sub> and UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> materials were prepared by a solvothermal method. Nitrogen absorption/desorption isotherm indicated that the three materials are all microporous. The static adsorption rate curves and isotherms of *n*-hexane (*n*C6), 3-methylpentane (3MP) and 2,2-dimethylbutane (22DMB) of the three C6 isomers were measured at 40 ℃, and their adsorption behaviors were studied by model fitting. The results showed that the adsorption rate and equilibrium saturation adsorption capacity of UiO-66-NH<sub>2</sub> and UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> were higher than UiO-66 for *n*C6 or 3MP. By kinetic fitting, *n*C6 adsorption on UiO-66 was fitted to the First-order ki-

收稿日期:2020-12-02。

基金项目:江苏省精细化工重点实验室资助项目(KF1904);常州大学科研启动基金资助项目(ZMF19020297)。

作者简介:任秀秀(1987—),女,山西临汾人,博士,讲师。E-mail: renxiuxiu@cczu.edu.cn

引用本文:任秀秀,夏凌云,梁梦迪,等. UiO-66 及其官能化改性材料对 C6 烷烃吸附性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(5): 50-58.

netic model with reverse adsorptions on 22DMB. The alkane of 3MP on the modified UiO-66-NH<sub>2</sub> and UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> were fitted to second-order kinetic model, but, both of them showed large adsorption capacity for *n*C6 with a relative smaller kinetic diameter, which are more suitable for the separation of branched alkanes with high octane values from alkane isomers. Through isotherm fitting, it is found that UiO-66 and UiO-66-NH<sub>2</sub> were fitted well with Freundlich adsorption isotherm equation, but UiO-66-NH<sub>2</sub> has a stronger interaction force with alkane isomers. The adsorption behavior of UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> on 3MP was more in line with the Langmuir equation, which was monolayer adsorption.

**Key words:** MOF; functionalized UiO-66; hexane isomer; adsorption; dynamics

在炼油过程中,轻直馏石脑油馏分经过催化异构化产生直链、一支链和二支链烷烃异构体的混合物<sup>[1]</sup>,其中正己烷和正戊烷的含量较高。由于辛烷值随烷烃异构体的支化度增加而增加,因此为了生产具有高辛烷值的汽油,需要从烷烃异构体的混合物中除去支链化程度低(一支链和直链)的烷烃并将其循环回催化反应器中<sup>[2]</sup>。而烃类异构体混合物的物理和化学性质十分相近,常规蒸馏分离法不适用于此种分离。多孔材料的吸附分离法由于高容量及吸附选择性,成为烷烃异构体分离的潜力材料<sup>[3]</sup>。

筛选高效的吸附剂是实现烃类异构体分离的关键<sup>[4]</sup>。金属有机骨架材料(MOF)是由有机配体和金属离子或者团簇形成的一类多孔固体材料,具有较高的比表面积、三维的开阔孔道以及规整可调的孔结构等优势,在吸附领域显现出巨大的应用前景。2006年,CHEN等<sup>[5]</sup>首先报道了使用MOF分离C6异构体的例子,此后针对这一重要分离开发了越来越多的MOF<sup>[6-8]</sup>。陈乐等<sup>[9]</sup>采用沸石咪唑类ZIF材料对C6异构体中的正己烷产生了一定的吸附性。UiO(University of Oslo)系列材料作为MOF的一种,由于优异的化学稳定性和热稳定性,近年来在吸附领域崭露头角,受到广泛关注<sup>[10-12]</sup>。其中锆基金属骨架UiO-66,是由四氯化锆与对苯二甲酸配位而成,由正四面体笼和正八面体笼通过0.6 nm的三角形窗口将两种笼连结在一起。欧红香等<sup>[13]</sup>采用溶剂热法制备的UiO-66材料,用于大分子亚甲基蓝染料的吸附,展现了较高的吸附量及吸附再生的稳定性。

由于目前的研究更多集中于UiO-66材料的一般吸附特性,而不是目标功能性,因此在烷烃分离方面,该材料的吸附能力或选择性受到限制<sup>[14]</sup>。有模拟及实验研究发现,含有一NH<sub>2</sub>,—CF<sub>3</sub>等特定基团会改变MOF材料的孔形及表面性质而实现特定分离<sup>[15]</sup>。因此,本文通过使用2-氨基对苯二甲酸(BDC-NH<sub>2</sub>)和2,5-双三氟甲基对苯二甲酸(BDC-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)对UiO-66进行官能化改性,利用网状化学和配体设计使得UiO-66具有多功能性和多孔道结构,从而实现高性能C6烷烃异构体的分离,并对其吸附行为进行了探究。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂及仪器

四氯化锆(ZrCl<sub>4</sub>),≥99.5%,阿法埃莎化学有限公司;对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC),≥99%,上海凌峰化学试剂有限公司;2-氨基对苯二甲酸(BDC-NH<sub>2</sub>),≥98%,梯希爱化成工业发展有限公司;2,5-双三氟甲基对苯二甲酸(BDC-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),≥95%,吉林省研伸科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺、无水乙酸、无水甲醇,≥99.5%,国药集团化学试剂有限公司;正己烷,≥98.5%,江苏强盛功能化学股份有限公司;2-甲基戊烷,≥99%,2,2-二甲基丁烷,≥97%,东京化成工业株式会社。

### 1.2 UiO-66及其改性材料的制备

将一定量的ZrCl<sub>4</sub>和配体X(H<sub>2</sub>BDC,BDC-NH<sub>2</sub>或BDC-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)分别添加到一定量DMF中,超声

10 min 将其完全溶解。然后将两种物质混合,同时将乙酸和水加入到混合溶液中,在室温下进一步搅拌 15 min。将混合物密封在内衬为聚四氟乙烯的反应釜中,放置于一定温度的烘箱中,反应 24 h 后取出。自然冷却至室温,将所得产物离心并用 DMF、无水甲醇重复洗涤 3 次,最终产物于真空烘箱中干燥 24 h。具体原料用量及反应条件见表 1。

表 1 UiO-66 及其改性材料的制备条件

Table 1 Preparation conditions of UiO-66 and its functionalized materials

名称	原料物质的量比	温度/℃	反应时间/h
UiO-66	$n(\text{ZrCl}_4) : n(\text{H}_2\text{BDC}) : n(\text{HAc}) : n(\text{DMF}) = 1 : 1 : 50 : 500$	120	
UiO-66-NH <sub>2</sub>	$n(\text{ZrCl}_4) : n(\text{BDC-NH}_2) : n(\text{HAc}) : n(\text{DMF}) = 1 : 1 : 100 : 500$	130	24
UiO-66-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$n(\text{ZrCl}_4) : n(\text{BDC}-(\text{CF}_3)_2) : n(\text{HAc}) : n(\text{DMF}) = 1 : 1 : 100 : 500$	120	

1.3 UiO-66 及其改性材料的性质测定及对 C6 异构体的静态吸附实验

采用麦克仪器公司生产的比表面及孔径分析仪(TriStar, II 3020 vl.02 型),在 77 K 下,测定 UiO-66 及其改性材料的氮气吸/脱附等温线,计算材料的比表面积和孔径分布。采用海德分析技术公司生产的热重分析仪(IGA-100B 型 Hiden isochema),测定 40 ℃ 下单组分直链烷烃正己烷(*n*C6)、一支链 3-甲基戊烷(3MP)、二支链 2,2-二甲基丁烷(22DMB) 3 种 C6 异构体蒸汽分别在 UiO-66 及改性材料 UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 上的静态吸附速率曲线和吸附等温线,确定吸附量大小以及吸附速率的快慢,并对其吸附行为进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 UiO-66 及其改性材料的氮气吸脱附

UiO-66 及改性材料 UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的氮气吸/脱附曲线以及利用 H-K 算法计算出的孔径分布图,如图 1 所示。从图 1(a)中可知,改性材料 UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与 UiO-66 曲线相似,为 I 型等温吸附曲线,均属于微孔吸附。低压范围内,N<sub>2</sub> 迅速填充微孔,吸附量也迅速增加趋于饱和,当相对压力大于 0.1 时,N<sub>2</sub> 几乎填满微孔,吸附量缓慢增加。在接近饱和蒸汽压时,由于微粒间存在缝隙,会发生类似于大孔的吸附,等温线会迅速上升。通过 BET 方法得到 UiO-66,UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的比表面积分别为 966,751,661 m<sup>2</sup>/g。由此可见,引入不同官能团的有机配体,改性

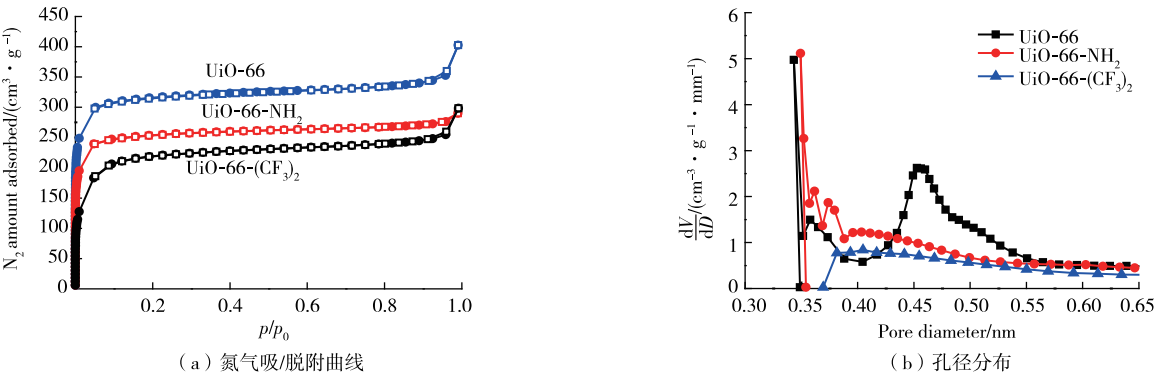


图 1 UiO-66 及其改性材料的氮气吸/脱附曲线及孔径分布图

Fig.1 Nitrogen absorption/desorption curves and pore size distribution of UiO-66 and its functionalized materials

之后材料的比表面积相对于未改性的 UiO-66 都降低。这可能由于官能团增加了 UiO-66 骨架的质量,同时部分孔道空间被官能团所占据<sup>[16]</sup>。

从孔径分布图(图 1(b))中也可看出,UiO-66 的主要孔径分布在 0.34,0.36,0.46 nm,而改性材料的官能团引入后,使得 0.46 nm 处的孔径减弱,而含有更大官能团的 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 材料在 0.34 nm 处孔径消失。这些表明官能化基团在制备中可调整材料的吸附位点和空间微结构。

## 2.2 UiO-66 及其改性材料对 C6 异构体的静态吸附

40 °C 时 UiO-66 及其改性材料对 *n*C<sub>6</sub>,3MP 和 22DMB 3 种有机蒸汽的静态吸附速率曲线,如图 2 所示。在相同的吸附时间下,改性的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对烷烃的吸附量均大于在同一时间下未改性的 UiO-66。从图 2(a)中可以看出,UiO-66 对 3MP 和 22DMB 的吸附速率及吸附量均大于 *n*C<sub>6</sub>,表明 UiO-66 材料具有反相选择性,即对于分子直径相对较大的支链吸附性强于直链。这可能是带甲基的支链与 UiO-66 的孔壁更接近,范德华相互作用更强。CHANG 等<sup>[17]</sup>利用 UiO-66 作为毛细管气相色谱固定相分离己烷异构体时也报道了相似的结果。然而接枝了一 NH<sub>2</sub>,—(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 官能团的改性材料其反相选择性消失,其 *n*C<sub>6</sub> 或 3MP 的初始吸附速率及吸附量(<10 min)大于未改性的 UiO-66。吸附速率通常由吸附质在吸附剂中的吸附和扩散共同决定。对于 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,吸电子基团—(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对给电子效应较大的 3MP 和 22DMB 具有较强的吸附作用,但由于—(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 官能团的引入导致材料孔道在一定程度上形成了空间位阻,使得动力学直径较大的 22DMB(0.62 nm)在短时间内较难进入到小孔径中,而相对较小的 3MP(0.5 nm)可以吸附在多孔内壁的位点上,吸附量发生急剧增加,等吸附位点满后,吸附量趋于平衡;对于 *n*C<sub>6</sub>,虽然相互作用较弱,但分子动力学直径最小(0.43 nm),在孔壁内可发生多层吸附。UiO-66-NH<sub>2</sub> 的孔径与吸附性居于 UiO-66 与 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 之间,因此相对动力学直径较小的 *n*C<sub>6</sub> 表现了较快吸附速率和较大吸附量。

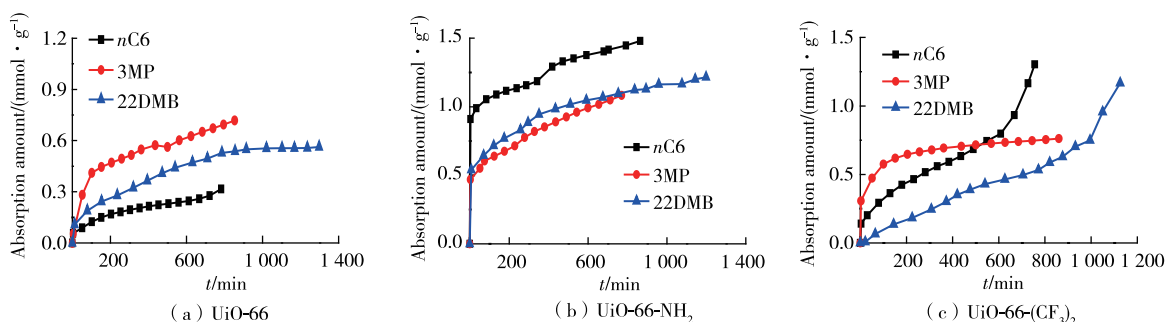


图 2 UiO-66 及其改性材料在 40 °C 下对 C6 异构体的吸附速率曲线

Fig.2 Adsorption rate curves of C6 isomers on UiO-66 and its functionalized materials under 40 °C

## 2.3 吸附动力学拟合

根据吸附速率曲线,采用一级动力学模型和二级动力学模型对实验数据进行拟合,探究 C6 异构体在 UiO-66 及其改性材料上的吸附动力学特征,其模型见式(1)~式(4)。

一级动力学吸附模型速率方程为

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (1)$$

式中: $Q_t$ 和 $Q_e$ 分别为 $t$ 时刻和平衡态时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$ 为一级吸附速率常数, $\text{min}^{-1}$ 。

对式(1)积分可得

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

将式(2)中的  $t$  为  $x$  轴,  $\ln(Q_e - Q_t)$  为  $y$  轴作图, 得到一条斜率为  $-k_1$ , 截距为  $\ln Q_e$  的直线。

二级动力学吸附模型速率方程为

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (3)$$

式中  $k_2$  为二级吸附速率常数,  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。对式(3)积分可得

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

将式(4)中的  $t$  为  $x$  轴,  $t/Q_t$  为  $y$  轴作图, 得到一条斜率为  $1/Q_e$ , 截距为  $1/(k_2 Q_e^2)$  的直线。

由一级和二级吸附动力学方程拟合可得动力学方程拟合曲线和参数, 如图3、图4和表2所示, 其中  $Q_m$  是由智能质量吸附仪测定的最大吸附量。

拟合相关系数可得, 二级动力学吸附模型能较好地描述 3MP 和 22DMB 在 UiO-66 上的吸附状态, 表明既存在表面吸附, 也有孔道内的吸附行为;  $n\text{C6}$  更符合一级动力学, 以表面吸附为主, 这进一步说明了动力学直径较小的直链烃与孔内作用较弱。因此 UiO-66 存在反相吸附选择性, 对动力学直径较大的 3MP 和 22DMB 吸附量最大, 分别为 61.75, 48.34  $\text{mg/g}$ , 而对  $n\text{C6}$  的吸附量仅为 27.2  $\text{mg/g}$ 。改性 UiO-66- $\text{NH}_2$  对 3 种烷烃的吸附均与二级动力学拟合程度较好, 但吸附量均大于 UiO-66, 说明  $-\text{NH}_2$  既增强了吸附作用, 同时不影响已烷异构体在孔内的扩散。UiO-66- $(\text{CF}_3)_2$  对 3MP 的吸附也符合二级动力学模型, 但对动力学直径较大的二支链 22DMB 的吸附拟合程度较差, 可能是具有较大空间位阻的双三氟甲基官能团, 减弱了 22DMB 在孔内的吸附。UiO-66- $\text{NH}_2$  和 UiO-66- $(\text{CF}_3)_2$  对正己烷的吸附量均大于动力学直径较大的支链, 反相选择消失。

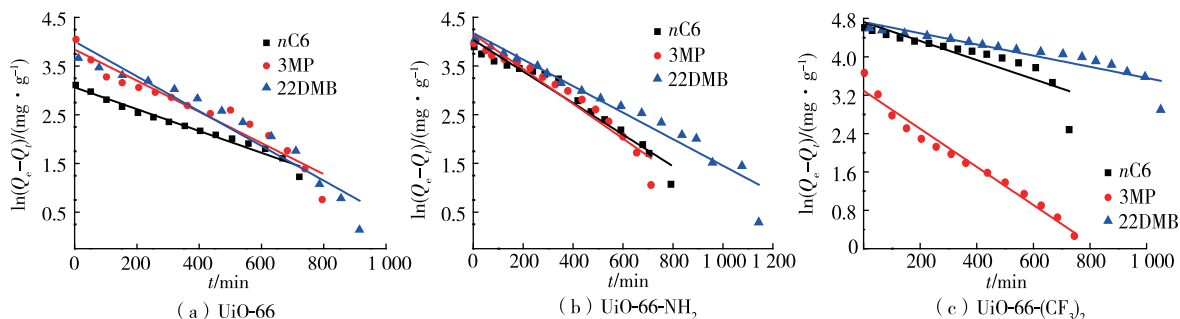


图3 UiO-66 及其改性材料对 C6 异构体的一级动力学方程拟合曲线

Fig.3 The pseudo first-order kinetic fitting model of C6 isomers adsorption on UiO-66 and its functionalized materials

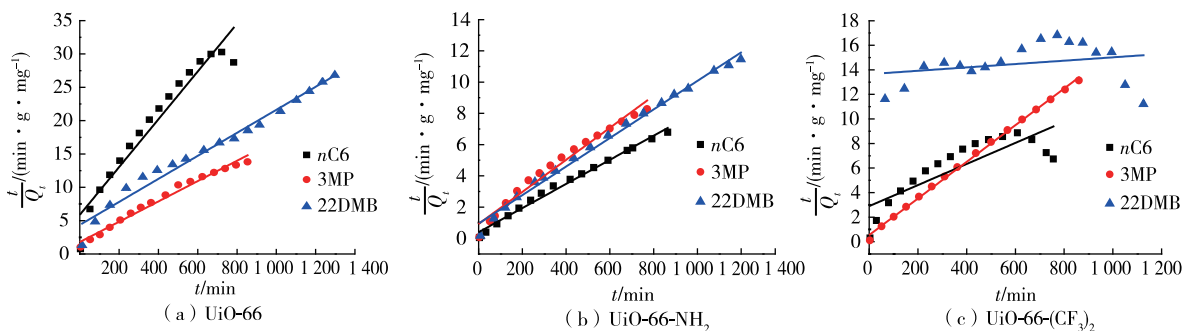


图4 UiO-66 及其改性材料对 C6 异构体的二级动力学方程拟合曲线

Fig.4 The pseudo second-order kinetic fitting model of C6 isomers adsorption on UiO-66 and its functionalized materials

表 2 UiO-66 及其改性材料吸附 C6 异构体的动力学拟合参数

Table 2 Parameters of kinetic models of C6 isomers adsorption on UiO-66 and its functionalized materials

吸附材料	吸附质	$Q_m/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	一级动力学方程			二级动力学方程		
			$Q_e/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_1/$ $\text{min}^{-1}$	$R_1^2$	$Q_e/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_2/$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R_2^2$
UiO-66	nC6	27.2	21.4	$2.24 \times 10^{-3}$	0.973	27.9	$2.190 \times 10^{-4}$	0.935
	3MP	61.7	46.5	$3.20 \times 10^{-3}$	0.924	65.6	$1.301 \times 10^{-4}$	0.983
	22DMB	48.3	54.8	$3.57 \times 10^{-3}$	0.928	57.9	$6.838 \times 10^{-5}$	0.974
UiO-66-NH <sub>2</sub>	nC6	127.3	56.6	$3.24 \times 10^{-3}$	0.954	129.5	$1.502 \times 10^{-4}$	0.991
	3MP	93.1	63.7	$3.58 \times 10^{-3}$	0.936	97.6	$1.139 \times 10^{-4}$	0.975
	22DMB	104.5	65.0	$2.72 \times 10^{-3}$	0.943	109.5	$8.846 \times 10^{-5}$	0.992
UiO-66-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	nC6	112.1	112.8	$1.98 \times 10^{-3}$	0.746	116.4	$2.548 \times 10^{-5}$	0.675
	3MP	65.5	26.9	$3.97 \times 10^{-3}$	0.972	67.0	$4.142 \times 10^{-4}$	0.998
	22DMB	100.3	112.7	$1.17 \times 10^{-3}$	0.815			

通过吸附量的比值,可得 UiO-66,UiO-66-NH<sub>2</sub>和 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>对于 nC6/3MP 的理想选择性分别为 0.44,1.36,1.71,对 nC6/22DMB 的理想选择性分别为 0.56,1.22,1.12。经过改性的 UiO-66-NH<sub>2</sub>和 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>更适合于从烷烃异构体中分离出具有高辛烷值的支链烷烃。

2.4 C6 异构体吸附等温线及方程拟合

2.4.1 单组分吸附等温线

使用热失重法,在 40 ℃下测定单组分己烷异构体在 UiO-66 及其改性材料上的吸附等温线,如图 5 所示。对于 UiO-66 和 UiO-66-NH<sub>2</sub>来说,在低压区域,当压力发生微小变化时,3 种异构体的吸附量均急剧上升,这是典型的微孔吸附现象。对于 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>来说,吸附 3MP 的吸附等温线属于微孔吸附,而吸附 nC6 的等温线符合第Ⅱ类等温线,说明存在多层可逆吸附过程。

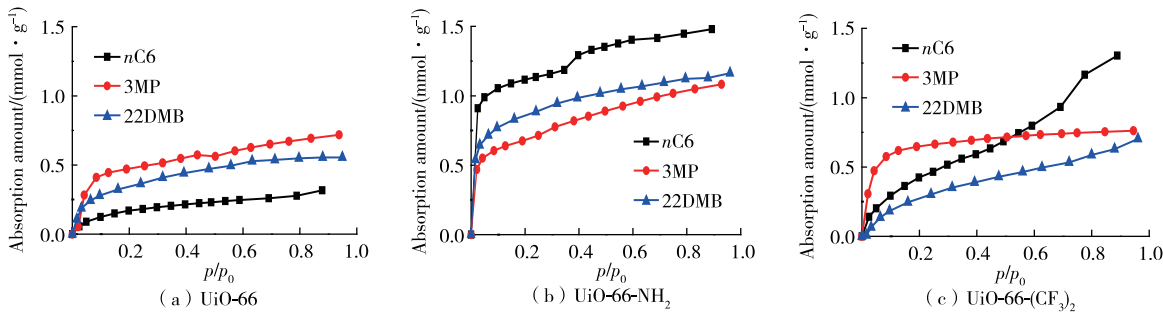


图 5 UiO-66 及其改性材料在 40 ℃下对 C6 异构体的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherms of C6 isomers on UiO-66 and its functionalized materials under 40 °C

2.4.2 单组分吸附等温线的 Freundlich 和 Langmuir 拟合

通过上述实验所得的 C6 单组分吸附等温线数据,用 Freundlich 和 Langmuir 方程分别进行拟合,研究其异构体在 UiO-66 及其改性材料上的吸附行为。

Freundlich 等温线模型:可以描述多层吸附以及非均相吸附体系的机理模型,应用范围较广。其方程为

$$Q_e = K_F \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{1}{n}} \tag{5}$$

式中: $Q_e$  为平衡吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $K_F$  为 Freundlich 等温吸附系数; $1/n$  为吸附指数; $p/p_0$  为相对压



力。通常情况下,  $1/n$  超过 2 时, 吸附较为困难;  $1/n$  介于 0.1~0.5 时, 吸附比较容易。将实验数据通过 Origin 软件自带的 Freundlich 方程进行拟合作图, 计算出吸附指数  $1/n$  和吸附常数  $K_F$ 。

Langmuir 等温线模型: 单分子层吸附, 吸附材料表面均匀且被吸附的分子之间无相互作用力的平衡模型。其方程为

$$Q_e = \frac{Q_{m,L} K_L \frac{p}{p_0}}{1 + K_L \frac{p}{p_0}} \quad (6)$$

式中:  $Q_e$  为平衡吸附量,  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $Q_{m,L}$  为吸附剂达到饱和的最大吸附量,  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $K_L$  为 Langmuir 模型的吸附平衡常数;  $p/p_0$  是相对压力。将实验数据通过 Origin 软件自带的 Langmuir 方程进行拟合作图, 计算出吸附常数  $K_L$  和饱和的最大吸附量  $Q_{m,L}$ 。

由 Freundlich 和 Langmuir 方程对己烷异构体在 UiO-66 及其改性材料上的吸附过程进行拟合, 结果分别如图 6 和图 7 所示, 所对应的参数见表 3。

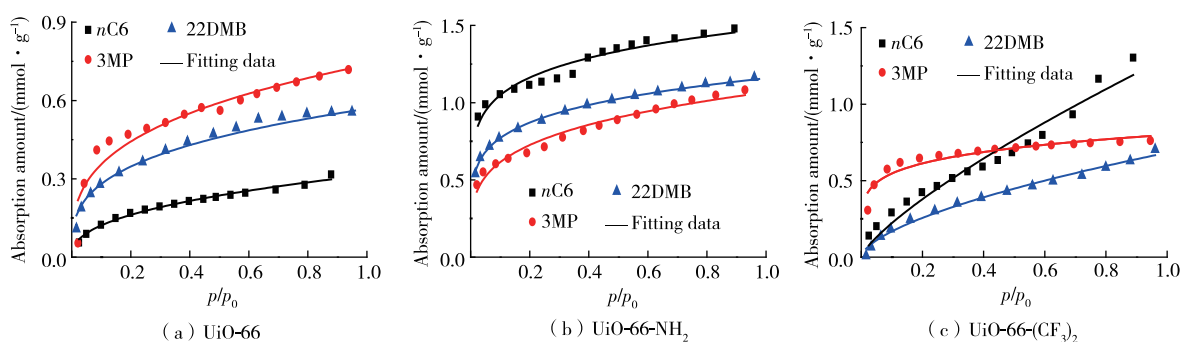


图 6 UiO-66 及其改性材料对 C6 异构体吸附行为的 Freundlich 拟合曲线

Fig.6 Fitting curves of C6 isomers adsorption behavior on UiO-66 and its functionalized materials by Freundlich equation

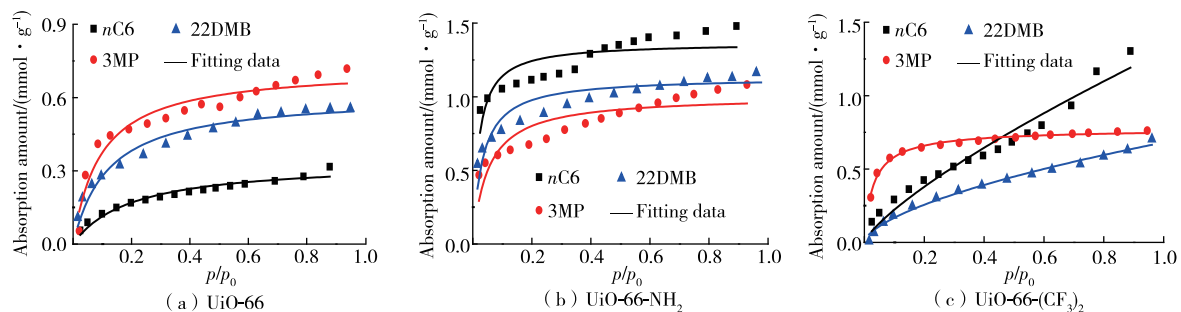


图 7 UiO-66 及其改性材料对 C6 异构体吸附行为的 Langmuir 拟合曲线

Fig.7 Fitting curves of C6 isomers adsorption behavior on UiO-66 and its functionalized materials by Langmuir equation

由表 3 数据可知, UiO-66 对  $nC_6$ , 22DMB 吸附的 Freundlich 方程线性拟合相关系数  $R^2$  大于 Langmuir 方程的线性拟合系数, 这表明吸附过程与吸附质有关, 并且存在相互作用, 同时 22DMB 的  $1/n$  更小, 表明 22DMB 比  $nC_6$  更容易吸附; 改性后的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 对己烷异构体, 尤其是 22DMB 的 Freundlich 方程线性拟合相关系数  $R^2$  远大于 Langmuir 方程的线性拟合系数, 这说明 Freundlich 吸附等温方程对 UiO-66-NH<sub>2</sub> 上的吸附拟合效果更好, 且 3 种己烷异构体的  $1/n$  数值均小于 UiO-66, 说明烷烃与 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的作用力更强。而 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对 3MP 的吸附行为更符合 Langmuir 方程, 说明 3MP

在 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 材料上的吸附为单分子层吸附,吸附材料上吸附位点均匀分布。这为官能化 MOF 材料用于工业中的 C6 异构体的吸附分离提供了理论基础。

表 3 C6 异构体在 UiO-66 及其改性材料上吸附的 Freundlich 和 Langmuir 拟合参数

Table 3 Fitting parameters of C6 isomers adsorption on UiO-66 and its functionalized materials by Freundlich and Langmuir equation

吸附材料	吸附质	Freundlich 方程			Langmuir 方程	
		$K_F$	$n$	$R_F^2$	$K_L$	$R_L^2$
UiO-66	<i>n</i> C6	0.314	2.427	0.986	1.700	0.949
	3MP	0.736	3.163	0.903	7.757	0.927
	22DMB	0.568	3.259	0.972	5.099	0.965
UiO-66-NH <sub>2</sub>	<i>n</i> C6	1.479	6.689	0.938	68.32	0.642
	3MP	1.067	4.172	0.971	19.602	0.746
	22DMB	1.158	5.653	0.996	35.203	0.828
UiO-66-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>n</i> C6	1.303	1.302	0.954	1.844	0.932
	3MP	0.799	6.055	0.890	25.770	0.985
	22DMB	0.805	1.180	0.928	0.853	0.919

3 结 论

1)通过引入不同官能团配体制备的 UiO-66,UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 3 种材料均为微孔材料,官能化氨基及双三氟甲基的引入在一定程度上降低了材料的比表面积及孔径。

2)改性材料 UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对 *n*C6 和 3MP 的吸附速率及吸附量均大于 UiO-66,可能是由于官能团的引入使得改性材料与 C6 异构体之间相互作用力更强。3 种材料对 3MP 的吸附均符合二级动力学模型,同时存在孔内吸附和表面扩散;UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 由于含位阻较大的双三氟甲基官能团,对动力学直径较大的 22DMB 的吸附行为拟合较差;UiO-66 存在反相吸附,选择性吸附 22DMB,而改性材料反相选择消失,对 *n*C6 吸附较大。UiO-66,UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对于 *n*C6/3MP 的理想选择性分别为 0.44,1.36,1.71,对 *n*C6/22DMB 的理想选择性分别为 0.56,1.22,1.12。

3)C6 异构体在 UiO-66 及 UiO-66-NH<sub>2</sub> 上等温吸附结果更符合 Freundlich 方程,而烷烃与 UiO-66-NH<sub>2</sub> 相互作用更强;UiO-66-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对 3MP 的吸附行为符合 Langmuir 方程,为单分子层吸附,吸附材料上吸附位点均匀分布。

参考文献:

[1]WANG H, DONG X L, VELASCO E, et al. One-of-a-kind; a microporous metal-organic framework capable of adsorptive separation of linear, mono- and di-branched alkane isomers via temperature- and adsorbate-dependent molecular sieving[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(5): 1226-1231.

[2]PERALTA D, CHAPLAIS G, SIMON-MASSERON A, et al. Separation of C6 paraffins using zeolitic imidazolate frameworks; comparison with zeolite 5A[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(12): 4692-4702.

[3]SHOLL D S, LIVELY R P. Seven chemical separations to change the world[J]. Nature, 2016, 532(7600): 435-437.

[4]CHAKRABORTY A, BHATTACHARYYA S, HAZRA A, et al. Post-synthetic metalation in an anionic MOF for efficient catalytic activity and removal of heavy metal ions from aqueous solution[J]. Chemical Communications, 2016, 52(13): 2831-2834.

[5]CHEN B L, LIANG C D, YANG J, et al. A microporous metal-organicframework for gas-chromatographic separation



- of alkanes[J]. *Angewandte Chemie*, 2006, 45(9): 1390-1393.
- [6]BÁRCIA P S, GUIMARÃES D, MENDES P A P, et al. Reverse shape selectivity in the adsorption of hexane and xylene isomers in MOF UiO-66[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 139(1/2/3): 67-73.
- [7]LING Y, CHEN Z X, ZHAI F P, et al. A zinc(II) metal-organic framework based on triazole and dicarboxylate ligands for selective adsorption of hexane isomers[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(25): 7197-7199.
- [8]MENDES P A P, HORCAJADA P, RIVES S, et al. A complete separation of hexane isomers by a functionalized flexible metal organic framework[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(48): 7666-7673.
- [9]陈乐, 胥平平, 张致慧, 等. 己烷在沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-8、ZIF-67 上的吸附性能研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2016, 28(4): 7-12.
- [10]周川, 原博, 张守鑫, 等. 锆基金属有机骨架 UiO-66 的合成及在化学防护领域中的研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(10): 4614-4622.
- [11]WEI W, ZHANG K, QIAO Z W, et al. Functional UiO-66 for the removal of sulfur-containing compounds in gas and liquid mixtures; a molecular simulation study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 737-745.
- [12]许梦颖, 宋甘霖, 韩宝航. 全氟酰基合成后修饰 UiO-66 用于吸附有机污染物[J]. *无机化学学报*, 2019, 35(11): 2136-2144.
- [13]欧红香, 李桥, 叶青, 等. 金属有机骨架材料 UiO-66 制备及吸附亚甲基蓝性能研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2020, 32(2): 13-21.
- [14]WANG H, LI J. Microporous metal-organic frameworks for adsorptive separation of C5-C6 alkane isomers[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(7): 1968-1978.
- [15]DEVIC T, HORCAJADA P, SERRE C, et al. Functionalization in flexible porous solids: effects on the pore opening and the host-guest interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(3): 1127-1136.
- [16]王可可. 高稳定金属-有机和多孔有机骨架材料的合成及其吸附分离性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [17]CHANG N, YAN X P. Exploring reverse shape selectivity and molecular sieving effect of metal-organic framework UiO-66 coated capillary column for gas chromatographic separation[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1257: 116-124.

(责任编辑:谭晓荷)