

Fe/Zr 柱撑蒙脱石制备方法及其层间结构特征对比研究

高维嘉, 王 力, 主曦曦

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘 要:用两种不同的方法制备聚合羟基 Fe/Zr 柱撑蒙脱石, 一是(a组)先将钙基蒙脱石用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)有机改性得到有机柱撑蒙脱石, 然后用不同摩尔比的聚合羟基 Fe/Zr 阳离子进行柱撑反应, 制得 Fe/Zr-CTAB 柱撑蒙脱石; 二是(b组)先将钙基蒙脱石钠化再制备 Fe/Zr 柱撑蒙脱石的方法。将制得的柱撑蒙脱石在 500 °C 下焙烧 4 h, 并利用 X 射线衍射分析、热重及傅里叶红外光谱分析、N₂ 吸附测比表面积, 研究合成产物的层间结构特性。结果表明: 钠化的蒙脱石和有机改性的蒙脱石制得的聚合羟基柱撑蒙脱石具有明显不同的特性, 用 CTAB 改性的蒙脱石制备的柱撑蒙脱石的聚合羟基金属阳离子柱撑均匀, 层间结构均一, 且经过焙烧的柱撑蒙脱石都具备较好的稳定性; 由钠化的蒙脱石制得的聚合羟基柱撑蒙脱石的层间距较大, 具有丰富的层状纳米结构和高比表面积。

关键词:柱撑蒙脱石; 聚合羟基 Fe/Zr 阳离子; 煤液化催化剂; CTAB 改性; 层间结构

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2015)06-0079-05

Preparation Methods of Fe/Zr Pillared Montmorillonite and Their Interlayer Structures

Gao Weijia, Wang Li, Zhu Xixi

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: Two different methods were adopted to prepare polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite (PILM). In Group A, Ca-montmorillonite (Ca-Mt) was organically modified by hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) to get organic pillared montmorillonite and then the modified montmorillonite was pillared by polymeric Fe/Zr compound hydroxyl ions with different molar ratios to get the Fe/Zr-CTAB pillared montmorillonite. In Group B, the Ca-montmorillonite (Ca-Mt) was treated with NaCl solution to prepare the Fe/Zr pillared montmorillonite and after 4 hours of calcination at the temperature of 500 °C, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TG) and specific surface area measurement by N₂ absorption, the interlayer structure characteristics of the compound were studied. Results indicate that the PILM prepared by Na-Mt and the PILM prepared by organic modified Mt have distinct features. The pillared montmorillonite prepared by CTAB-Mt has more uniform metal positive ion pillar and interlayer structure, although the pillared montmorillonite prepared by both of the methods enjoys good stability after calcination. The PILM prepared by Na-Mt has larger interlayer spacing and has abundant layered nano-structure and high specific surface area.

Key words: pillared montmorillonite; Fe/Zr compound hydroxyl ions; coal liquefaction catalyst; CTAB modify; inter-layer structure

收稿日期: 2015-08-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276146)

作者简介: 高维嘉(1990—), 女, 山东滨州人, 硕士研究生, 主要从事煤直接液化催化剂研究. E-mail: gaoweijia07@gmail.com

王 力(1966—), 男, 山东菏泽人, 教授, 博士生导师, 主要从事煤炭加工与清洁利用、矿物加工、环境与矿物材料方面的教学与科研工作, 本文通信作者. E-mail: wanglisdust@126.com

蒙脱石(montmorillonite, Mt)是由颗粒极细的含水铝硅酸盐构成的层状黏土矿物。蒙脱石储量丰富,成本低,在环保领域的应用研究较多。蒙脱石是一种硅铝酸盐,其主要成分为八面体蒙脱石微粒,中间为铝氧八面体,上下为硅氧四面体所组成的三层片状结构的黏土矿物,在晶体构造层间含水分子及一些可交换阳离子,有较高的离子交换容量和吸水膨胀能力^[1]。利用天然蒙脱石的层间阳离子交换能力,可以将蒙脱石进行改性。改性蒙脱石是由聚合无机金属阳离子或有机离子、分子基团插入蒙脱石层中而形成的具有二维孔结构的矿物材料。将天然蒙脱石用聚合羟基金属阳离子柱撑后,得到柱撑蒙脱石(pillared montmorillonite, PILM)。由于稳定的氧化柱支撑,PILM 层间域在 A-B 轴平面的“二维通道”的形成,其比表面积增加、表面酸性提高;高的热稳定性和大的孔隙度,使 PILM 呈现出广阔的应用前景^[2]。然而天然蒙脱石大部分是钙基蒙脱石,直接用聚合羟基金属阳离子柱撑难度较大,所以需要先将天然钙基蒙脱石改性为钠基蒙脱石或者有机蒙脱石,再用聚合羟基金属阳离子柱撑。

蒙脱石既可以作为吸附剂应用于水体净化,也可以作为石油加氢脱硫脱氮^[3]、加氢裂化^[4]的催化剂。20 世纪 30 年代,经酸处理的蒙脱石就被用作石油裂化的催化剂,尤其是近年来得到极大发展的无机柱撑蒙脱石,具有更大的层间距、更好的高温稳定性、孔径可调至介孔^[5],有利于烃类分子的扩散和择形催化,在石油催化裂化领域,尤其是重油裂化,得到更为广泛的应用^[6]。除了作为裂化催化剂外,柱撑蒙脱石作为酸催化剂还可应用于加氢异构化、脱氢脱水、加氢、芳烃化、歧化反应中。本研究分别用钠化的蒙脱石和有机改性的蒙脱石制得的聚合羟基阳离子柱撑蒙脱石的层间结构作对比,通过两种方法制备的柱撑蒙脱石各有优点,拟将制备的柱撑蒙脱石作为催化剂应用于煤的直接液化。

1 材料和实验方法

1.1 柱撑蒙脱石的制备

将超声波分散后的钙基蒙脱石加入 1.5 倍离子交换容量(cation exchange capacity, CEC)的 CTAB 水溶液中,在 60 °C 水浴下恒温搅拌反应 2 h,于 60 °C 水浴中继续老化 10 h,洗涤、干燥,制得 CTAB 有机改性蒙脱石(CTAB-Mt)。将 0.2 mol/L 的 ZrOCl₂ 水溶液与 0.2 mol/L 的 FeCl₃ 溶液混合,在 60 °C 水浴中滴加 Na₂CO₃ 水溶液,CO₃²⁻ 与金属阳离子的摩尔比为 1 : 1,老化 4 h 制得柱撑剂。按柱撑剂与钙基蒙脱石的 CEC 的摩尔比是 8 : 1 的比例,将制备的 CTAB-Mt 加入到制得的柱撑剂聚合羟基复合金属阳离子水溶液中(Fe、Zr 金属阳离子摩尔比分别为 4 : 1 和 1 : 1),反应 2 h,再老化 10 h,洗涤、烘干,在 500 °C 下焙烧 4 h 制得柱撑蒙脱石,分别为 Fe/Zr_{1:1}-CTAB-PILM(柱撑剂摩尔比 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Zr}^{4+}) = 1 : 1$,由 CTAB-Mt 制得的柱撑蒙脱石)与 Fe/Zr_{4:1}-CTAB-PILM(柱撑剂摩尔比 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Zr}^{4+}) = 4 : 1$,由 CTAB-Mt 制得的柱撑蒙脱石),记为 a 组^[6]。

将超声波分散后的钙基蒙脱石加入一定摩尔比的 NaCl 水溶液搅拌钠化,洗涤、烘干后得到钠基蒙脱石(Na-Mt),按柱撑剂与钙基蒙脱石的 CEC 的摩尔比是 8 : 1 的比例,将制备的 Na-Mt 加入到制得的然后用与 a 组中相同的两种柱撑剂溶液中,反应 2 h,再老化 10 h,洗涤、烘干、在 500 °C 下焙烧制得柱撑蒙脱石,分别为 Fe/Zr_{1:1}-Na-PILM(柱撑剂摩尔比 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Zr}^{4+}) = 1 : 1$,由 Na-Mt 制得的柱撑蒙脱石)与 Fe/Zr_{4:1}-Na-PILM(柱撑剂摩尔比 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Zr}^{4+}) = 4 : 1$,由 Na-Mt 制得的柱撑蒙脱石),记为 b 组^[7]。

1.2 柱撑蒙脱石的表征

采用 DM/ax-3B 型 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD),测试条件为:Cu 辐射,电压 40 kV,电流 30 mA,扫描范围 2°~50°。

采用 TGA/SDTA851^o 热重分析仪对样品进行热重(thermogravimetric, TG)分析,空气气氛,升温速率 10 °C/min。

采用 KBr 压片技术在 IR-435 型红外光谱仪上测得样品的傅立叶红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),对于每一个 FTIR 分析样品,谱图的采集范围为 400~4 000 cm⁻¹。

采用 SSA-4300 孔径及比表面积测试仪,通过 N₂ 吸附脱附测蒙脱石产品的比表面积^[8](Brunauer-Emmett-Teller, BET)。

2 结果和讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是柱撑剂摩尔比 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Zr}^{4+}) = 4 : 1$ 的柱撑蒙脱石的 XRD 谱图,分别是用经 CTAB 改性的蒙脱石和钠化后的蒙脱石柱撑(500 °C 焙烧后)所得。由图可以看出,用 CTAB 改性的蒙脱石制得的柱撑蒙脱石的 001 衍射峰尖锐且强度大,表明十六烷基三甲基溴化铵的阳离子与蒙脱石层间阳离子的交换均匀,层间结构均一;未焙烧的柱撑蒙脱石的 001 衍射峰出现在 3.8°,经过焙烧以后 001 衍射峰出现在 6.7°,001 衍射峰发生了偏移,说明焙烧使柱撑蒙脱石层间结构发生了变化^[9],层间的柱撑物由聚合羟基 Fe/Zr 阳离子变为金属氧化物,层间距变小。

而用钠化的蒙脱石柱撑之后,与经过 CTAB 有机改性制得的柱撑蒙脱石相比,001 衍射峰强度较弱,说明柱撑羟基阳离子并不均匀的分布在蒙脱石层间。另一方面,如表 1 表示,Na-Mt 的层间距(d_{001})为 1.27 nm,柱撑反应且焙烧后,Fe/Zr_{4:1}-Na-PILM 的 d_{001} 为 1.87 nm,说明 Fe/Zr 柱撑剂成功进入到了蒙脱石的层间域,且层间距较大^[10],有利于作为煤炭直接液化的催化剂,有较好的择型催化特征^[11]。CTAB 改性后的蒙脱石的 d_{001} 为 2.42 nm,Fe/Zr_{4:1}-CTAB-PILM(未焙烧)的 d_{001} 为 2.43 nm,而焙烧之后成为 1.36 nm,说明未焙烧之前的层间距仍然是 CTAB 于层间倾斜单层排列所撑开的间距,CTAB 在层间均匀排列,500 °C 焙烧之后层间有机物分解挥发得到的层间距是 Fe 与 Zr 的氧化物柱撑所得的。相对于用 Na-Mt 柱撑的 Fe/Zr_{4:1}-Na-PILM 蒙脱石,用 CTAB-Mt 制备的 Fe/Zr_{4:1}-CTAB-PILM 的 001 衍射峰尖锐、强度大, d_{001} 略小。这是由于有机改性蒙脱石层间的有机阳离子密度较大,占据了层间空间,使得进入层间的聚合羟基阳离子的量较少但是离子交换反应均匀,使得层间距分布集中。

2.2 热重分析

图 2 为 CTAB-Mt, Fe/Zr_{4:1}-CTAB-PILM 及 Fe/Zr_{4:1}-Na-PILM 的热重分析图谱。由图 2 可见,由 Na 基蒙脱石制得的柱撑蒙脱石 Fe/Zr_{4:1}-Na-PILM 在 30~470 °C 失水 14.7%。而由 CTAB 改性后的蒙脱石产物 CTAB-Mt 表现出与 Na-Mt 完全不同的 TG 特征,CTAB-Mt 在 180~470 °C 之间质量减少 40%,这是由于层间 CTAB 的分解挥发以及层间水的蒸发所致。由 CTAB-Mt 制得的 Fe/Zr_{4:1}-CTAB-PILM(未焙烧)在 180~470 °C 之间失重 26.7%,是由于 CTAB 的分解挥发和层间水的蒸发。通过对比 Fe/Zr_{4:1}-CTAB-PILM(未焙烧)与 CTAB-Mt 热重曲线可以推测:用 CTAB 改性蒙脱石制备柱撑蒙脱石的过程中,Fe/Zr 聚合羟基阳离子将 CTAB 从层间部分置换出来,插入层间的 CTAB 阳离子和聚合羟基 Fe/Zr 阳离子聚合物之间存在着离子交换反应。在 470 °C 之后所制备的蒙脱石质量趋于平衡,所以选择 500 °C 的焙烧温度是合理的。蒙脱石的吸附水和层间结合水被蒸发除去,十六烷基三甲基溴化铵也被除去,得到结构稳定的柱撑蒙脱石,可以作为高温下煤直接液化反应的催化剂。

2.3 比表面积(BET)与孔结构分析

图 3 是 CTAB-Mt 与 Fe/Zr_{4:1}-CTAB-PILM 及 Fe/Zr_{4:1}-Na-PILM 的氮气吸附/解吸等温曲线与孔径分布曲线。由柱撑蒙脱石的吸附脱附曲线的回滞环可以看出柱撑蒙脱石的孔道属于由片状粒子堆积形成的

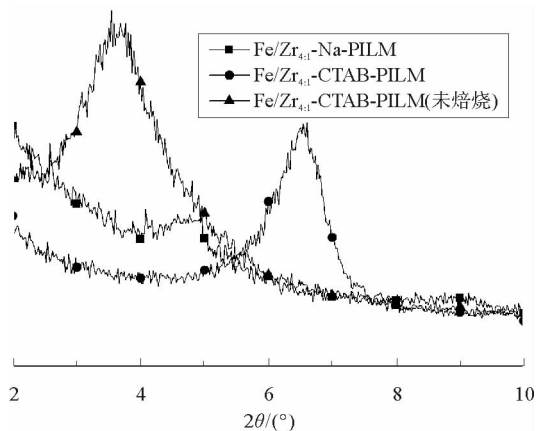


图 1 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples

表 1 柱撑蒙脱石的 d_{001}

Tab. 1 The interlayer space of pillared clay samples

样 品	d_{001} / nm
CTAB-Mt	2.42
Fe/Zr _{4:1} -CTAB-PILM	1.36
Fe/Zr _{4:1} -CTAB-PILM(未焙烧)	2.43
Na-Mt	1.27
Fe/Zr _{4:1} -Na-PILM	1.87

狭缝状孔道,是由于蒙脱石片层之间的狭缝形成的。 $Fe/Zr_{4.1}-Na-PILM$ 在低压下的氮气吸附较快,很快达到单层吸附饱和点。CTAB-Mt 的吸附脱附曲线属于弱相互作用型。

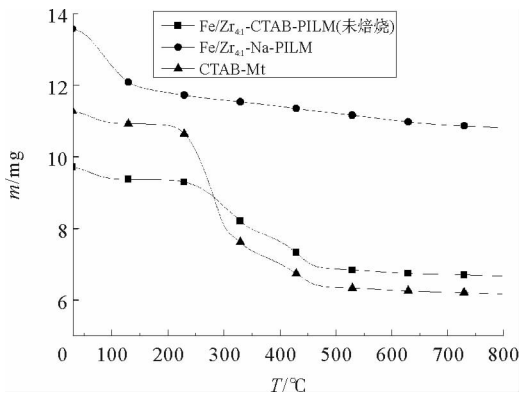


图 2 热重分析图

Fig. 2 Thermogravimetric analysis image

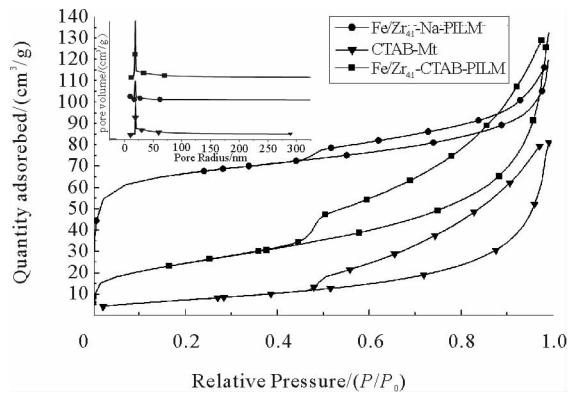


图 3 氮气吸附/解吸等温曲线(主图)与孔径分布曲线(套图)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(main graph) and PSD curves(attach graph)

从表 2 可以看出 CTAB-Mt 的比表面积较小,应该是 CTAB 中的烷基链、甲基占据了蒙脱石层间的大部分空间,从而使得比表面积下降^[10]。对比用钠化的蒙脱石制备的柱撑蒙脱石与经过 CTAB 改性制备的柱撑蒙脱石可以看出,前者的比表面积大于经过 CTAB 改性制备的柱撑蒙脱石。从孔径分布图可以看出三个样品的最可几孔径几乎相同,都在 3.84~3.92 nm 之间,但是 $Fe/Zr_{4.1}-CTAB-PILM$ 最可几孔径的峰强度更大,说明孔径分布更加均一。

2.4 傅里叶红外光谱分析

从图 4 可以看出:3 620 cm^{-1} 附近的吸收峰是由于 Al—O—H 的伸缩振动引起;3 400 cm^{-1} 附近的吸收峰与中波段 1 640 cm^{-1} 附近的水分子 H—O—H 弯曲振动相对应,都是因为层间水分子的伸缩振动。 $Fe/Zr_{4.1}-CTAB-PILM$ 比用 CTAB 改性的蒙脱石 CTAB-Mt 和 $Fe/Zr_{4.1}-CTAB-PILM$ (未焙烧)的以上三个吸收峰有所减弱,说明经过焙烧之后,Zr 与 Al—OH 发生化合作用并且层间水分子减少。在 915 cm^{-1} 附近有一个弱的吸收谱带,该谱带与蒙脱石的羟基振动有关,经过焙烧以后消失,说明焙烧后羟基脱除。在 1 030 cm^{-1} 附近有一个强吸收带,是蒙脱石的 Si—O—Si 反对称伸缩振动引起。在 525 cm^{-1} 附近和 470 cm^{-1} 附近有两个中等强度的吸收带,与蒙脱石的 Si—O—Zr 和 Zr—O 的耦合振动有关,经过焙烧之后强度有所减弱。CTAB-Mt 的吸收谱带仅为改性剂和原土吸收谱带的叠加,没有新的谱带形成或谱带的缺失,说明改性剂与原土之间没有键合作用,而只是物理吸附。

图 4 在 2 848~2 920 cm^{-1} 的吸收峰分别对应着亚甲基的对称和不对称伸缩振动,可以看出,柱撑蒙脱石的基本结构都没有被破坏,其中用 CTAB 柱撑的蒙脱石与 CTAB 改性完再用聚合羟基铁锆阳离子柱撑(未焙烧)的红外谱图在 1 380 cm^{-1} 的吸收峰对应着甲基的对称弯曲振动^[10],1 470 cm^{-1} 的峰对应着碳氢弯曲振动,即 CTAB 进入蒙脱石层间,并且用聚合羟基金属离子柱撑后有机吸收峰仍然都有,强度有所减弱,说明聚合羟基金属离子从层间置换出一些有机物。经过 500 °C 焙烧以后的 CTAB 改性的柱撑蒙脱石的有机吸收峰都已经消失,说明层间的有机物已经被分解。由图 4 还可以看出,2 848~2 920 cm^{-1} 的吸收峰分别对应着亚甲基的对称和不对称伸缩振动,到 500 °C 焙烧 4 h 已经观察不到。在 1 380 cm^{-1} 的吸收峰对应着甲基的对称弯曲振动、1 470 cm^{-1} 的峰对应着碳氢弯曲振动,也随着焙烧温度的升高而逐渐减弱,到 500 °C 焙烧 4 h 几乎也已经观察不到。综合考虑柱撑蒙脱石的稳定性与 CTAB 分解焙烧温度定在 500 °C 是合理的^[11]。

表 2 比表面积和孔结构

Tab. 2 The specific surface area and pore structure analysis

样品	BET 比表面积/(m^2/g)	平均孔径/nm
CTAB-Mt	22.43	8.46
$Fe/Zr_{4.1}-CTAB-PILM$	88.29	7.88
$Fe/Zr_{4.1}-Na-PILM$	212.20	7.24

3 结论

XRD 检测表明,用 CTAB-Mt 制备的 Fe/Zr-CTAB-PILM 和用 Na-Mt 制备的 Fe/Zr-Na-PILM 相比,Fe/Zr-Na-PILM 的 001 衍射峰的 d_{001} 明显比 Fe/Zr-CTAB-PILM 的大。应该是由于 CTAB 浓度过大,在蒙脱石层间的量过于密集阻碍了聚合羟基金属阳离子的进入总量,而 Fe/Zr-CTAB-PILM 的比 Fe/Zr-Na-PILM 的 001 衍射峰强度大且尖锐,说明金属阳离子与 CTAB 的层间交换分布比较均匀。通过 N_2 吸附测比表面积,得到 Fe/Zr-Na-PILM 的比表面积比 Fe/Zr-CTAB-PILM 的大,是 Fe/Zr-CTAB-PILM 的层间距较小导致的;从红外

吸收光谱可以看出,CTAB 成功柱撑到层间,蒙脱石的基本结构没有被破坏,用 CTAB-Mt 制备的柱撑蒙脱石中柱撑剂确实将部分 CTAB 给置换出来,经过 500 °C 焙烧 4 h,CTAB 全部分解;热重-差热分析也证实了聚合羟基阳离子将 CTAB-Mt 中的 CTAB 给部分置换出来。下一步的研究是将制备的柱撑蒙脱石作为催化剂应用于煤炭直接液化中,来比较所制备的柱撑蒙脱石与传统的煤液化催化剂的催化效能^[12]。

参考文献:

- [1]从兴顺.新型 Fe/Cr-Si 柱撑蒙脱石的制备、表征及应用研究[D].青岛:山东科技大学,2006:5-10.
- [2]徐光年,乔学亮,邱小林,等.无机层柱粘土矿物材料的制备、表征及应用最新进展[J].硅酸盐通报,2007,26(6):1165-1169.
Xu Guangnian, Qiao Xueliang, Qiu Xiaolin, et al. The latest development in the preparation, characterization and application of inorganic layer pillared clay mineral materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 26(6): 1165-1169.
- [3]Salerno P, Mendioroz S, Lo'pez Agudo A. Al-pillared montmorillonite-based Mo catalysts; Effect of the impregnation conditions on their structure and hydrotreating activity[J]. Applied Clay Science, 2003, 23(5/6): 287-297.
- [4]Bodman S D, McWhinnie W R, Begon V, et al. Metal-ion pillared clays as hydrocracking catalysts(I): Catalyst preparation and assessment of performance at short contact times[J]. Fuel, 2002, 81(4): 449-459.
- [5]王力,王鹏,李永伦.羟基镍-铝柱撑蒙脱石矿物的制备与表征[J].山东科技大学学报:自然科学版,2007,26(3):65-67.
Wang Li, Wang Peng, Li Yonglun. Preparation and characterization of hydroxy Ni-Al pillared montmorillonite minerals[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology: Natural Science, 2007, 26(3): 65-67.
- [6]徐光年,乔学亮,邱小林,等.有机柱撑蒙脱石的制备新方法及其性能表征[J].硅酸盐通报,2007,26(5):878-882.
Xu Guangnian, Qiao Xueliang, Qiu Xiaolin, et al. New method about the preparation and property characterization of organic montmorillonite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 26(5): 878-882.
- [7]原小涛,余江,刘会洲,等.新型无机/有机复合柱撑粘土材料的合成与表征[J].化学学报,2004,62(11):1049-1054.
Yuan Xiaotao, Yu Jiang, Liu Huizhou, et al. Synthesis and characterization of novel organic inorganic pillared clays[J]. Acta Chimica Sinica, 2004, 62(11): 1049-1054.
- [8]周建兵.聚合羟基 Fe/Zr 柱撑蒙脱石的制备、表征、及其吸附性能研究[D].广州:华南理工大学,2011:20-21.
- [9]姬海鹏,陈建,田倩倩,等.柱撑膨润土制备方法的研究进展及其应用[J].工业催化,2011,11(19):35-40.
Ji Haipeng, Chen Jian, Tian Qianqian, et al. Recent progress in preparation methods of pillared bentonite and its application [J]. Industrial Catalysis, 2011, 11(19): 35-40.
- [10]薛卫红,何宏平,朱建喜,等. CTAB-Al 复合改性蒙脱石的合成及表征[J].矿物岩石,2007,27(2):1-6.
Xue Weihong, He Hongping, Zhu Jianxi, et al. Synthesis and characterization of CTAB-Al-montmorillonite[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2007, 27(2): 1-6.
- [11]Kou M R S, Mendioroz S, Guijarro M I. A thermal study of Zr-pillared montmorillonite[J]. Thermochimica Acta, 1998, 323(1/2): 145-157.
- [12]Kantam M L, Santhi P L, Prasad K V R, et al. Iron pillared clay: An efficient catalyst for ring opening of oxiranes[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 156(1/2): 289-292.

(责任编辑:吕海亮)

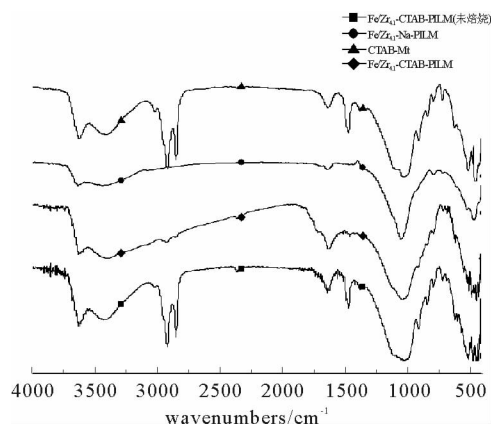


图 4 傅里叶红外图谱

Fig. 4 Fourier transform infrared spectroscopy image