

文章编号: 1000-324X(2006)04-0953-05

纳米 SiO₂ 颗粒组装改性蒙脱土汽油脱硫剂

赵少云, 陈爱平, 刘伟, 陈晓萍

(华东理工大学材料科学与工程学院超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 以钠基蒙脱土为原料, 利用模板导向技术在其层间组装多孔纳米 SiO₂ 颗粒, 并浸渍负载过渡金属氧化物纳米颗粒制得汽油脱硫剂. 通过 XRD、TG、TEM、FT-IR 和孔结构分析等手段表征了合成的多孔材料的结构和性能. 汽油吸附脱硫实验结果表明, 经纳米材料组装改性的蒙脱土具有择形吸附的特性, 对汽油中的含硫化合物的脱除率相比钠基蒙脱土提高了 52%. 过渡金属氧化物纳米颗粒改性补强 SiO₂ 柱撑蒙脱土的热稳定性有显著提高.

关键词: 蒙脱土; 模板导向; 组装; 汽油脱硫

中图分类号: TB383, TQ426 **文献标识码:** A

1 引言

蒙脱土作为天然层状多孔结构材料已经被广泛地应用于催化、复合材料、医药、日用化工等领域^[1~6]. 利用蒙脱土层状结构可调控以及可离子交换的特性, 在其层间引入大体积的交联剂或溶胶粒子, 可合成多孔层柱蒙脱土材料, 该材料已在择形吸附和择形催化等领域显示了广阔的应用前景^[7~9]. 传统的交联柱撑多孔蒙脱土材料存在孔径分布宽、层柱分布不均、热稳定性较差和结构性能不易调控等不足^[10,11]. 人们在通过有机模板剂导向无机离子排布合成有序孔结构材料如 MCM-41 等方面进行了大量的研究^[12~14], 本文使用模板导入剂将正硅酸乙酯引入蒙脱土层间, 再经水解、缩合和聚合, 制备出孔径为 2.0~3.0nm 的多孔层柱粘土材料. 通过浸渍法将活性组份负载在 SiO₂ 柱撑蒙脱土上, 得到过渡金属氧化物活性组分以纳米颗粒形式组装在 SiO₂ 柱和蒙脱土介孔层间的汽油脱硫剂.

2 实验部分

2.1 含有机模板剂的蒙脱土材料的制备

选用浙江安吉钠基蒙脱土 (Na-MMT)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、四丁基氢氧化铵 (TLH) 和稀硝酸作原料, 利用蒙脱土具有离子交换的特性, 使有机铵插层到蒙脱土的层间^[11]. 实验时按 Na-MMT 与有机铵、硝酸均为 0.3CEC (CEC 为该蒙脱土的离子交换量, 单位为 10⁻³mol/100g) 的配比, 先将蒙脱土制成 2.5% 固含量的悬浊液, 再与有机铵溶液强力搅拌混合; 将温度升至 50~60°C 并保温 6h; 经离心分离后 (对 CTAB 要洗涤至无溴离子) 在空气中干燥可得到含有机模板的蒙脱土材料 (C_x-MMT).

2.2 纳米 SiO₂ 颗粒的组装及脱硫剂的制备

收稿日期: 2005-08-01, 收到修改稿日期: 2005-09-23

基金项目: 上海市纳米专项 (0452nm018); 973 计划资助项目 (2004CB719501)

作者简介: 赵少云 (1975-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 陈爱平. E-mail: apchen@ecust.edu.cn

称取一定量上述有机模板剂改性蒙脱土、中性胺和正硅酸乙酯, 先将中性胺(十二胺)与 C₁₆-MMT 混合润湿 30min, 然后加入正硅酸乙酯, 通过中性胺将正硅酸乙酯充分导入蒙脱土层间. 室温下搅拌反应 6~8h, 再离心分离出凝胶状固体, 放在空气中水解干燥, 最后进行煅烧除去模板剂(CTAB)、导入剂(中性胺)并成晶得到样品 B. 称取一定量样品 B 加入到事先配制的多金属盐混合溶液中, 各盐的配比: FeCl₃:CeCl₃:La(NO₃)₃·nH₂O 为 10.0:5.0:1.6, 搅拌 4h, 过滤烘干后再焙烧 6h 得到脱硫剂 C 样品. 经纯化处理后的钠基蒙脱土样品记为 A 样品.

2.3 吸附脱硫实验

按脱硫剂与汽油之比(简称剂油比)为 1:8 将脱硫剂与催化裂解汽油磁力搅拌混合; 室温下吸附脱硫 4h 后, 用燃灯法测定过滤分离得到的汽油的硫含量, 并以汽油中被脱除硫占汽油总硫的质量百分数来表征脱硫剂的脱硫率.

2.4 材料的表征

XRD 分析采用(日本产)RigaKu D/max-2550VB/PC 型 X 射线粉末多晶衍射仪, Cu 靶, K α 辐射源, 管电压 40kV, 管电流 100mA; 红外分析(NICOLET 公司)用 5SXC 型傅立叶红外光谱仪; TG 热重分析使用(瑞士产)TGA/SDTA DSC851e 型热分析仪; 孔结构分析采用(美国麦克仪器公司产)比表面孔径测定仪; 形貌分析用透射电镜(JEM-100cx, 日本 JEOL 公司); 脱硫率用石油产品燃灯法硫含量测试器(XYD380B, 上海昌吉地质仪器有限公司).

3 结果和讨论

3.1 离子交换改性蒙脱土

用 XRD 小角度衍射的方法测定了经稀硝酸处理后所得 H 型蒙脱土和用有机季铵盐模板剂离子交换改性的蒙脱土的层间距 d_{001} , 结果如表 1. 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和四丁基氢氧化铵中有机基团体积均大于钠基蒙脱土中被交换下来的 Na⁺ 的体积, 使层间距增大; 由于 H⁺ 的体积小于 Na⁺, 所以硝酸处理使其 d_{001} 变小. 通过离子交换的方式可以在蒙脱土层间导入有机基团, 在层间建立起有机基团的支架, 使得后续导入硅柱变得容易, 同时也使得蒙脱土表面由亲水性转为亲油性, 改善有机含硫化合物等油性物质在孔道内的润湿和扩散过程. 从表 1 可见选择 C₁₆-MMT 的层间距最大, 故选择经 CTAB 交换改性的蒙脱土 C₁₆-MMT 进行纳米 SiO₂ 颗粒组装实验.

表 1 蒙脱土离子交换改性的层间距

Table 1 XRD data of montmorillonites modified by ion exchange

Sample	Treatment	d_{001}/nm	$\Delta d_{001}/\text{nm}^*$
Na-MMT	Purified	1.2553	0.0000
H-MMT	Nitric acid	1.2146	-0.0407
C ₄ -MMT	TLH	1.5283	0.2730
C ₁₆ -MMT	CTAB	6.5957	5.3404

*The increment of d_{001} based on Na-MMT

3.2 纳米 SiO₂ 颗粒组装改性蒙脱土

3.2.1 改性蒙脱土的层状结构

蒙脱土经有机铵交换改性后, 以中性胺作导向剂将硅酸乙酯引入蒙脱土层间内发生水解. 图 1 XRD 广角衍射结果表明 B、C 两个样品经过 550°C 煅烧除去有机模板导向剂后,

它们的 d_{001} 分别为 2.82 和 2.68nm, 远远大于原土的层间距 1.26nm, 这也证实导致蒙脱土层间距变大是由于层内有 SiO₂ 柱体形成. 从图 2 的红外光谱图可知, Si-O-Si 弯曲振动峰由 A 样品 1040cm⁻¹ 分别向高波数移至 B 样品 1078cm⁻¹ 和 C 样品 1100cm⁻¹, 这与用凝胶法制备硅柱蒙脱土 IR 分析的结果一致^[8], 表明蒙脱土层间距的增大是因为硅柱生成所致.

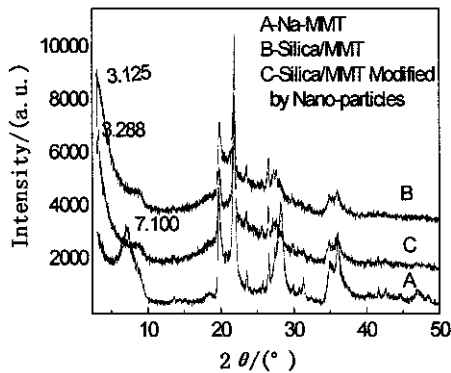


图 1 多孔纳米材料组装样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

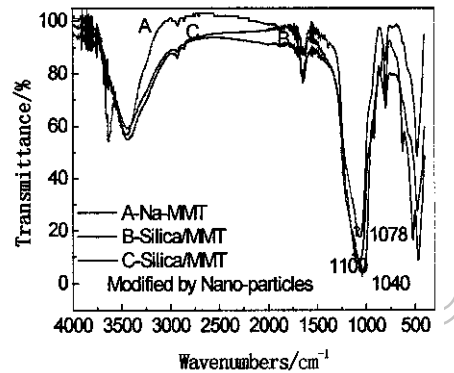


图 2 多孔材料组装样品的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of samples

3.2.2 改性蒙脱土的孔结构与形貌

从表 2 结果可知, 在蒙脱土层间组装硅柱以及过渡金属元素氧化物纳米颗粒后, 样品 B 和样品 C 的孔容增至 0.25cm³/g 以上, 孔容的增大是蒙脱土层间距增大的结果. BET 比表面积由原土 33.7m²/g 变为 B 样 362.1m²/g 和 C 样 181.4m²/g, 比表面积显著增大, 说明组

表 2 蒙脱土和多孔材料的孔结构分析结果

Table 2 Pore structure of various MMTs

Sample	Pore diameter range /nm	Pore volume /cm ³ ·g ⁻¹	BET surface area /m ² ·g ⁻¹	Pore distribution* /%
A(Na-MMT)	4.35~2.06	0.06	33.7	29.61
B(Si-MMT)	4.37~2.05	0.29	362.1	60.00
C(La/Si-MMT)	4.34~2.08	0.25	181.4	88.05

* The most probable pore diameter of these pores is about 2.50nm

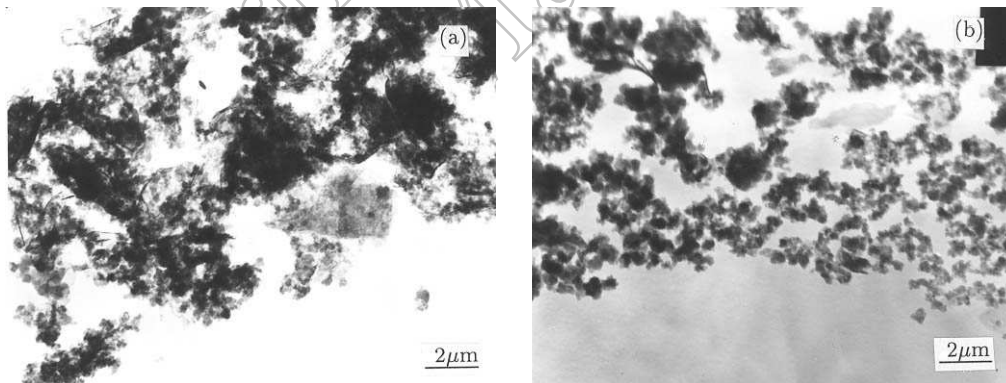


图 3 样品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photos of samples

(a) The photo of A (Na-MMT); (b) The photo of C (Silica/MMT modified by nano-particles)

装的硅柱是具有丰富微孔结构的多孔柱状物, 硅柱不仅将层间孔道撑开, 而且它自身是以纳米柱状形式分布在蒙脱土层间并形成一定的孔结构. C 样品的比表面积相对 B 样有明显的下降, 这说明过渡金属元素的氧化物主要负载在硅柱上, 堵塞了部分硅柱上的微孔. 虽然比表面积的下降低低样品的吸附性能, 但下面热稳定性试验将表明这种过渡金属纳米氧化物对硅柱的修饰作用, 将会补强硅柱, 进一步提高吸附剂的热稳定性. 由 A、B、C 样品的孔分布分析可见, 导入 SiO₂ 后的 B、C 样品在 2.0~3.3nm 间的孔有较大的增加, 并且蒙脱土的孔径分布变窄, 更集中在 2.5nm 附近. 图 3 是样品 A、C 的 TEM 的照片, 从照片中可见蒙脱土是层状结构; C 样经过模板导入插层后, 片层明显剥落, 层间孔隙有了明显增多, 这进一步说明硅已经进入蒙脱土的层间. 同时我们还发现照片中颗粒由大块的小片层变成较为均匀的小片层.

3.2.3 热稳定性

对样品进行热重分析的结果如图 4, 样品 A、B、C 均有三个失重台阶, 都与水的缺失过程有关, 在 400°C 前的两个失重台阶是脱去孔隙中和孔道内的水, 不会破坏蒙脱土层状

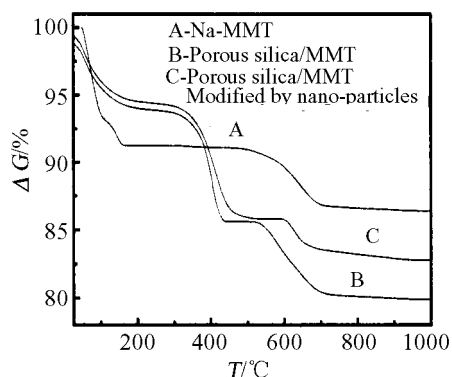


图 4 样品 A、B、C 的 TG 图谱
Fig. 4 TG curves of samples A, B, C

结构, 蒙脱土层间组装纳米颗粒后, 层间的水更难被脱去. 在 450°C 后主要是材料骨架内羟基的脱除失水, 将导致材料骨架结构的破坏, 故该失重台阶的起始温度可用于表征蒙脱土层状结构的热稳定性; 由图 4 可知: 样品 A、B、C 的第三个失重阶梯的起始温度分别为 480、540、620°C, 样品 B 比 A 失重起始温度高是因蒙脱土层间导入硅柱后, 热稳定性提高了; 样品 C 在该失重台阶起始温度提高到 620°C, 热稳定性得到进一步地提高, 我们认为主要是负载在硅柱上的过渡金属氧化物颗粒补强了硅柱, 使层状蒙脱土的稳定性的进一步提高.

3.3 吸附脱硫性能

吸附脱硫实验结果如表 3, A 样品吸附脱硫后汽油外观颜色变化不大, 其脱硫率为 29.4%,

表 3 多孔纳米颗粒组装改性蒙脱土的脱硫效果

Table 3 Results of desulfurization with MMTs modified by nano-particles

Sample	Treatment	Pore diameter	Pore volume/cm ³ ·g ⁻¹	Desulfurized ratio/%
A	Purified	1.26	0.06	29.4
B	Si	2.82	0.29	57.7
C	Fe, La, Ce, Si	2.68	0.25	81.4

这说明小分子有机硫和汽油组分以均等的机会被吸附到蒙脱土原土上, 即选择性较差. 而 B 样吸附剂脱硫率达到 57.7%, 脱硫后汽油由淡黄色转变为无色, 这是因为在向蒙脱土层间导入硅后, 一方面提高了粘土的表面酸性, 另一方面硅柱增大其孔容、孔径和比表面积, 有利于具有一定碱性的大分子有机含硫化物、含氮化合物的择形吸附^[11]. 通过负载稀土元素铈和镧以及过渡金属元素铁等纳米氧化物颗粒后, 可脱除总硫量的 81.4%, 因为稀土、铁这些对硫具有活性的组分以纳米颗粒分布在孔道里和 SiO₂ 柱上, 提高了 C 样对硫选择吸

附的能力.

4 结论

1. 以 Na-MMT 为原料, 通过模板导向将有机硅大分子插入 Na-MMT 层间, 生成的 SiO₂ 柱体一方面撑开层间距, 提高其热稳性; 另一方面柱体 SiO₂ 是一种多孔结构, 显著增大了材料的比表面积.

2. 由于改性后的 Na-MMT 层间组装了纳米多孔的 SiO₂、氧化镧、氧化铈和氧化铁等纳米颗粒, 提高了吸附活性组分的分散性, 此外孔径增至 2.00~3.00nm 有利于对如苯并噻吩类大分子有机硫的择形吸附.

3. 过渡金属氧化物纳米颗粒对蒙脱土层间的硅柱有补强作用, 使改性蒙脱土的热稳定性进一步提高.

参考文献

- [1] 李庆伟, 周春晖, 葛忠华, 等. 工业催化, 2002, **10(4)**: 55-59.
- [2] 马继盛, 张世民, 漆宗能, 等. 高等学校化学学报, 2002, **23(4)**: 734-738.
- [3] 翁祖华, 黄双路, 郑玉婴, 等. 日用化学工业, 2001, **5**: 8-9.
- [4] 郭存悦, 柳忠阳, 徐德民. 应用化学, 2001, **18(5)**: 351-356.
- [5] 王胜杰, 李 强. 高分子学报, 1998, **2**: 149-153.
- [6] 胡智荣, 叶振球, 马锦奎. 非金属矿, 1994, **4**: 46-48.
- [7] 李松军, 罗来涛, 郭建军. 工业催化, 2000, **8(4)**: 3-7.
- [8] Arturo J, Ralph t Yang. *AIChE. Journal*, 2004, **50(4)**: 797-801.
- [9] 陶龙骧, 邹多秀. 化学进展, 2002, **14(3)**: 200-205.
- [10] D í az I, Federico Mohino, Joaqu ín Pariente, et al. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **242(1)**: 161-169.
- [11] 郝玉芝, 张盈珍, 陶龙骧, 等. 催化学报, 1990, **11(5)**: 394-402.
- [12] Fryxell Glen E, Wu Hong, Lin Yuehe, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14(22)**: 3356-3363.
- [13] Katsuhiko Ariga, Yuri Lvov, Toyoki Kunitake. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119(9)**: 2224-2231.
- [14] 李庆伟, 周春晖, 葛忠华, 等. 浙江工业大学学报, 2002, **30(2)**: 95-99.

Montmorillonite Assembled with Nano-SiO₂-particles for Gasoline Desulfurization

ZHAO Shao-Yun, CHEN Ai-Ping, LIU Wei, CHEN Xiao-Ping

(Key Laboratory for Untrafine Materials of the Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering ECUST, Shanghai 200237, China)

Abstract: Montmorillonite (MMT) is a natural layer-layer material. The template-directed method was used to assemble the nano-SiO₂-particles within the layers of MMT. And a desulfurizer for gasoline was developed through loading the transition metal oxide on Si/MMT. The modified montmorillonite was characterized by XRD, TG, TEM, FT-IR and N₂ adsorption-desorption. The results of gasoline desulfurization show that nano-particle assembled montmorillonite is an excellent selective adsorbent and its desulfurization ratio is increased by 52% than Na-MMT. The SiO₂ pillared montmorillonite modified with rare earth oxides and transition metal oxides nano-particles shows an excellent heat-stability.

Key words montmorillonite; template-directed; assemble; gasoline desulfurization