

SbSn 金属间化合物的制备及其脱硫性能

刘 晓, 曹晶晶, 云 志

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要:以 Sb、Sn 为原料, 用机械合金化法制备了 SbSn 金属间化合物, 用 X 射线衍射仪和透射电镜对其进行了表征。实验考察了球料比、球磨时间、球磨转速、原料比以及使用后的清洗方式对 SbSn 金属间化合物性能的影响; 并考察了 2 种不同性质的乳状液对脱硫的影响。结果表明球料比 10:1、转速 270 r/min、球磨时间 8 h 为最佳合成条件。在常温常压下对于油品中的噻吩, 单程脱除率在 9.7% 左右; 3 次循环实验后脱除率可以达到 23%。

关键词: SbSn 金属间化合物; 机械合金化; 脱硫

中图分类号: TF624.55; 0782.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)07-0040-04

Preparation and desulfurization property of SbSn intermetallic compound

LIU Xiao, CAO Jing-jing, YUN Zhi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: SbSn intermetallic compound was prepared by the mechanical alloying, and characterized by XRD and TEM. The effects of BPRs, mass ratio, milling time, rotation speed and cleaning methods on the desulfurization performance of SbSn had been studied. The optimal preparation parameters were found to be 270 r/min, 8 hours of milling time and 10:1 of BPR. The positive results of desulfurization experiments using the SbSn intermetallic compound showed that it could remove sulfur compound from simulated oil while in W/O emulsion. The removal efficiency can be 9.7% in a single pass under room temperature and ambient pressure, and the removal efficiency can be 23% after thrice loop operations.

Key words: SbSn intermetallic compounds; mechanical alloying; desulfurization

燃料汽油的发展越来越趋向清洁汽油, 而高硫原油的比例却越来越大, 促使着环境友好脱硫技术不断发展。我国炼油企业催化重整、烷基化、醚化等装置的加工能力较低, 催化裂化(FCC)汽油占成品汽油的 85% 以上, 使成品汽油烯烃及硫含量超标, 辛烷值低^[1]。近年来金属间化合物由于在催化反应中表现出优异的活性和选择性而受到越来越多关注^[2-4], 目前关于金属间化合物的制备方法有许多, 机械合金化便是其中之一。机械合金化法是一个强制反应^[5], 在机械合金化过程中合金粉末的混合物经历了一个重复形变、冷焊、粉碎的过程, 并在高能球磨过程中引入了大量的应变、缺陷及纳米级的微结构, 有可能制备出性能优异的催化剂和功能吸附剂等新型材料。研究发现, 特定的 SbSn 金属间化合物由于其表面独特的缺陷, 能够和硫化合物发生作用, 可在常温常压下脱除油品中的含硫化合物^[6], 如噻吩类化合物。利用机械合金化方法制备 SbSn 金属间化合物并用其来进行脱硫, 目前国内外还未见文献报道, 笔者采用机械合金化法制备具有一定表面活性点的 SbSn 金属间化合物来进行脱硫实验

研究, 探索诸因素对脱硫效果的影响。

1 实验部分

1.1 SbSn 金属间化合物的制备

将金属 Sb(质量分数 $\geq 99.5\%$, 上海化学试剂公司)和 Sn(质量分数 $\geq 99.5\%$, 上海光华化学试剂厂)按一定的质量比称取, 在 QM-1 型行星式球磨机(南京大学仪器厂)内进行机械合金化实验, 球磨筒为 250 mL 的不锈钢球磨罐, 研磨球采用不锈钢球, 球料比(质量比, 下同)分别为 10:1 和 20:1, 转速为 270 r/min 和 100 r/min。机械合金化过程中间隔不同的时间取样进行结构分析。

1.2 SbSn 金属间化合物的表征

粉末经不同时间球磨后, 从球磨罐中取少量粉末, 在 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)上进行分析。实验条件为: Cu 靶产生 K_{α} 射线, 闪烁计数器检测衍射强度, 采用 Ni 滤片去除 K_{β} 射线, X 射线管的工作条件分别为 40 kV 和 30 mA, 扫描范围 $2\theta = 20^{\circ} \sim 80^{\circ}$, 扫描速度 $0.05^{\circ}/0.5$ s。透射电子显微镜(TEM)分析在日本电子公司 JEM-2010 型电镜上

收稿日期: 2005-04-22

作者简介: 刘晓(1978-), 男, 博士生; 云志(1954-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事化工分离方面的研究, 通讯联系人, 025-83587190。

进行。

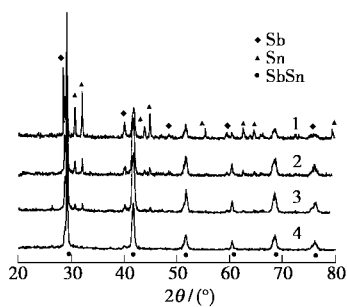
1.3 脱硫实验研究

脱硫实验在带搅拌器的密闭反应器中进行,操作条件为常温常压。在正庚烷(AR,上海凌峰化学试剂有限公司)中加入少量的噻吩(纯度 $\geq 99\%$,Acros公司)模拟油品。进行脱硫实验时,在模拟油品中加入一定量的去离子水和少量表面活性剂,配制成油包水(W/O)乳状液和水包油(O/W)乳状液。将SbSn金属间化合物和配制好的乳状液按一定比例装入自制密闭反应器中,在常温常压下搅拌反应30 h后即完成脱硫过程。用ZWK-2001型微机硫氯分析仪(姜堰市高科分析仪器有限公司)分析测定脱硫前后模拟油品中硫含量的变化,分析误差在1.5%以内。

2 结果与讨论

2.1 球磨工艺对 SbSn 的影响

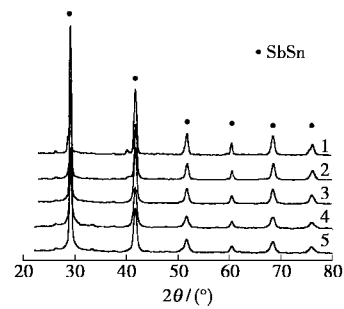
图1为球料比10:1、转速270 r/min和 $m(\text{Sb}):m(\text{Sn})=49:51$ 、不同球磨时间Sb-Sn粉末的XRD图。由图1可见,球磨30 min后,混合粉末的XRD谱中主要是Sb和Sn的衍射峰,这表明Sb-Sn混合粉末球磨30 min后基本未发生合金化;球磨60 min后,Sb、Sn的衍射峰变弱,同时出现了SbSn金属间化合物相的衍射峰;90 min后,Sb、Sn的衍射峰已基本消失,120 min后则只存在SbSn金属间化合物相的衍射峰。



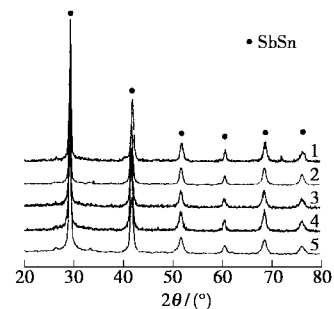
1—30 min; 2—60 min; 3—90 min; 4—120 min

图1 不同球磨时间Sb-Sn粉末的XRD图

图2和图3分别是转速为270 r/min和100 r/min、 $m(\text{Sb}):m(\text{Sn})=49:51$ 、不同球料比下的XRD图。由图2可知在24 h的机械合金化过程中,完全形成SbSn金属间化合物后,随着球磨时间的增加,衍射峰的相对强度明显下降,衍射峰变宽,表明产物的平均晶粒尺寸减小,微观应变逐渐增大,这是由多晶向纳米晶态或非晶态逐渐转变的过程。



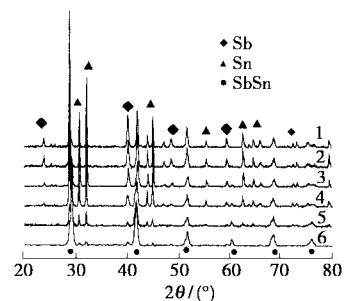
(a)球料比 10:1



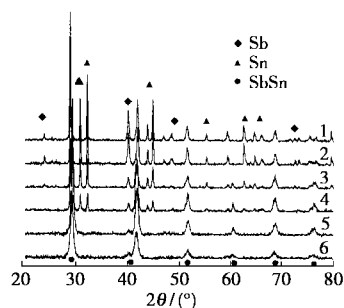
(b)球料比 20:1

1—2 h; 2—4 h; 3—8 h; 4—12 h; 5—24 h

图2 转速270 r/min、不同球料比Sb-Sn混合粉末在不同球磨阶段的XRD图



(a)球料比 10:1



(b)球料比 20:1

1—2 h; 2—4 h; 3—8 h; 4—12 h; 5—24 h; 6—36 h

图3 转速100 r/min、不同球料比Sb-Sn混合粉末在不同球磨阶段的XRD图

图4为机械合金化过程中球料比10:1、转速270 r/min、球磨2 h和24 h的TEM照片。由图可见

在 2 h 球磨完全合成 SbSn 金属间化合物时,球磨产物中已经有非晶态的合金出现,随着球磨时间的延长,非晶态的成分逐渐增多,这与 XRD 衍射图中的金属间化合物的衍射峰逐渐宽化基本一致。由图 3 可知,转速为 100 r/min 的条件下进行的球磨过程中,完全形成金属间化合物的时间远远长于转速为 270 r/min、球磨 36 h 完全形成 SbSn 金属间化合物的时间。球磨开始很长的一个阶段内只发生 Sb 粉和 Sn 粉颗粒的断裂和破碎,球间碰撞的最大压力不足以使 Sn 粉颗粒产生大量的塑性变形和重焊,使得系统的储能较低,Sb、Sn 互溶所形成的亚稳定过饱和固溶体的内能始终不能越过 SbSn 金属间化合物的生成能量势垒,不能形成 SbSn 金属间化合物。在随后的球磨过程中,由于过饱和固溶体随球磨时间的延长,不断发生塑性变形、断裂和重焊,表面能增大,储能加大,当亚稳定过饱和固溶体的局部区域内能逐渐越过 SbSn 金属间化合物的生成能量势垒时,形成 SbSn 金属间化合物。另外球料比 10:1 时,球数较少,球间碰撞的几率减小,球间粉末通过球的碰撞所获得的能量也减少,因而形成 SbSn 金属间化合物需要的时间更长。

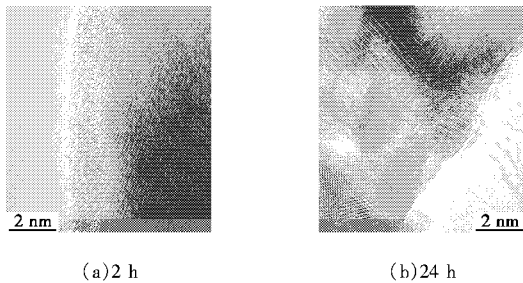
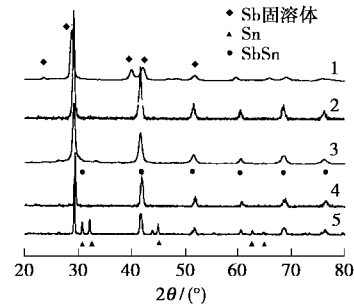


图 4 SbSn 在不同球磨时间的 TEM 结果

2.2 不同原料比对 SbSn 的影响

图 5 为球料比为 10:1、转速为 270 r/min、不同质量比 Sb-Sn 粉末球磨 8 h 后的 XRD 谱图。由图可见, $m(\text{Sb}):m(\text{Sn}) = 30:70$ 的粉末球磨 8 h 后,仍然存在 Sn 衍射峰; $m(\text{Sb}):m(\text{Sn}) = 40:60, 49:51$ 和 $60:40$ 的粉末球磨 8 h 后,仅存在 SbSn 衍射峰; $m(\text{Sb}):m(\text{Sn}) = 80:20$ 的粉末球磨 8 h 后,只剩下 Sb 衍射峰,而且衍射峰位置发生偏移。这说明, $m(\text{Sb}):m(\text{Sn}) < 30:70$ 虽然可以形成 SbSn 金属间化合物,但产物中含有亚稳定 Sn 固溶体;质量比在 $40:60 \sim 60:40$ 可完全获得 SbSn 金属间化合物;质量比高于 $80:20$,形成 Sb 固溶体,没有 SbSn 金属间化合物。此与 Sn-Sb 相图并不完全一致,即一般而言金属间化合物的成分只在其化学式附近较窄的范围

内,这是因为机械合金化可显著扩大金属间化合物的成分范围,形成过饱和和金属间化合物。



$m(\text{Sb}):m(\text{Sn}):1-80:20; 2-60:40; 3-49:51;$
 $4-40:60; 5-30:70$

图 5 球料比 10:1、转速 270 r/min 不同质量比 Sb-Sn 粉末球磨 8 h 的 XRD 图

3 脱硫实验结果

目前用 SbSn 金属间化合物脱硫方法的基本原理还不是很清楚, Steve H. Lu^[6] 等认为乳状液中的极性硫化物与 SbSn 金属间化合物的表面活性点(台阶、空位)相结合,在振动力或转动力的作用下, C-S 键发生断裂,因而具有脱硫的效果。因此材料表面的缺陷(活性点)越多,用 SbSn 金属间化合物脱除油品中硫化物中硫的效果就越好。

表 1 和表 2 中的 SbSn 金属间化合物的合成条件均为转速 270 r/min 和 $m(\text{Sb}):m(\text{Sn}) = 49:51$, 乳状液为油包水。由表 1 和表 2 可知,对于模拟油中的噻吩,利用球料比为 10:1 和 20:1, $m(\text{Sb}):m(\text{Sn}) = 49:51$ 机械合金化制备得到的 SbSn 金属间化合物,在常温常压下,就能取得一定的脱除噻吩的效果。在球料比不同的情况下经球磨 8 h 制备得到的 SbSn 金属间化合物脱硫效果最佳,球料比为 10:1 所制备的 SbSn 金属间化合物脱硫效果优于球料比为 20:1 所制备的 SbSn 金属间化合物,因而确定球料比为 10:1 比较合适。

表 1 转速 270 r/min、球料比为 10:1 制备的 SbSn 金属间化合物脱硫实验结果

球磨时间/h	脱硫前硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫后硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫率/%
2	1072	1030	3.9
4	1072	986	8.2
8	1072	968	9.7
12	1072	1019	5.0
24	1072	1046	2.5

表 2 转速 270 r/min、球料比为 20:1 制备的 SbSn 金属间化合物脱硫实验结果

球磨时间/h	脱硫前硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫后硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫率/%
2	1029	993	3.6
4	1029	1000	2.9
8	1029	952	7.5
12	1029	1006	2.3
24	1029	1020	0.1

表 3 为 100 r/min 下,不同球料比球磨 8 h 后 Sb-Sn 粉末在油包水乳状液中脱硫实验结果。由表 3 可见,混合粉末不具备良好的脱硫能力,这是因为低转速下球磨 8 h 并不能完全合成出金属间化合物,粉末由金属间化合物和磨细的锑与锡单质组成。

表 3 转速 100 r/min、不同球料比球磨 8 h 制备的 SbSn 金属间化合物脱硫实验结果

球料比	脱硫前硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫后硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫率/%
10:1	1042	1012.8	2.8
20:1	1042	1022.2	1.9

表 4 中乳状液为水包油,实验结果表明,只有将模拟油品配制成油包水的乳状液,SbSn 金属间化合物才具有较好的脱除油品中硫的能力。对于水包油型乳状液,在同样的实验条件下 SbSn 金属间化合物基本上没有脱硫效果或者脱硫效果不明显。

表 4 转速 270 r/min、不同球料比球磨 8 h 制备的 SbSn 金属间化合物脱硫实验结果

球料比	脱硫前硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫后硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫率/%
10:1	1048	1000	4.6
20:1	1048	1041	0.7

表 5 为转速 270 r/min、球料比 10:1、不同 SbSn 质量比球磨 8 h 制备的 SbSn 金属间化合物脱硫实验结果。由表可知,以 $m(\text{Sb}):m(\text{Sn})=49:51$ 合成的 SbSn 金属间化合物的脱硫性能最佳。从脱硫率来看,使用 SbSn 金属间化合物的单次脱硫效率比较低。为提高脱硫效果,一方面需要继续在材料制备方法上进行研究,以增加材料表面上的活性点浓度,另一方面研究采用清洗方法,使材料能多次使用也是有必要的。

表 5 不同质量比球磨 8 h 制备的 SbSn 金属间化合物脱硫实验结果

$m(\text{Sb}):m(\text{Sn})$	脱硫前硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫后硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫率/%
80:20	1036	968	6.6
60:40	1036	953	8.0
49:51	1036	935	9.7
40:60	1036	940	9.3

笔者对 SbSn 金属间化合物的清洗选用了几种方法进行对比:①直接用水浸泡;②有机溶剂浸泡,即将失效的 SbSn 金属间化合物浸泡在甲苯和苯中;③超声波清洗,即将失效的 SbSn 金属间化合物浸泡在水中,在槽式超声波发生器(熊猫集团南京电子计量有限公司)作用下清洗表面吸附的表面活性剂,结果见表 6。可见用甲苯清洗过的 SbSn 金属间化合物,其再次脱硫能力明显好于其他方式。

表 6 不同清洗方式比较

再生方式	脱硫前硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫后硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	脱硫率/%
对照(新制催化剂)	1072	968	9.7
水洗	1072	1043	2.7
甲苯	1072	981	8.5
苯	1072	1003	6.4
超声波+水洗	1072	995	7.2

笔者设计了 3 次循环实验,即一次处理结束后离心分离油品混合物,将失效的 SbSn 金属间化合物用甲苯进行清洗,干燥后再用于脱硫过程。同法进行 2 次,即得到用 SbSn 金属间化合物处理 3 次的模拟油品。最后发现模拟油品中的硫含量从 1 072 $\mu\text{g}/\text{g}$ 下降到了 824.8 $\mu\text{g}/\text{g}$,脱硫率达到了 23%。但此时的 SbSn 金属间化合物即使用甲苯进行浸泡,其脱硫性能也显著下降,更好的再生处理方法还有待进一步研究。

4 结语

以 Sb-Sn 混合粉末为原料,在 QM-1 行星式球磨机中,转速在 270 r/min、球料比 10:1、 $m(\text{Sb}):m(\text{Sn})=49:51$ 下球磨 8 h 能得到脱硫性能较佳的 SbSn 金属间化合物。利用机械合金化法制备出的 SbSn 金属间化合物进行脱硫,在常温常压下可以脱除油品中难脱除的噻吩。对于一定硫含量的模拟油品,该新型脱硫方法单程脱硫率可达 9.7%,3 次循环脱硫率可

(下转第 45 页)

黑色产物和丙酮的湿泥浆样混合物转移至干燥的培养皿中,在 60℃真空干燥箱中干燥 3 h,以除去丙酮及少量残余水分,得到很细的黑色粉末。

产物的组成用化学法和等离子发射光谱(ICP)方法测定。样品先用浓硝酸溶解,样品溶液中的钴离子含量用 EDTA 滴定法测定,而硼的含量则用 ICP 方法(波长 249.77 nm)来测定。

2 结果与讨论

2.1 组成分析

用浓硝酸溶解黑色粉末产物时发现,浓硝酸滴到固体样品上,发生剧烈反应并有火花冒出,同时产生大量棕黄色的气体(NO_2)。因此可以初步判断黑色固体产物非氧化物,而是金属或合金类化合物。笔者以 KBH_4 对 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比 2:1 进行了数次相同条件下的重复制备实验,所得的产物组成一致。金属硼化物的分析结果为: $w(\text{Co}) = 89.2\%$, $w(\text{B}) = 5.7\%$,其组成为 Co_xB ($x = 2.8 \sim 3.0$)。由于钴和硼的相对含量低于 100%,产物中必定含有其他元素。由于反应的残余物 CoCl_2 及 KBH_4 ,或反应中的其他生成物(KCl 、 H_3BO_3 或 KBO_3)很容易被反复洗涤过程中的大量去离子水除去,但在制备过程中新生成的 Co-B 合金颗粒可能会被空气中的氧气所氧化。因此产物中除钴和硼外,另外可能存在的元素极可能是氧,其相对含量大约 5.1%,氧原子可能以钴氧化物的形式存在。

2.2 XRD 谱

Co-B 合金的 XRD 谱如图 1 所示,图中 $2\theta = 45^\circ$ 附近有一个非常宽的弥散峰,是典型的非晶态材料的衍射图谱^[7]。表 1 列出了一些相关物质的 XRD 卡片。由图 1 和表 1 可知,所制得的产物 XRD 图谱中未出现 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 KBH_4 的特征衍射峰,出现的惟一衍射峰对应的晶面间距($d = 0.2033 \text{ nm}$)与金属 Co 的特征衍射峰对应的晶面间距和 Co_4B 的特征衍射峰对应的晶面间距比较相近。这表明产物主要由非晶态 Co-B 合金化合物组成,与元素组成分析结果一致。

(上接第 43 页)

以提升到 23%。使用有机溶剂清洗使用过的 SbSn 金属间化合物,可以在一定程度上恢复其脱硫能力。

参考文献

[1] 王基铭.[J].石油炼制与化工,1999,30(5):1-4.

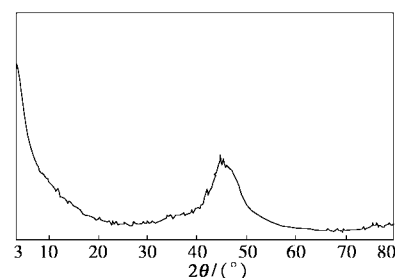


图 1 非晶态 Co-B 合金纳米颗粒的 XRD 图谱

表 1 一些物质的 XRD 卡片

物质	d/nm	I/I_0	h	k	l	文献
Co	0.2047	100	1	1	1	JCPDS 15-806
Co_4B	0.2050	100	0	2	2	JCPDS 39-1107
CoCl_2	0.5810	100	0	0	3	JCPDS 15-381
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5514	100	1	1	0	JCPDS 25-242
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.5636	100	1	0	1	JCPDS 29-466
KBH_4	0.3366	100	2	0	0	JCPDS 10-112
KCl	0.3146	100	2	0	0	JCPDS 41-1476

2.3 选区电子衍射和 TEM

Co-B 合金的选区电子衍射图如图 2 所示,图中的德拜环呈现出宽阔、弥散的环状,这证明了所制得产物的确是非晶态化合物,与 XRD 结果一致。

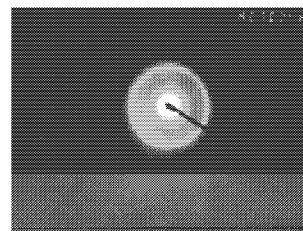


图 2 非晶态 Co-B 合金纳米颗粒的选区电子衍射图

新鲜的非晶态 Co-B 合金的形貌和颗粒大小由透射电子显微镜测定,TEM 图片如图 3 所示。从图中可以发现,非晶态 Co-B 合金微粒是由平均粒径为 15~25 nm 组成的纳米颗粒,其颗粒为球形,并且存在着一定的团聚现象。纳米粒子表面能高,倾向于团聚,以降低其表面能。

[2] 黄贻深.[J].中国科学院研究生院学报,2000,17(2):59-61.

[3] Onda A, Komatsu T, Yashima T. [J]. Phys Chem Chem Phys, 2000, 2(13):2999-3005.

[4] Imamura H, Wallace W E. [J]. J Phys Chem, 1980, 84(24):3145-3147.

[5] 周本濂.[J].材料研究学报,1997,11(6):576-586.

[6] Lu S H, Yang I C, Hai Mei, et al. [J]. Petroleum Science and Technology, 2000, 18(5-6):657-670. ■