

设计双功能纳米杂化物以通过去除苯基壬烷和甲基萘来改善石油馏分

尤尼斯·萨伯、穆罕默德·扎卡里亚
(所属单位: 埃及化学系)

摘要: 目前的研究重点是利用层状双氢氧化物 (LDH) 的吸附特性去除芳烃, 因为它生产简单, 适合生态, 成本低, 易于通过插层有机分子进行修饰, 从而导致亲水性变为疏水性有助于提高单芳烃和双芳烃的去除率。在这项工作中, 纳米层结构 (AlZn NLS) 通过不同的技术制备和表征, 但不能去除芳烃。在有机分子 (依次为 4-氨基苯甲酸、水杨酸、己二酸和正癸酸) 嵌入后, 制备了一系列 AlZn 纳米杂化物, 并显示出对单芳烃和双芳烃的显著去除。基于正癸酸制备的纳米杂化物在去除单芳烃 (33.5%) 和双芳烃 (28.6%) 方面显示出显著的效果。目前的研究得出结论, 由于纳米层的层间距扩大和疏水特性的增加, AlZn 的纳米层状结构对于去除芳香族物质变得有效。

关键字: 双功能纳米杂化物、石油馏分、苯基壬烷、甲基萘

Designing dual-functional nanohybrids for improving petroleum fractions through removing both phenyl-nonane and methylnaphthalene

Younis Saber, Mohamed Zakaria
(Affiliation: Chemistry Department, Egypt)

Abstract: The present study focuses on using the adsorption character of the layered double hydroxide (LDH) for removal of aromatics species because of its simple production, suitable for ecology, cost less and easy to modify by intercalation organic molecules which cause change from hydrophilic to hydrophobic character and help in increase the removal percentage of mono- and di- aromatics. In this work, nanolayered structures (AlZn NLS) were prepared and characterized by different techniques but cannot remove aromatics. After intercalation by organic molecules (4-aminobenzoic acid, Salicylic acid, Adipic acid and n-capric acid in order), series of AlZn nanohybrids were prepared and showed significant removal of mono- and di-aromatics. The prepared nanohybrids based on n-capric acid showed significant results for removal of both mono-aromatics (33.5%) and di-aromatics (28.6%). The current study concluded that the nanolayered structures of AlZn became effective for removal aromatic species because of the expansion of the interlayered spacing of nanolayers and the increase of hydrophobic character.

Keywords: Dual-functional nanohybrids, petroleum fractions, phenyl-nonane, methylnaphthalene

引言

石油及其馏分或衍生物的蒸馏是我们美好生活的来源之一, 不幸的是, 它们也是环境和生态系统问题的主要来源。普通原油的大致元素结构由主要元素 (84% 的碳、14% 的氢) 和微量元素 (1-3% 的硫, 以及少于 1% 的氮、氧原子、金属和盐) 组成。石油及其馏分的主要化合物是芳烃, 碳原子之间的键结很强; 芳烃具有很高的抗爆震性, 因为芳烃的辛烷值高, 可以作为很好的汽油燃料添加剂来提高抗爆震性, 但由于它们的十六烷值低, 不适合用作柴油机燃料。必须谨慎使用芳烃, 因为它们具有致癌性、造成尾气污染并对燃料供应系统有腐

蚀作用。为了遵守有关燃料质量的环境法规, 全球社会呼吁零硫燃料。因此, 燃料中芳烃的去除问题变得更加严重, 因为燃料中芳烃的存在阻碍了超低硫的生产燃料。它引起了全世界科学界对涉及燃料脱芳构化的研究的极大兴趣。世界上石油馏分生产和使用的增加引起了科学家们的关注, 开发新材料以去除或降低石油馏分特别是燃料中的芳烃含量。在这种趋势下, 研究的目标集中在将无机纳米层结构转化为有机-无机纳米杂化物, 以通过简单且经济的方法有效去除芳烃。

芳烃的副作用之一是其对脱硫的抑制作用。环境法规将柴油和其他运输燃料的硫含量限制在非常低的水

平, 以减少 SO_x 和硫酸盐颗粒物的排放, 大量芳烃、缩合环烷芳烃和芳烃以及含硫和含氮化合物存在于中间馏分石油馏分中(柴油流)。典型的直馏柴油可能含有 20-30% 的总芳烃, 而由催化裂化原料混合而成的柴油可能含有 50-75% 范围内明显更高浓度的芳烃。在超低硫柴油(10 ppm 硫)的生产中, 柴油中芳香族化合物的存在是加氢脱硫(HDS)中的主要问题。降低油品中的芳烃而提高油品含量的方法有加氢、溶剂萃取等几种。此外, 吸附技术是该领域最常用的方法。在吸附剂组中, 纳米层状结构是该技术最有趣的材料, 因为这些纳米材料由内表面和外表面组成。众所周知, 二维层状材料仅在一个维度上限制有机或无机物质。在层状材料中, 层状双氢氧化物(LDH)被认为是最常见的纳米层状材料。LDHs 是一组合成的二维纳米材料, 其结构可描述为纳米层状有序材料, 其中各层本质上是阳离子的, 因此能够嵌入阴离子。一般而言, LDHs 可以用通式 $[M^{II}_x M^{III}_x(OH)_2]_{-x}(An^-)_x/nmH_2O$ 来表征, 其中 M^{II} 和 M^{III} 分别是二价和三价金属; x 的值等于 M^{II}/(M^{II} + M^{III}) 的摩尔比, An⁻ 是阴离子。因此, 它们被用作许多有机化合物的吸附材料。

在实验室中生产 LDH 和改性 LDH 相对简单, 因为当存在足够量的阳离子和阴离子时, 形成这些化合物的热力学倾向很高。可以通过选择的基本方法创建多种类型的低成本和生态友好的 LDH。I) 共沉淀 II) 尿素水解 III) 溶胶-凝胶 iv) 离子交换 V) 煅烧-再水化 VI) 自组装 VII) 水热/-溶剂热, VIII) 原位化学还原 IX) 机械化学。在本研究中, 制备和改性层状双氢氧化物以构建不同的纳米层状结构和有机-无机纳米杂化物, 以有效去除芳香族物质。这个目标可以通过无机纳米层和有机物之间的结合来完成, 以控制和扩大纳米层状结构的层间距, 以及为具有精心设计的纳米结构的单层创造疏水性。在这种趋势下, 制备的 Al/Zn 纳米层状结构和纳米杂化物具有不同的技术特征。所制备的纳米杂化物用于去除两种芳香物质; 单芳烃(苯基壬烷)和双芳烃(甲基萘)。据作者所知, 这项工作将被视为利用纳米杂化物的吸附作用降低两种芳香族成分浓度的第一步。

材料与实验

材料

对于 LDH 的合成和有机化合物的嵌入, 使用了以下化学品:

九水硝酸铝 99.99%、六水硝酸锌 98%、4-氨基苯甲酸 > 99.0%、水杨酸 > 99.0%、己二酸 99.5%、正癸酸 > 98.0% 和尿素 99.0%, 来自 Sigma Aldrich。对于单芳烃和双芳烃模型, 使用以下化学品: 苯基壬烷 97% ACROS, 美国。甲基萘默克公司。正辛烷 96.0% Fluka

结果与讨论

为石油应用设计纳米层状结构

根据 X 射线衍射图所示, 证实制备的 AlZn LDH 具有纳米层状结构, 因为在低 2-theta 观察到尖锐的对称峰。峰与 0.755 nm、0.38 nm 和 0.259 nm 的 d 间距对齐。此外, 在与 0.229 nm、0.195 nm 和 0.154 nm 匹配的高 2-theta 处检测弱峰和不对称峰。这些 d 值是由于 Zn-Al-carbonate LDH。上述 XRD 结果表明制备的 AlZn LDH 具有纳米层状结构, 纳米层间距为 0.755 nm。方程式: $a = 2 \text{ d-value of plane } [1 \ 1 \ 0]$ and $c = 3 \text{ d-value of plane } [0 \ 0 \ 3]$ 用于计算制备的 LDH (a) 和 (c) 晶胞的参数。这些参数为 0.308 nm 和 2.265 nm, 与我们之前发布的 LDH 的结果相匹配, 但有一点偏移。使用热测量以研究纳米层状结构的层间物质的性质。记录的热重(TG)曲线表明, 降解发生在几个阶段, 质量损失率各不相同, 具体取决于层间阴离子的性质。从制备的纳米层状结构 AlZn LDH 的 TG 曲线来看, 降解过程表现出四种质量损失。由于物理吸附水和层间水的损失, 在 50-175 C 时检测到第一次和第二次质量损失(11 wt%)。在 175-300 C 的较高温度下观察到另外两个质量损失(16 wt%), 表明 LDH 的主要损失。

除了 LDH 层的脱羟基作用外, 这些转变还归因于层间阴离子的去除。制备的样品 AlZnNL 用于通过去除芳烃组分单芳烃(苯基壬烷)和双芳烃(甲基萘)来改善石油馏分。实验结果表明, 所制备的纳米层状结构 AlZnNL 对去除芳香族成分没有活性, 因为 1-苯基壬烷和 1-甲基萘的去除率均为 0.1%。这可能是由于其亲水性。因此, 为了证实这一推测并修改纳米层状结构以使其在石油应用中具有活性, 主客体相互作用已用于通过与 4-氨基苯甲酸的插层反应将纳米层状结构转化为有机-无机纳米杂化物。通过在样品 AlZnNL 的纳米层中嵌入 4-氨基苯甲酸, 产生了新的纳米杂化物。在与原始结构一致的第一层结构中检测到 d 值 0.755 nm、0.379 nm 和 0.255 nm。第二层状结构包括值 0.69nm、0.336nm 和 0.23nm。这些序列与 d003、d006 和 d009 的反射相匹配, 表明 $d003 = 2 \ d006 = 3 \ d009$ 。这种排列与纳米层状结构的反射一致。在 0.450 nm 和 0.300 nm 处观察第三相, 这些反射包括平面 006 和 009, 这是由于苯环在 LDHs 的纳米层之间以平面方向插入的结果, 显示为 LDHs 的夹层结构。这些反射符合 $2 \ d006 = 3 \ d009$ (2 0.450 nm = 3 0.300 nm)。这些结果表明纳米杂化 AlZnNH-1 包括三个不同阶段的层状结构。它指出, 4-氨基苯甲酸以两个方向嵌入纳米层状结构中, 除了原始相之外还产生了两个相。制备的纳米杂化物 AlZnNH-1 的 TG 曲线证实了有机物质的插入。

通过与 AlZnNL 的 TG 曲线比较, 纳米杂化 AlZnNH-1 的热行为变得不同。对于在 175 C 观察到的失水阶段, 由于有机物种的疏水特性, 水量从 11% 减少到 4%。此外, 在插入有机物质后, 层间物质的分解

温度转移到更高的温度。此外,插层反应后主要损失从 16% 增加到 19%。这意味着纳米杂化物 AlZnNH-1 由原始的 LDH 和有机-无机纳米杂化物组成。SEM 图像证实存在两个纳米层状结构。显示的板状形态与纳米层状结构的已知形态一致。具有六边形几何形状的板,与 LDH 的形态相匹配。作者测试了纳米杂化物 AlZnNH-1 通过去除芳香族成分单芳烃(苯基壬烷)和双芳烃(甲基萘)来改善石油馏分。通过与纳米层状结构 AlZnNL 相比,在使用纳米杂化 AlZnNH-1 的情况下,1-甲基萘的去除率从 0% 提高到 11.9%,因为通过在纳米内部插入有机物质将亲水特性变为疏水特性分层结构。

结论

本文制备和分析了 AlZn 纳米层结构,证实了 LDH 的形成并且没有去除单芳烃或双芳烃的能力,因此使用有机分子的插层反应将 AlZn NL 改变为 AlZn 纳米杂化物并改变其亲水性具有疏水性的性质如下:4-氨基苯甲酸使去除双芳烃(1-甲基萘)的亲力提高了 11.9%,但对单芳烃没有影响。水杨酸增加并扩大了 AlZn NH 纳米层状结构的层间距,有助于将二芳烃从 11.9% 增加到 19.05%,并将单芳烃(1-苯基壬烷)去除率提高到 13.4%。己二酸增加了层间距并形成了纳米板,从而将单芳烃去除率提高了 20%,但不影响先前结果中双芳烃的去除率。与原始的 AlZn NL 相比,正癸酸嵌入在去除单芳烃(33.5%)和双芳烃(28.6%)方面取得了良好的效果,除了 SEM 图像外,由于扩大和加宽了层间距并增加了疏水性这表明纳米片聚集并为纳米杂化 AlZn NH 产生纳米孔。

参考文献

1. A. Hassani, R. Darvishi Cheshmeh Soltani, M. Kiransan, S. Karaca, C. Karaca, A. Khataee, Ultrasound-assisted adsorption of textile dyes using modified nanoclay: Central composite design optimization, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (2016) 178-188. [10.1007/s11814-015-0106-y](https://doi.org/10.1007/s11814-015-0106-y).
2. A. Hassani, A.R. Khataee, Activated carbon fiber for environmental protection, in: J.Y. Chen (Ed.), *Act. Carbon Fiber Text*, Woodhead Publishing, Oxford, 2017, pp. 245-280.
3. L. Santamaría, A. Gil, M.A. Vicente, S.A. Kori-li, Hydrotalcite-like compounds and related materials as catalysts for the photodegradation of pharmaceutical compounds: Synthesis and catalytic performances, in: P. Singh, A. Borthakur, P. K. Mishra, D. Tiwary (Eds.), *Nano-Materials as Photocatal. Degrad. Environ. Pollut.*, Elsevier, 2020, pp. 79-90, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818598-8.00005-5>.
4. Ansaf V. Karim, Aydin Hassani, Paria Eghbali, P.V. Nidheesh, Nanostructured modified layered double

hydroxides (LDHs)-based catalysts: A review on synthesis, characterization, and applications in water remediation by advanced oxidation processes *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 26 (2022) 10096.

5. S. Sharma, G. Sharma, A. Kumar, P. Dhiman, T.S. AlGarni, M. Naushad, Z.A. AlOthman, F.J. Stadler, Controlled synthesis of porous Zn/Fe based layered double hydroxides: Synthesis mechanism, and ciprofloxacin adsorption, *Sep. Purif. Technol.* 278 (2022) 119481. [10.1016/j.seppur.2021.119481](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119481).

6. R. Wijitwongwan, S. Intasa-ard, M. Ogawa, Preparation of Layered Double Hydroxides toward Precisely Designed Hierarchical Organization, *ChemEngineering* 3 (2019) 68, <https://www.mdpi.com/2305-7084/3/3/68>. [143] S. Intasa-Ard, S. Bureekaew, M. Ogawa, Efficient production of MgAl layered double hydroxide nanoparticle, *J. Ceram. Soc. Japan.* 127 (2019) 11-17, <https://doi.org/10.2109/jcersj2.18140>.

7. N. Chubar, R. Gilmour, V. Gerda, M. Micušik, M. Omastova, K. Heister, et al., Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability, *Adv. Colloid Interface Sci.* 245 (2017) 62-80.

8. S. Mallakpour, M. Hatami, Condensation polymer/layered double hydroxide NCs: Preparation, characterization, and utilizations, *Eur. Polym. J.* 90 (2017) 273-300.

9. G. Starukh, Photocatalytically Enhanced Cationic Dye Removal with Zn-Al Layered Double Hydroxides, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 391, <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2173-y>.

10. X. Zhao, C. Niu, L. Zhang, H. Guo, X. Wen, C. Liang, G. Zeng, Co-Mn layered double hydroxide as an effective heterogeneous catalyst for degradation of organic dyes by activation of peroxymonosulfate, *Chemosphere* 204 (2018) 11-21, [10.1016/j.chemosphere.2018.04.023](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.023).

11. Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications Shadpour Mallakpour, Masoud Hatami, Chaudhery Mustansar Hussain *Advances in Colloid and Interface Science* 283 (2020) 102216

12. N.A.G. Gómez, G.M. Silva, M. Helena, Wilhelmb and Fernando Wypych, Zn₂Al Layered Double Hydroxides Intercalated with Nitrate and p-Aminobenzoate as Ultraviolet Protective Agents in Low-Density Polyethylene Nanocomposites and Natural Insulating Oils, *J. Braz. Chem. Soc.* 00 (00) (2019) 1-11. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190262>.