

β -环糊精-纤维素基超交联微球吸附 分离苯乙酮和 1-苯乙醇

程 昀¹, 丁俊杰², 纪红兵^{1,3}, 柴坤刚^{1,3*}

(1. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 武汉绿知行环保科技有限公司, 湖北 武汉 430074;
3. 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘要: 将苯基化 β -环糊精引入到纤维素接枝聚苯乙烯复合微球上, 制备了一种 β -环糊精-纤维素基超交联微球 (HCCM), 并用于吸附分离苯乙酮 (AP) 和 1-苯乙醇 (PE)。通过 FTIR、N₂ 吸附-脱附、SEM 和 TEM 对其进行了表征。结果表明, HCCM 是由大量的糖单元和富苯基单元交织形成的具有多级孔结构的生物质基聚合微球, 比表面积为 471.20 m²/g。在 25 °C, 初始质量浓度为 2000 mg/L 的单组分溶液中对 HCCM 吸附分离 AP/PE 的性能进行了测试。间歇式吸附很快达到吸附平衡, HCCM 对 AP 的吸附量为 291.7 mg/g, 明显高于对 PE 的吸附量 (138.2 mg/g)。准二级动力学模型和 Freundlich 模型能更好地描述吸附过程, 吸附过程存在化学吸附。双组分连续式吸附实验中, PE 较 AP 提前穿透, 穿透间隔时间较长, 且 HCCM 对两者的吸附具有较高的分离因子 (3.93), 说明 HCCM 能有效分离 AP/PE。HCCM 经重复使用 5 次仍保持吸附量不变, 说明其具有良好的循环使用性。

关键词: 生物质; 纤维素; β -环糊精; 苯乙酮; 1-苯乙醇; 吸附分离; 分离技术

中图分类号: TQ243.4; O647.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 06-1325-07

Adsorptive separation of acetophenone and 1-phenylethanol by β -cyclodextrin-cellulose based hypercrosslinked microspheres

CHENG Yun¹, DING Junjie², JI Hongbing^{1,3}, CHAI Kungang^{1,3*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 2. Wuhan Lvzhixing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Wuhan 430074, Hubei, China; 3. Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Enhancement Technology, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: β -Cyclodextrin-cellulose based hypercrosslinked microspheres (HCCM) was prepared by introducing benzylation β -cyclodextrin onto cellulose grafted polystyrene composite microspheres and used for acetophenone (AP) and 1-phenylethanol (PE) adsorption and separation. The structure of HCCM was characterized by FTIR, N₂ adsorption desorption, SEM and TEM. The results showed that HCCM was a biomass-based polymer microsphere with hierarchically porous structure composed of a large number of sugar units and phenyl rich units, and displayed a specific surface area of 471.20 m²/g. The performance of HCCM for the adsorption and separation of AP/PE was analyzed firstly in a single component solution with an initial concentration of 2000 mg/L at 25 °C. The adsorption could quickly reach equilibrium, with an adsorption capacity for AP of 291.7 mg/g much higher than that for PE (138.2 mg/g). The adsorption process could be well described by Freundlich equation and pseudo-second-order kinetic equation, and chemical adsorption played a role in the adsorption process. Furthermore, in the two-component continuous adsorption experiment, PE exhibited much faster penetration rate, with a long breakthrough interval and a high separation factor (3.93), indicating that HCCM could separate AP and PE effectively. After recycled for

收稿日期: 2022-09-21; 定用日期: 2022-12-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220866

基金项目: 国家自然科学基金 (21868002, 21961160741); 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任基金 (2021Z010)

作者简介: 程 昀 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 1103401851@qq.com. 联系人: 柴坤刚 (1985—), 男, 副教授, E-mail: chaikungang@gxu.edu.cn.

5 times, HCCM still retained similar adsorption capacity, indicating good recyclability.

Key words: biomass; cellulose; β -cyclodextrin; acetophenone; 1-phenylethanol; adsorptive separation; separation technology

苯乙酮 (AP) 和 1-苯乙醇 (PE) 被广泛用于香精、香料、化妆品和医药等行业中^[1-3], 两者大量存在于石化、生物化工过程中。例如, 环氧丙烷/苯乙烯联产工艺^[4]、茶树花中 L-苯丙氨酸代谢过程^[5]。AP、PE 具有非常相近的理化性质, 传统的物理分离纯化法能耗高、分离效率低。而工业上常采用吸附分离法, 其具有能耗低和操作条件温和等优点。

纤维素是自然界分布最广、最丰富的天然高分子, 具有来源广、可降解、无毒、无污染、生物兼容性好等特点。纤维素类吸附材料是目前纤维素功能高分子材料的重要发展方向之一, 其具有稳定性高、吸附能力强、再生能力强、价格低等优点^[6-7]。天然纤维素吸附能力弱, 必须对其进行改性以增强其吸附能力。引入羧基、芳基、氨基等基团, 可增强纤维素的静电相互作用、络合配位作用、 π - π 相互作用、疏水相互作用、氢键、分子间作用力, 从而大大增强其吸附能力。 β -环糊精是一种应用广泛的典型主体分子, 通过酶解淀粉^[8]可实现商业化生产。由于 β -环糊精的特殊结构和可修饰性, 用其制备吸附剂备受关注^[9-11]。在本课题组前期研究中发现, β -环糊精对 AP 表现出良好的分子识别能力^[12]。在 β -环糊精基吸附剂中, β -环糊精交联聚合物研究较多^[13-15]。 β -环糊精聚合物不仅保留了分子识别能力, 而且由于引入了其他活性位点, 其吸附亲和力比 β -环糊精更强。本课题组利用纤维素和苯乙烯共聚制备了一种纤维素接枝聚苯乙烯复合微球 (ACM), 该材料对 AP/PE 具有较高的选择吸附性^[7], 但在底物浓度较低时 ACM 的吸附量不大。

本文在前期工作的基础上, 在纤维素接枝聚苯乙烯复合微球上引入 β -环糊精, 以增强其 π - π 相互作用和空腔包结作用, 从而起到增大吸附量的作用, 以获得对 AP/PE 具有良好吸附分离性能的材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

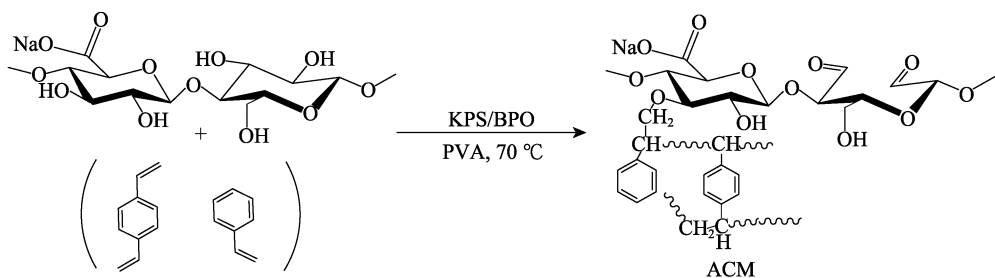
苯乙烯 (质量分数 99%)、1,4-对二氯苄 (质量分数 98%)、萘 (质量分数 98%)、聚乙烯醇 (PVA-224, M_w 为 205000)、过氧化苯甲酰 (BPO, 质量分数 75%)、过硫酸钾 (KPS, AR)、对二乙烯基苯 (DVB, 质量分数 80%)、二甲氧基甲烷 (FDA, 质量分数 98%)、苯乙酮 (质量分数 98%)、1-苯乙醇 (质量分数 98%)、1,2-二氯乙烷 (DCE, AR)、无水三氯化铁 (质量分数 98%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。氧化纤维素参考文献[7]方法制备; 纤维素接枝聚苯乙烯复合微球参考文献[16], 采用苯乙烯和对二乙烯基苯共混单体悬浮聚合法制备 (其中, KPS 为过硫酸钾, BPO 为过氧化二苯甲酰, PVA 为聚乙烯醇); 苄基化 β -环糊精参照文献[17]方法制备。

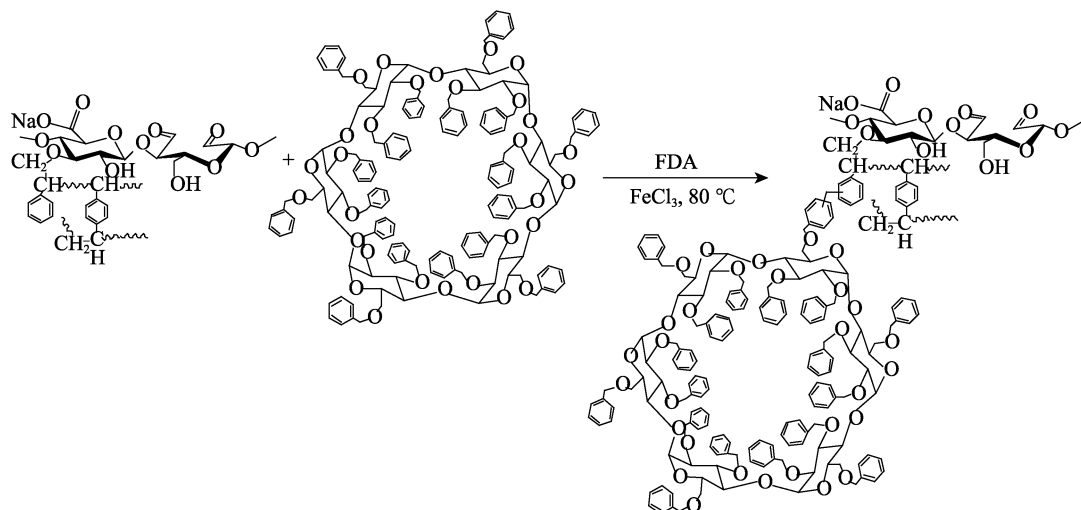
GC-2030 型气相色谱仪, 日本 Shimadzu 公司; TENSOR II 型红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; ASAP 2460 型气体吸附仪, 美国 Micromeritics 公司; SU5000 型场发射扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; Tecnai G2F20 型透射电子显微镜, 美国 FEI 公司。

1.2 吸附剂的制备

β -环糊精-纤维素基超交联微球 (HCCM) 的制备: 将 1.23 g 质量分数为 32.5% 的苄基化 β -环糊精的 DCE 溶液和 1 g 纤维素接枝聚苯乙烯复合微球 (ACM) 分散于 20 mL 无水 DCE 中, 溶胀 8 h。在氮气保护下, 加入 1 g FDA 和 1.5 g 无水 FeCl_3 , 于 80 °C 下搅拌反应 24 h。然后加入 5 mL 甲醇淬灭反应, 过滤, 得到棕色固体, 用甲醇洗涤至滤液无色后, 用甲醇抽提纯化。在 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h, 得到 1.148 g 棕色粉末状的 HCCM。

纤维素接枝聚苯乙烯复合微球和 β -环糊精-纤维素基超交联微球的制备示意图如下所示:





1.3 吸附底物定量分析

吸附底物通过气相色谱仪进行检测。参数为：毛细色谱柱 FFAP (30 m×0.25 mm×0.33 μ m) 和氢火焰离子化检测器 (FID)。测试条件为：高纯 N_2 作为载气；分流比 50；进样口温度：250 $^{\circ}C$ ；检测器温度：250 $^{\circ}C$ ；GC 进样量：0.5 μ L；色谱柱温度：160 $^{\circ}C$ 。通过内标法（萘为内标物）建立峰面积与底物质量浓度的关系。AP 标准曲线方程为： $y=1.3023x$ ($R^2=0.9999$), 其中 x 为 AP 峰面积和萘峰面积比值, y 为 AP 质量浓度与萘质量浓度比值。PE 标准曲线方程为： $y=1.2765x$ ($R^2=0.9999$), 其中 x 为 PE 峰面积和萘峰面积比值, y 为 PE 质量浓度与萘质量浓度比值。根据标准曲线方程, 即可由测得的底物峰面积计算得到底物的质量浓度。

1.4 间歇吸附实验

单组分动力学实验：称取吸附剂 500 mg 置于 250 mL 锥形瓶中, 并向锥形瓶中移取 100 mL 的 AP 或 PE (质量浓度均为 2000 mg/L) 单组分溶液, 开启搅拌。分别在不同时间点取样, 测定溶液质量浓度, 并按公式 (1) 计算其吸附量。

$$q = V(\rho_0 - \rho) / m \quad (1)$$

式中： q 为吸附量, mg/g; V 为溶液体积, L; ρ_0 为溶液初始质量浓度, mg/L; ρ 为取样时溶液的质量浓度, mg/L; m 为吸附剂质量, g。

单组分等温吸附实验：在 50 mL 锥形瓶中加入不同质量浓度的 AP、PE 单组分溶液 (500、1000、1500、2000、2500 mg/L) 各 10 mL, 置于 25 $^{\circ}C$ 下的恒温水浴振荡器中。待锥形瓶中溶液温度达到设定温度后, 分别称取 50 mg 吸附剂加入锥形瓶中, 在 150 r/min 下振荡吸附 2 h 后, 测定溶液的质量浓度, 按公式 (1) 计算得到吸附平衡时的吸附量 (q_e , mg/g)。

双组分间歇吸附实验：配制不同质量浓度梯度的 AP、PE 双组分溶液 (AP 和 PE 质量浓度均为 500、

1000、1500、2000、2500 mg/L), 后续操作同上。双组分溶液的配制, 以 500 mg/L 双组分溶液配制为例：称 500 mg AP 和 500 mg PE 转移到同一个 1 L 容量瓶中, 用水定容到 1 L。

重复使用实验：配制质量浓度均为 2000 mg/L 的 AP 和 PE 双组分溶液, 移取 100 mL 溶液加入锥形瓶中, 再称取 500 mg 吸附剂加入其中。置于恒温水浴振荡器中, 设置温度 25 $^{\circ}C$, 转速 150 r/min 下振荡吸附至平衡, 测定溶液的质量浓度, 计算得到平衡吸附量。过滤收集吸附剂, 加入 50 mL 乙醇作为脱附剂脱附, 6 h 后过滤得到脱附后的吸附剂。于 120 $^{\circ}C$ 真空干燥 12 h 后直接用于下一个周期的吸附实验。

1.5 连续吸附实验

使用实验室搭建的固定床连续吸附装置进行连续吸附实验。将 2 g HCCM 装填到 $\Phi 2$ cm×10 cm 的固定床中。设定流速 4 mL/min, 测定出口处质量浓度 (ρ)。待测定的出口质量浓度与入口质量浓度相等, 并且一段时间不变化, 即达到吸附平衡。通过公式 (2) 计算得到动态吸附量, 公式 (3) 计算得到分离因子。

$$q_e = \left(\rho_0 V - \int_0^{\rho_0} \rho dV \right) / m \quad (2)$$

$$\alpha = q_1 \rho_2 / (q_2 \rho_1) \quad (3)$$

式中： α 为分离因子 (无量纲); q_e 为平衡吸附量, mg/g; ρ_0 为溶液初始质量浓度, mg/L; ρ 为出口质量浓度, mg/L; q_1 为组分 1 的平衡吸附量, mg/g; q_2 为组分 2 的平衡吸附量, mg/g; ρ_1 为组分 1 初始质量浓度, mg/L; ρ_2 为组分 2 初始质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 FTIR 分析

用 FTIR 确定了 HCCM 的分子结构, 如图 1 所示。

由图 1 可见,HCCM 在 2925 cm^{-1} 处为亚甲基上 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 3025 cm^{-1} 处为苯环上的 C—H 键的伸缩振动峰^[18-19], 1060 cm^{-1} 处为 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰, 1450 和 1492 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动峰^[20]。701 和 761 cm^{-1} 处为苯环上氢的单取代特征峰。3423 cm^{-1} 处的宽峰为—OH 的伸缩振动峰。1718 cm^{-1} 处为部分葡萄糖单元的开环形成的羰基的伸缩振动吸收峰。在 1604 cm^{-1} 处出现由于氧化而形成的羧基 (—COOH) 特征峰^[18]。表征结果证明, 成功制备了 HCCM。

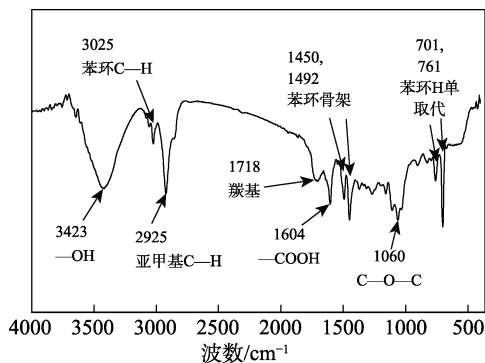


图 1 HCCM 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of HCCM

2.1.2 TEM 和 SEM 分析

HCCM 的表面形貌结构如图 2 所示。由图 2 可知, HCCM 表面为粗糙的网状空间结构, 且分布着大量的小球, 这种结构有利于材料比表面积的提升, 可能为吸附过程提供更多的活性吸附位点。由图 2b、c 可以看出, HCCM 具有丰富的致密微孔结构, 颗粒分布较为均匀。可初步判断, HCCM 为多孔微球材料, 具有吸附潜力。

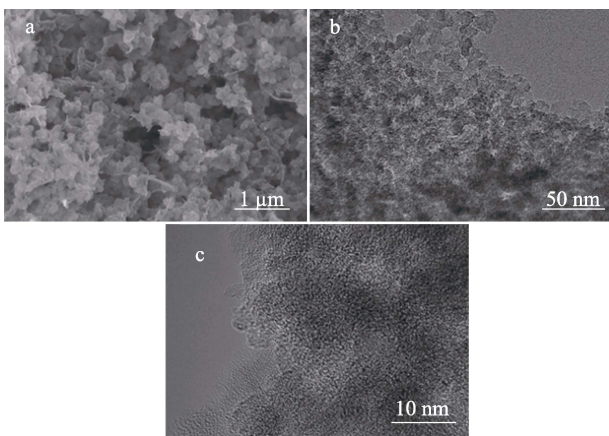


图 2 HCCM 的 SEM (a) 和 TEM (b、c) 图
Fig. 2 SEM image of HCCM (a) and TEM images of HCCM (b, c)

2.1.3 比表面积和孔径分析

77 K 下, HCCM 的 N_2 吸附-脱附等温线如图 3

所示。由图 3 可知, 在低压段曲线偏向 X 轴, 说明 N_2 与材料的作用力弱, 随着相对压力的增加, ACM 在中压段对 N_2 的吸附略微增强, 并且在高压段吸附能力急剧上升。该曲线属于 III 型等温线, 并且有轻微的回滞环, 表明 ACM 具有介孔和大孔结构。而 HCCM 的氮气吸附-脱附曲线是 I 型和 IV 型等温线的组合, 具有明显的滞后现象, 说明该材料具有较多的介孔结构, p/p_0 在非常低时吸附量急剧上升, 这是因为在微孔中, 吸附剂-吸附质的相互作用急剧增强, 从而导致在极低相对压力下的微孔填充^[21-22]。通过 DFT 法计算了两种材料的孔隙特征参数, 如表 1 所示。由表 1 可见, 引入苯基化 β -环糊精后, 材料比表面积从 ACM 的 34.79 m^2/g 增大到 471.20 m^2/g , 平均孔径由 21.06 nm 降低到 3.56 nm, 微孔面积大大增加, 总孔体积和微孔体积也有极大提升。综上所述, 引入苯基化 β -环糊精对材料的孔隙性能提升非常明显, 且该材料变成了含有介孔和微孔的多级孔结构材料^[23], 这种结构对于底物分子的吸附和孔内扩散非常有利, 预测该材料对 AP、PE 有较好的吸附潜力。

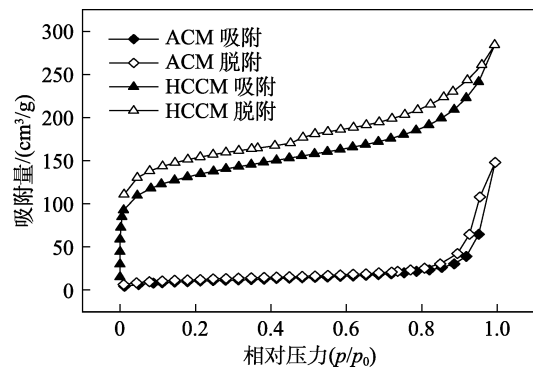


图 3 ACM 和 HCCM 的 N_2 吸附-脱附等温曲线
Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of ACM and HCCM

表 1 ACM and HCCM 的孔隙特征参数
Table 1 Pore characteristic parameters of ACM and HCCM

| 样品 | 比表面积/ (m^2/g) | 平均孔径/ nm | 微孔表面 积/(m^2/g) | 总孔体积/ (cm^3/g) | 微孔体积/ (cm^3/g) |
|------|------------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| ACM | 34.79 | 21.06 | 3.04 | 0.187 | 0.0002 |
| HCCM | 471.20 | 3.56 | 225.74 | 0.338 | 0.0940 |

2.2 吸附分离性能

2.2.1 单组分动力学实验

HCCM 对 AP 和 PE 的吸附动力学研究如图 4 所示。由图 4 可知, HCCM 对 AP 的吸附速率和吸附量明显高于 PE。吸附剂对 AP 的吸附量在前 10 min 内迅速增长, 并且在 20 min 左右趋于平衡。类似地, 吸附剂对 PE 的吸附也能够在前期迅速进行, 并且在 40 min 左右趋于平衡。初始阶段吸附剂存在着丰富的活性吸附位点, 所以吸附快速, 随着吸附的进行, 活性吸附位点逐渐减少, 吸附逐渐达到饱和。

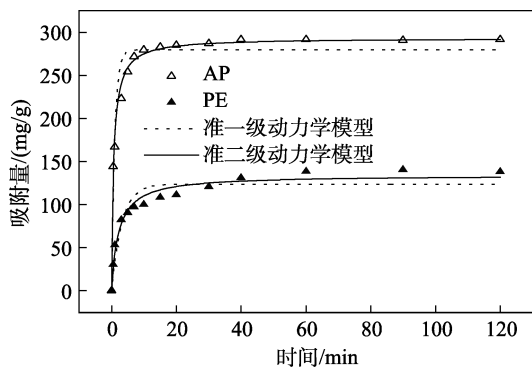


图 4 HCCM 对 AP 和 PE 的吸附动力学曲线
Fig. 4 Adsorption kinetic curves of AP and PE by HCCM

为了进一步研究平衡吸附量和吸附时间之间的关系以及吸附速率的变化, 采用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合, 以分析机理^[24-25]。

准一级动力学方程见式 (4):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

准二级动力学方程见式 (5):

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (5)$$

式中: t 为总吸附时间, min; q_t 为 t 时刻对吸附质的吸附量, mg/g; q_e 为平衡时的吸附量, mg/g; k_1 是准一级动力学方程的速率常数, min^{-1} ; k_2 是准二级动力学方程的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

HCCM 的动力学拟合参数如表 2 所示。由表 2 可知, 准二级动力学方程拟合得到的相关系数 R^2 更接近 1, 拟合出的对 AP 和 PE 理论吸附量为 293.1 和 139.6 mg/g, 更接近实验值 291.7 和 138.2 mg/g, 表明吸附过程适合用准二级动力学来描述, 主要是化学吸附过程^[26]。并且 AP 在 HCCM 上的吸附速率常数 k_2 明显高于 PE, 此结果与实验结果一致。

表 2 HCCM 的吸附动力学参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters of HCCM

| 模型 | 参数 | AP | PE |
|----------|---|--------|--------|
| 准一级动力学模型 | k_1 / min^{-1} | 0.9902 | 0.2314 |
| | $q_e / (\text{mg}/\text{g})$ | 279.6 | 126.9 |
| | R_1^2 | 0.9526 | 0.9309 |
| 准二级动力学模型 | $k_2 / [\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$ | 0.0051 | 0.0022 |
| | $q_e / (\text{mg}/\text{g})$ | 293.1 | 139.6 |
| | R_2^2 | 0.9914 | 0.9630 |
| 实验值 | $q_e / (\text{mg}/\text{g})$ | 291.7 | 138.2 |

2.2.2 等温吸附实验

为了探究吸附过程中 HCCM 和 AP、PE 之间相互作用, 进行单组分等温吸附实验, 结果如图 5a 所示。由图 5a 可知, 在相同温度下, HCCM 对 2 种底物的平衡吸附量 (q_e) 随着底物质量浓度的增加而增加, 液相底物质量浓度越大, 吸附过程的传质推

动力也越大, 有利于底物分子的吸附和扩散, 从而使吸附剂的有效活性位点被充分利用。对实验数据分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合^[27]。

Langmuir 等温方程见式 (6):

$$q_e = K_L q_m \rho_e / (1 + K_L \rho_e) \quad (6)$$

Freundlich 等温方程见式 (7):

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_m 为最大吸附量, mg/g; ρ_e 为达到吸附平衡时的底物质量浓度, mg/L; K_L 是 Langmuir 常数, L/mg; K_F 是 Freundlich 常数, $(\text{mg}/\text{g}) \cdot (\text{mg}/\text{L})^{-1/n}$; $1/n$ 是与吸附强度有关的参数。

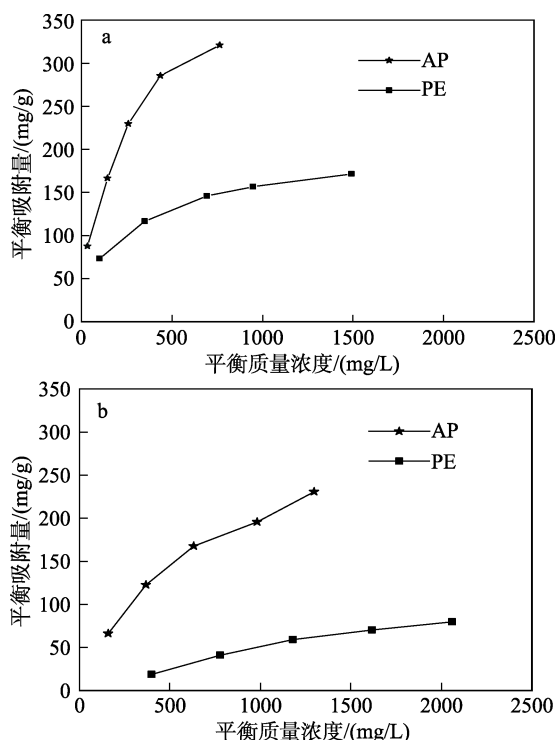


图 5 单组分 (a) 和双组分 (b) 溶液的等温吸附曲线
Fig. 5 Isothermal adsorption curves of single component (a) and two component (b)

25 °C 下, 单组分等温吸附模型拟合参数见表 3。通过对比表 3 中 2 种模型拟合所得到的 R^2 值发现, Freundlich 模型能更好地拟合实验数据, 说明 AP 和 PE 在吸附剂 HCCM 表面上的吸附是不均匀的, 而由于 HCCM 中存在多种不同的吸附位点, 例如: 糖单元上的羟基, 环糊精的空腔, 还有大量的苯环单元, 吸附剂对吸附质的作用必然是多样化且不均匀的, 并且 Freundlich 模型中的 $1/n$ 在 0~1 之间时对吸附过程有利, 本研究中 AP 的 $1/n$ 为 0.395, PE 的 $1/n$ 为 0.310, 因此, 在当前条件下对吸附过程有利^[28]。

表 3 25 °C 下的等温吸附模型参数

Table 3 Adsorption model parameters at 25 °C

| 模型 | 参数 | AP | PE |
|------------|-------|--------|--------|
| Langmuir | R^2 | 0.9785 | 0.9810 |
| | K_L | 0.0059 | 0.0056 |
| | q_m | 389.39 | 186.70 |
| Freundlich | R^2 | 0.9780 | 0.9836 |
| | K_F | 24.411 | 19.613 |
| | n | 2.5340 | 3.3228 |

注：参数的单位与公式 (6)、(7) 相同。

为了探究吸附过程中 AP 和 PE 之间的竞争吸附作用，进一步做了双组分等温吸附实验，结果如图 5b 所示。由图 5b 可知，与单组分时相同，AP 的吸附量明显高于 PE，而相较于单组分时，AP 和 PE 的吸附量均大大降低，这说明 AP/PE 之间存在着竞争吸附作用，HCCM 对 AP 的作用力更强，AP 占据了更多的活性吸附位点。AP 吸附量的增长趋势也明显高于 PE，这一现象也说明了 HCCM 对 AP 的作用力更强。吸附过程中，竞争随着吸附质浓度的增加而趋于明显。因为材料中活性吸附位点达到一定饱和度后，更能表现出对不同底物的亲和力差异。由图 5b 还可看出，当底物初始质量浓度为 2000 mg/L 时，AP 平衡吸附量为 195.69 mg/g，PE 平衡吸附量为 70.15 mg/g。

2.2.3 循环使用性

在实际工业应用中，吸附剂需要有良好的循环再生性能，即经多次吸/脱附其性能不发生改变。以乙醇为洗脱剂对材料的可再生性进行了测试，结果见图 6。

由图 6 可见，HCCM 对 AP 的平衡吸附量保持在 195 mg/g 左右，对 PE 的平衡吸附量保持在 70 mg/g 左右。即在循环使用 5 次后，HCCM 对两种底物的吸附性能无明显下降，仍保持良好的吸附性能。说明 HCCM 多孔微球的再生能力和高效的吸附性能良好，具有潜在的工业应用价值^[29]。

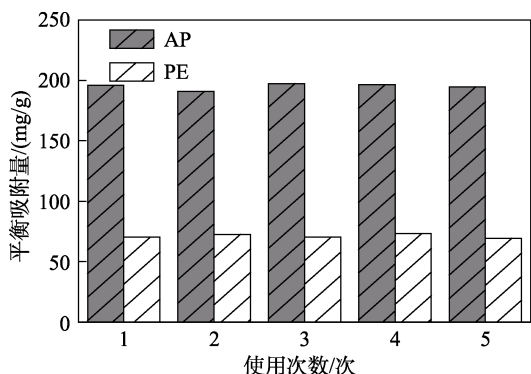


图 6 吸附剂的循环使用性

Fig. 6 Recycling usability of adsorbents

2.2.4 双组分连续吸附实验

进一步探讨了 AP 和 PE 双组分共混体系在连续吸附中的竞争吸附过程，结果如图 7 所示。

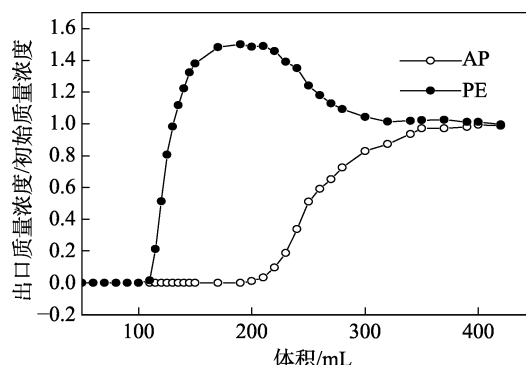


图 7 AP 和 PE 双组分共混体系在连续吸附中的穿透曲线
Fig. 7 Two component breakthrough curves of AP and PE

由图 7 可以看出，PE 较 AP 先穿透，穿透曲线出现“roll up”效应，这是因为 AP 和 PE 之间存在竞争吸附，而 AP 在 HCCM 上的作用力更强，AP 的选择性更高，已吸附的 PE 被 AP 所取代，造成了 PE 出口浓度大于入口浓度的现象。PE 开始穿透的体积为 110 mL，而 AP 开始穿透的体积为 200 mL，穿透间隔时间较长，说明该材料能够较好地吸附分离 AP 和 PE。根据式 (2) 可求得双组分连续竞争吸附条件下，AP 的平衡吸附量为 257.0 mg/g，而 PE 的平衡吸附量为 65.4 mg/g。再用平衡吸附量和公式 (3) 计算可得分离因子为 3.93。双组分连续吸附实验中，AP 的平衡吸附量高于 PE 的平衡吸附量，是由于连续吸附下底物浓度始终为初始浓度，而间歇吸附下随着吸附的进行，底物浓度降低，所以连续吸附下传质推动力高于间歇吸附，从而导致 AP 吸附量偏大，竞争吸附现象明显。

3 结论

本文合成了一种由大量的糖单元和富苯基单元交织形成的具有多级孔结构的生物质基聚合微球。用 N_2 吸附-脱附等温曲线分析了引入苄基化 β -环糊精前后材料的比表面积和孔容。引入苄基化 β -环糊精后，材料的比表面积从 ACM 的 34.79 m^2/g 增大到 471.20 m^2/g ，平均孔径大大降低，表明引入苄基化 β -环糊精对材料的孔隙性能提升非常明显。单组分动力学实验表明，HCCM 吸附剂对 AP 和 PE 的吸附都可快速达到平衡，吸附过程符合准二级动力学模型，说明吸附过程存在化学吸附。单组分等温吸附实验结果表明，Freundlich 模型能更好地拟合单组分等温吸附曲线，证明吸附过程是不均匀吸附。在双组分连续吸附实验中，计算 AP/PE 分离因子为 3.93，

表明 HCCM 吸附剂能较好地分离 AP 和 PE。HCCM 具有良好的重复利用性, 多次循环使用后材料的吸附性能基本保持不变, 具有潜在的工业应用价值。

参考文献:

- [1] WANG B, JIN M M, AN H, *et al.* Hydrogenation performance of acetophenone to 1-phenylethanol on highly active nano Cu/SiO₂ catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(1): 56-64.
- [2] TANASH M, ABOUSHI E, MAHMOUD A, *et al.* Ruthenium catalyzed hydrogenation of acetophenone: A kinetic modeling study[J]. *Jordan Journal of Chemistry*, 2019, 14(4): 131-138.
- [3] COSTA D C, SOLDATI A L, BENGIO J F, *et al.* Phosphorus as a promoter of a nickel catalyst to obtain 1-phenylethanol from chemoselective hydrogenation of acetophenone[J]. *Heliyon*, 2019, 5(6): e01859.
- [4] ZHOU L Q, LIANG Q H, CHAI K G, *et al.* A cost-effective β -cyclodextrin polymer for selective adsorption and separation of acetophenone and 1-phenylethanol *via* specific noncovalent molecular interactions[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 146: 104448.
- [5] DONG F, YANG Z Y, BALDERMANN S, *et al.* Characterization of L-phenylalanine metabolism to acetophenone and 1-phenylethanol in the flowers of *Camellia sinensis* using stable isotope labeling[J]. *Journal of Plant Physiology*, 2012, 169(3): 217-225.
- [6] HOKKANEN S, BHATNAGAR A, SILLANPAA M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity[J]. *Water Research*, 2016, 91: 156-173.
- [7] Li G Y, CHAI K G, ZHOU L Q, *et al.* Easy fabrication of aromatic-rich cellulose-urethane polymer for preferential adsorption of acetophenone over 1-phenylethanol[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 206: 716-725.
- [8] BADRUDDOZA A Z M, SHAWON Z B Z, TAY W J D, *et al.* Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91(1): 322-332.
- [9] CHAI K G, JI H B. Inclusive separation of acetophenone from petrochemical by-product with 1-phenylethanol *via* noncovalent interactions[J]. *AIChE Journal*, 2014, 60(8): 2962-2975.
- [10] JIA S Y, TANG D Y, PENG J, *et al.* β -Cyclodextrin modified electrospinning fibers with good regeneration for efficient temperature-enhanced adsorption of crystal violet[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 208: 486-494.
- [11] HU X Z, ZOU C J, ZOU X M. The formation of supramolecular carbon nanofiber *via* amidation reaction on the surface of amino single walled carbon nanotubes for selective adsorption organic pollutants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 542: 112-122.
- [12] GAO N, YANG J L, WU Y F, *et al.* β -Cyclodextrin functionalized coaxially electrospun poly(vinylidene fluoride)/polystyrene membranes with higher mechanical performance for efficient removal of phenolphthalein[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 141: 100-111.
- [13] TANG P X, SUN Q M, ZHAO L D, *et al.* A simple and green method to construct cyclodextrin polymer for the effective and simultaneous estrogen pollutant and metal removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 598-607.
- [14] ZHAO J, LIU T T, CHEN G. An effective β -cyclodextrin polyurethane spherical adsorbent for the chromatographic enrichment of *corilagin* from *Phyllanthus niruri* L. extract[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2016, 102: 119-129.
- [15] WANG Z H, CUI F C, PAN Y W, *et al.* Hierarchically microporous β -cyclodextrin polymers used for ultrafast removal of micropollutants from water[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 213: 352-360.
- [16] SEKERAK N M, HUTCHINS K M, LUO B, *et al.* Size control of cross-linked carboxy-functionalized polystyrene particles: Four orders of magnitude of dimensional versatility[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 101: 202-210.
- [17] HUANG Q Y, CHAI K G, ZHOU L Q, *et al.* A phenyl-rich β -cyclodextrin porous crosslinked polymer for efficient removal of aromatic pollutants: Insight into adsorption performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124020.
- [18] ISOGAI A, SAITO T, FUKUZUMI H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 71-85.
- [19] YANG G F, LIN N, LI Y, *et al.* Preparation of a novel cellulose-styrene copolymer adsorbent and its adsorption of nitrobenzene from aqueous solutions[J]. *Polymers*, 2021, 13(4): 609.
- [20] HOU L M, BIAN H, WANG Q L, *et al.* Direct functionalization of cellulose nanocrystals with polymer brushes *via* UV-induced polymerization: Access to novel heterogeneous visible-light photocatalysts[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(58): 53062-53068.
- [21] WANG X M, CHEN L M, LIU Y N, *et al.* Macroporous crosslinked polydivinylbenzene/polyacryldiethylenetriamine (PDVB/PADETA) interpenetrating polymer networks (IPNs) and their efficient adsorption to *o*-aminobenzoic acid from aqueous solutions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 429: 83-87.
- [22] ABBOTT L J, COLINA C M. Atomistic structure generation and gas adsorption simulations of microporous polymer networks[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(11): 4511-4519.
- [23] LUO Y L, LI B Y, WANG W, *et al.* Hypercrosslinked aromatic heterocyclic microporous polymers: A new class of highly selective CO₂ capturing materials[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(42): 5703-5707.
- [24] LI Q Y, ZHAN Z, JIN S B, *et al.* Wetttable magnetic hypercrosslinked microporous nanoparticle as an efficient adsorbent for water treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 109-116.
- [25] MATE C J, MISHRA S. Synthesis of borax cross-linked Jhingan gum hydrogel for remediation of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) dye from water: Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic and biodegradation studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 151: 677-690.
- [26] GANG K Y (刚恺悦), ZHANG B H (张宝浩), MA N (马宁), *et al.* Supramolecular gel based on selective adsorption of dyes by electrostatic action[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39 (11): 2328-2336.
- [27] HU S Q (胡世琴), YANG B (杨斌), FAN J (范甲), *et al.* Adsorption behavior of amino functionalized tobacco biochar on U (VI) in wastewater[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38 (12): 2566-2572.
- [28] LYU Y X (吕雅鑫), WANG Y W (王亚威), FENG Y (封严), Preparation of etherified modified wheat leas adsorbent and its adsorption of methylene blue[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 830-837.
- [29] TENG W, BAI N, CHEN Z H, *et al.* Hierarchically porous carbon derived from metal-organic frameworks for separation of aromatic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 388-396.