

研究论文

金属间化合物 SbSn 的掺 Al 制备 及原油乳液脱硫

王 勇, 云 志

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 将 Sn 粉、Sb 粉和少量的 Al 粉混合, 通过球磨法制备出掺 Al 的金属间化合物 SbSn, 再采取碱洗溶脱的方式除 Al 以期增加 SbSn 合金的比表面积。采用 XRD、BET、DSC 等分析方法对其相结构、比表面积和熔点进行表征。当掺 Al 量为 5% 时, 比表面积扩大 7 倍多。结果表明: 比表面积扩大有利于脱硫率的增加。将比表面积 $6.43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 SbSn 负载于丝网上作介质, 在外置电场电压为 12.54 V, 表面活性剂用量为 0.19%, 反应时间为 18 h 后, W(20)/O(80) 乳液的脱硫率可达到 37.9%。脱硫的反应机理可解释为在电流的诱导作用下, SbSn 与硫化物产生电化学反应和脱 Al 后合金表面产生的空缺陷等活性点的物理吸附共同作用的结果。

关键词: 掺铝; 金属间化合物; 机械合金化; 乳化; 电场; 脱硫

中图分类号: TE 624.5⁺5

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 02-0467-05

Preparation of SbSn intermetallic compound with Al addition and desulfurization behavior for emulsion of crude oil

WANG Yong, YUN Zhi

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

Abstract: SbSn intermetallic compound with Al addition was prepared *via* ball milling, when Sb and Sn powders were mixed with a small amount of Al powder. By removing Al by alkali dissolution, the specific surface area of SbSn alloy was expected to enlarge. The bulk phase structure, specific surface area and melting point were determined by XRD, BET and DSC. Its specific surface area was enlarged more than 7 times when Al addition was 5%. The results showed that expansion of specific surface area was favorable for increasing desulfurization efficiency. When surfactant addition was 0.19%, reaction time was over 18 h, voltage was assigned at 12.54 V, desulfurization efficiency reached 37.9% for emulsion of W(20)/O(80) using specific surface area of SbSn $6.43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ supported on wire mesh as medium. The desulfurization mechanism was explained that there was electrochemical reaction between sulfide and SbSn surface under electric current induction, in combination with physical adsorption on active sitelike vacancy caused by removing Al on alloy surface.

Key words: aluminium addition; intermetallic compound; mechanical alloying; emulsion; electric field; desulfurization

引 言

我国绝大部分油田产出的为低硫型原油, 而胜利油田产出的原油含硫量则较高^[1]。如果能从采集源头减少原油中的硫含量, 则有利于降低其对环境所产生的不利影响^[2]。

在双金属非均相催化反应中, Bacaud 等^[3]通过穆斯堡尔谱观察到 Pt-Sn 金属间化合物的存在, 推测起催化作用的为 PtSn 合金。Lu 等^[4]研究发现金属间化合物 SbSn 在磁场下能和有机硫发生作用。虽然 SbSn 合金具有某些特殊性能, 但作为非多孔性的合金, 比表面积小。本文以球磨法制备金属间化合物 SbSn, 引入掺 Al 的做法以期扩大合金的比表面积。再将碱洗溶脱后的 SbSn 合金粉体负载于金属丝网上, 对原油乳液内嵌电场, 考察脱硫效果并推断脱硫机理。

1 实验部分

1.1 原料

锑粉 ($\geq 99.5\%$, 0.075 mm), 国药集团化学试剂有限公司; 锡粉 ($\geq 99.5\%$, 0.15 mm), 上海试四赫维化工有限公司; 铝粉 ($\geq 99.5\%$, 0.15 mm), 天津华真特种化学试剂厂; 原油, 扬子石化炼油厂; Span-80 (脱水山梨醇单油酸酯), 亲水亲油平衡 (HLB) 值为 4.3, 化学纯, 中国医药 (集团) 上海化学试剂有限公司。

1.2 金属间化合物 SbSn 的制备

参考 Sb 与 Sn 的合金相图^[5], 将质量配比为 49:51 的 Sn、Sb 混合粉体预先装入 250 ml 的不锈钢球磨罐内, 再掺入 1%~6% (质量分数, Sn 和 Sb 质量总和为基数) 的 Al 粉。罐内先抽出空气, 再注入 N_2 作保护气。磨球为淬火钢球, 球料质量比为 10:1, 转速 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 为防止粉末粒子黏附在磨球和罐壁上, 加入少量无水乙醇作过程控制剂^[6]。待产物与磨球分离后, 倒入 NaOH 碱液中浸泡, 搅拌直至无气体放出, 过滤、晾干, 经研磨过筛后测定其比表面积。

1.3 材料表征

1.3.1 X 射线衍射 (XRD) 分析 采用德国 Bruker 公司的 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪对试样进行物相分析。测定条件为: Cu 靶, K_α 辐射源, X 射线管的工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA, 扫描速度 $0.05^\circ/0.2 \text{ s}$ 。

1.3.2 比表面积测定 (BET 法) 采用 Bel Japa Inc 公司 BELSORP II 型比表面吸附孔隙仪测定, 在真空度 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 条件下, 样品于 100°C 下预处理 3 h。

1.3.3 示差扫描量热法 (DSC) 采用德国 Netzsch 公司的 STA499C 型示差扫描量热仪进行熔点测试。温度范围 $100 \sim 700^\circ\text{C}$, N_2 气氛、流量 $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 称取约 10 mg 样品置于铝坩埚内, 实施动态升温扫描, 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3.4 XPS (X 光电子能谱) 分析 采用 PHI 公司 PHI-550 型多功能电子能谱仪, 通能 50 eV, 光源 Al 靶, 工作电压 10 kV, 工作电流 30 mA, 取 C_{1s} 结合能 284.6 eV 作能标。

1.4 实验方法

考虑到原油的凝固点较高 ($6 \sim 8^\circ\text{C}$), 整个反应在可调变、控温的恒温水浴中进行。经交直流转换器输出的直流电压一端接在黏附 4 g SbSn 的铜丝网上, 作为负极; 另一端接在插入乳液中的铜棒上, 作为正极。由万用表测定接入电压。安培表测试电流是否处于通路。玻璃烧杯底部磁力搅拌, 以加强 150 ml 原油乳液与金属丝网的接触。接通电路前, 将少许盐加入乳状液中, 增大乳液的导电性。

1.5 乳状液配制

在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中, 向装有原油的烧杯中先加入 0.15%~0.2% (质量分数, 油水剂量和为基数) 的 Span-80, 以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度机械搅拌 30 min, 然后再逐滴加入去离子水, 边滴加边搅拌, 滴加完毕后再继续搅拌 60 min, 直至体系均匀, 取出静置在常温下无明显的分层出现。用胶头滴管取一滴滴入 0°C 的冰水浴中, 油滴团聚在水相中并长时间未分散, 即制成稳定的 W/O 型乳液^[7]。

2 结果与讨论

2.1 XRD 晶相分析

由于加入乙醇, Al 粉的加入量不能过大, 否则长时间球磨, 罐内热量集聚无法扩散, 容易造成开罐后 Al 粉触氧着火。同时 Al 粉的掺入隔离了 Sn 和 Sb 的直接接触, 所以需要延长球磨时间。机械合金化是依靠外力作用推动罐内磨球与粉体相互碰撞, 瞬时的高温又促使粉体之间发生了强制性反

应^[8]。图 1 为掺不同 Al 量产物的 XRD 谱图。随着球磨反应的开始, Sb、Sn 和 Al 三者的粉体进一步被挤压、破碎, 粒径不断减小。从产物的图谱可以看出, 图中均未明显出现 Al 与 Sb、Sn 三者形成的共晶特征峰, 仅出现 β -SbSn 合金的物相, 表明 Al 在此过程中仅以杂质的形式挤入 SbSn 的表层或体相中。当掺 Al 为 6% 时, 合金产物的谱峰中还存在少量 Sb 峰。

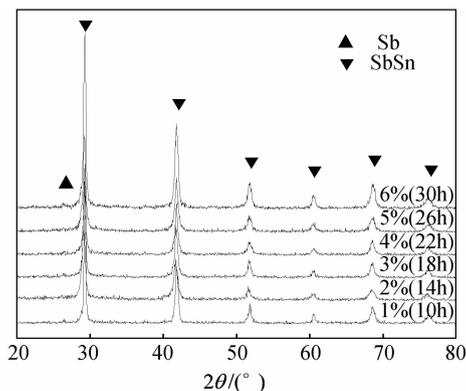


图 1 掺不同 Al 量球磨产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of product milled with Al addition

2.2 比表面积测定

从表 1 可以看出, 当掺 Al 后, 合金的比表面积逐渐增加。当 Al 的掺入量为 5% 时, 比表面积达到最大。但掺入量为 6% 时, 可能由于合金中挤入太多的 Al 晶粒, 在碱液中长时间浸泡反而破坏了 SbSn 的体相结构, 导致比表面积的下降。

表 1 掺 Al 量对 SbSn 合金比表面积的影响

Table 1 Effect of Al addition on specific surface area of SbSn alloy

Al addition/%	$\alpha_s(\text{BET})/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
0	0.86
1	1.73
2	2.29
3	4.46
4	6.23
5	6.43
6	5.88

2.3 DSC 分析

以碱洗溶脱的产物 (Al 5%) 做差热分析, 考察合金结构是否改变。从图 2 中可以看出, 235.84℃ 并未呈现出 Sn 的吸热峰, Sb 的熔点 (631℃)^[9] 和 Al 的熔点 (660℃) 的吸热峰也未出现, 425℃ 正是金属间化合物 β 相的熔点, 表明产

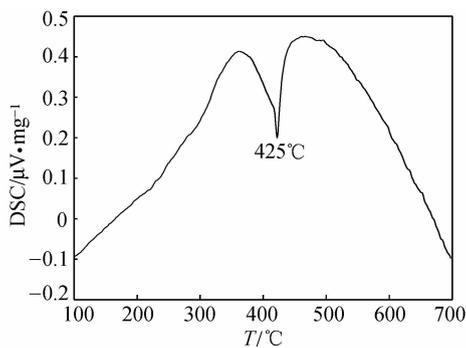


图 2 SbSn 合金的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of SbSn alloy

物中彻底脱除 Al, 且碱溶过程未造成晶形转变。

2.4 比表面积

刘晓等^[10]以汽油脱噻吩为模型时发现 SbSn 仅对 W/O 型乳液具有良好的脱硫效果, 对 O/W 型乳液脱硫效果远远不及。原油为鲁宁管输原油 (经脱水脱盐处理), 其硫含量 (ZWK-2001 型硫氯分析仪) 测定为 $9450 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本文从脱硫角度出发, 仅考察 W(20)/O(80) 型乳液脱硫效果。外界温度低, 原油易凝固, 黏度大, 搅拌无效果, 但实验温度过高会引起原油中轻质分子的逸出, 所以实验中水浴温度设定在 25℃。

考察比表面积的扩大对脱硫率的影响, 其实质为物理吸附过程。反应条件: 表面活性剂用量为 0.15%, 不引入电压, 反应时间为 6 h, 结果见图 3。

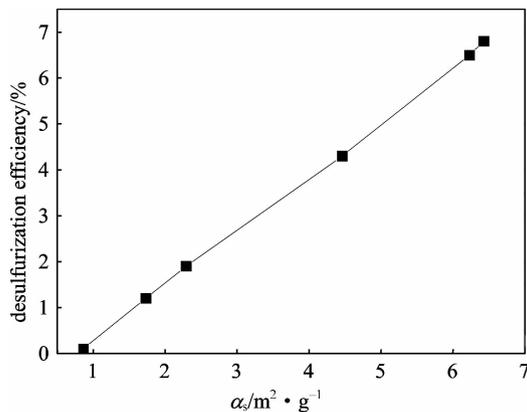


图 3 比表面积对脱硫率的影响

Fig. 3 Effect of specific surface area on desulfurization efficiency

随着比表面积的增大, 脱硫率有所增加。而且脱硫率与比表面积成正比关系。分析认为 SbSn 表层的 Al 长时间在碱液的浸泡下, 离开原先所占据

的晶格位,形成表面的空缺位可能成为吸附的活性点。掺 Al 量越多,碱溶后造成的表面空缺位面积越大。

2.5 表面活性剂用量

反应时间不变,引入电压 4.72 V,以掺 Al (5%) 碱洗溶脱后的 SbSn 为介质,考察表面活性剂用量对脱硫率的影响。

当引入电压后,脱硫率由 6.8% 增加到 22.8%,表明在合金表面除了物理吸附外,通入电场后还存在化学反应。表面活性剂可使油相中的有机硫化物的极性基团伸入水相中,在搅拌过程中,水相与合金不断碰撞,水的导电作用带动两相接触的硫化物与合金表面发生反应。从图 4 中可看出,当表面活性剂用量为 0.18%~0.20% 时,脱硫率基本不再变化,但同时也表明了表面活性剂用量对脱硫率的影响较小。

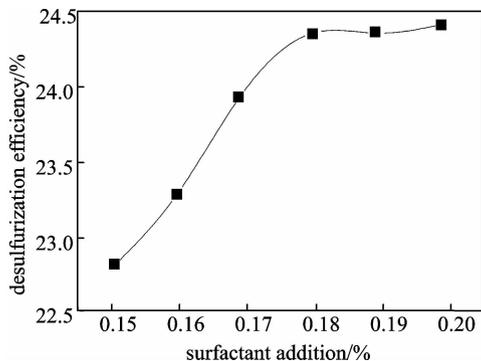


图 4 表面活性剂用量对脱硫率的影响

Fig. 4 Effect of surfactant addition on desulfurization

2.6 反应时间

反应时间的长短对脱硫率具有一定的影响。反应条件:电压保持不变,表面活性剂的用量为 0.19%,考察反应时间对脱硫率的影响,结果见图 5。

当电压较小的时候,在乳液中形成的电流较弱,SbSn 合金在电流场的诱导作用下,由表及里渐渐形成半导体载流。由于水相被全部包围在油相中,在搅拌子的转动作用下,水相在短时间内与 SbSn 表层的接触概率小。反应时间延长,相应增加水相与合金表面接触,两相界面的小分子硫化物在较弱的电流下就有可能产生电子云的密度变化,进而与合金表面发生反应,而大分子硫化物则相对比较稳定。

2.7 电压

电压是影响脱硫率的重要因素。原油本身几乎

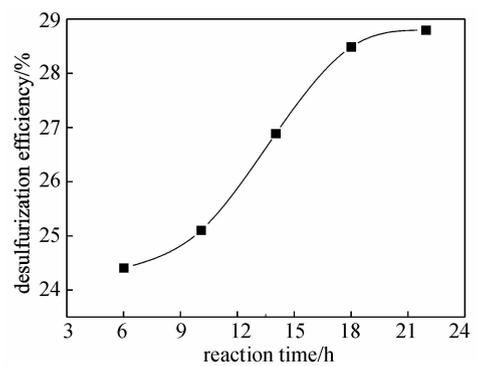


图 5 反应时间对脱硫率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on desulfurization efficiency

为绝缘体,没有导电能力,即使掺水形成乳状液,还需加入少量无机盐来增强导电能力。当电压为 4.72 V 时,仅有微弱的电流产生。但电压也不能过高,太大会引起浸于乳状液中的电极发热,导致电极周围液体中的轻质受热逸出。反应条件:反应时间定为 18 h,表面活性剂用量不变,调整电极之间的电压,考察 4 种不同的电压对脱硫率的影响,结果见表 2。

表 2 不同电压下的脱硫率

Table 2 Desulfurization efficiency at different voltage

Voltage/V	Desulfurization efficiency/%
4.72	28.8
5.48	30.6
6.84	31.8
9.62	34.3
12.54	37.9

当电压增加后,脱硫率提高。从图 6 和图 7 的 XPS 图来看,金属间化合物 SbSn 在反应前以 0 价态的 Sb 和 0 价态的 Sn 结合在一起^[11-12],但通电情况下,Sb 转移电子给 Sn,形成缺电子的 P 极,Sb 的结合能向高位偏移。而 Sn 由于富集电子,结合能向低位偏移,形成 N 极,在合金体内形成载电子流。当溶液中有电流通过的情况下,部分大分子硫化物产生极化可能,更多的负极性的硫基官能团在电流的诱导作用下与 SbSn 合金表面发生电化学反应。

3 结 论

(1) 掺 Al 球磨再碱洗溶脱,金属间化合物 SbSn 的比表面积有所扩大。

(2) 比表面积的扩大有利于增加合金表面对硫

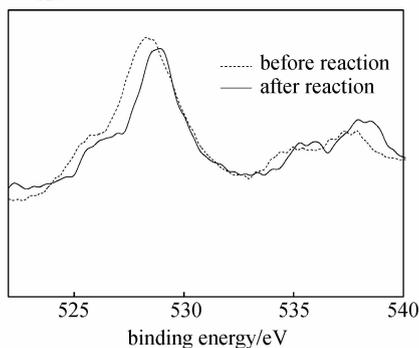


图6 Sb3d 的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of Sb3d

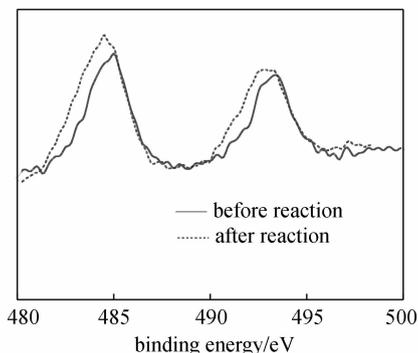


图7 Sn3d 的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of Sn3d

化物的物理吸附。以掺 Al 5% 再碱洗溶脱所制备的 SbSn 为介质, 脱硫率达到 6.8%, 再通入电场, 反应时间延长至 18 h, 电压增加到 12.54 V, 对 W(20)/O(80) 的乳液来说, 脱硫率达到 37.9%。

(3) 掺铝量的加大, 碱溶脱后 SbSn 表面空位随之增多, 从而提供了更多的吸附中心, 加之通入电场, 合金表面形成 P-N 载电子流, 与更多的硫化物产生电化学反应, 共同促进乳液脱硫。

References

- [1] Zhang Deyi (张德义). Process Technology of Petroleum with Sulfur (含硫原油加工技术). Beijing: China Petrochemical Press, 2003
- [2] Liao Jiaqi (廖家祺), Wang Gengxin (王更新). Problems in processing middle-east crude and countermeasures. *Petroleum Refinery Engineering* (炼油设计), 2000, **30** (1): 1-5
- [3] Bacaud R, Bussière P, Figueras F. Mössbauer spectra investigation of the role of tin in platinum-tin reforming catalysts. *J. Catal.*, 1981, **69** (2): 399-409
- [4] Lu Steve H, Yang Iris C, Mei Hai, et al. Sulfur filter by intermetallic media. *Petroleum Science and Technology*, 2000, **18** (5/6): 657-670
- [5] Nagasaki S, Hirabayashi M. Binary Alloy Phase-diagrams (二元合金状态图集). Liu Ansheng (刘安生), trans. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 265
- [6] Fan Runhua (范润华), Chen Yun (陈云), Zhang Jingde (张景德), Yin Yansheng (尹衍升). Synthesis of iron aluminides powder by ball milling and corresponding room temperature solid reaction. *Journal of Functional Materials* (功能材料), 2004, **35**(4): 442-444
- [7] Xia Lixin (夏立新), Cao Guoying (曹国英), Lu Shiwei (陆世维). Influence of inorganic salts on demulsification of emulsions. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 2003, **19** (4): 94-97
- [8] Chen Xueding (陈学定), Hao Lei (郝雷), Wang Xiaojun (王晓军), Hu Yong (胡勇), Wang Xiaoli (王晓丽). Co-Zr amorphous soft magnetic alloy preparation by mechanical alloying. *Nonferrous Metal* (有色金属), 2005, **57** (1): 19-22
- [9] Guo Ning (郭宁), Yun Zhi (云志), Shi Meiren (史美仁). Structure and desulfurization performance of SnSb intermetallic compound. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (9): 2214-2217
- [10] Liu Xiao (刘晓), Cao Jingjing (曹晶晶), Yun Zhi (云志). Preparation and desulfurization property of SbSn intermetallic compound. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2005, **25** (7): 40-43
- [11] Onda A, Komatsu T, Yashima T. Characterization and catalytic properties of Ni-Sn intermetallic compounds in acetylene hydrogenation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**: 2999-3005
- [12] Moulder G E, Stickle W F, Sobol P E, Bomben K D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2nd ed. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992: 119-121