

石油焦预氧化及多孔碳的制备

郭 宁^{1,2}, 李学佼², 侯影飞², 李春虎¹

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东青岛 266100; 2. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东青岛 266580)

摘要:以石油焦和含油污泥为原料,在活化剂的作用下共同热解制备多孔活性炭材料。将得到的多孔碳进行碘吸附值、苯吸附值、BET 等测定,确定多孔碳的比表面积及孔结构。研究硝酸预处理石油焦对多孔碳性能的影响以及微波功率和微波辐照时间对多孔碳的影响。结果表明:经硝酸氧化处理所得的活性炭吸附性能明显提高;微波功率越高对物料的活化作用越好,经微波活化的活性炭吸附性能越好;在微波功率 800 W 条件下,比表面积最大为 1 396.91 m²/g;微波加热时间约 30 min 可获得明显的催化效果。

关键词:石油焦; 预氧化; 含油污泥; 共热解

中图分类号:O 613.7

文献标志码:A

引用格式:郭宁, 李学佼, 侯影飞, 等. 石油焦预氧化及多孔碳的制备[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2016, 40(2): 169-173.

GUO Ning, LI Xuejiao, HOU Yingfei, et al. Peroxidation of petroleum coke and preparation of porous carbon[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016, 40(2): 169-173.

Peroxidation of petroleum coke and preparation of porous carbon

GUO Ning^{1,2}, LI Xuejiao², HOU Yingfei², LI Chunhu¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering in Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The petroleum coke and oily sludge were used as precursors to prepare porous activated carbon (AC) with activator through pyrolysis. Iodine adsorption value, benzene adsorption value and Brunauer-Emmett-Teller (BET) test were conducted to determine the structural characteristics of the AC samples. And the influence of pretreated petroleum coke by Nitric acid and the microwave power, as well microwave irradiation time on the porous carbon of, were investigated. It is found that the adsorption performance of the activated carbon after nitric acid oxidation treatment is improved significantly. The higher microwave power favors the adsorptive property. The BET specific surface reaches 1 396.91 m²/g at the microwave power of 800 W. A significant catalytic effect can be obtained after microwave heating time of around 30 min.

Keywords: petroleum coke; pre-oxidation; oil sludge; co-pyrolysis

含油污泥(OS)由油、水和泥组成,为固态或半液态,是一种有毒、易燃的工业废弃物^[1-2],应加以利用^[3-5]。石油焦(PC)是石油炼制过程中的重要副产品,常用作燃料、活性炭和生产电极^[6-10]。石油焦微波热解制备活性炭具有成本较低,产率较高的特点^[12-14],笔者研究一种利用石油焦与含油污泥共同热处理生产活性炭的新方法。

1 原料与方法

1.1 原料

石油焦产自山东京博石化有限公司,粉碎至粒径低于 96 μm 备用;含油污泥取自孤岛采油厂;活化剂为氢氧化钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氧化剂为硝酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

收稿日期:2015-09-03

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2011EL03, ZR2012BL15);山东京博控股股份有限公司项目(12370502000031)

作者简介:郭宁(1979-),女,高级工程师,博士研究生,研究方向为重质油加工和新型炭材料。E-mail:guoningh@sina.com。

通讯作者:侯影飞(1977-),男,副教授,博士,研究方向为石油与天然气加工、膜分离和油田化学品等。E-mail:huyf@upc.edu.cn。

针对取自胜利油田孤岛采油厂的 2 种含油污泥进行工业分析和元素分析,结果见表 1、2。

表 1 石油焦和含油污泥的工业分析

Table 1 Industrial analysis of petroleum coke and oil sludge				
样品名称	灰分 (A)/%	挥发分 (V)/%	水分 (M)/%	固定碳 (F)/%
石油焦	0.32	15.36	0.48	83.80
含油污泥	72.81	7.21	18.75	1.23

表 2 样品的基本元素分析

Table 2 Basic elemental analysis of petroleum coke and oil sludge					
样品名称	H/%	C/%	N/%	S/%	O/%
石油焦	3.57	88.61	2.20	2.65	2.79
含油污泥	4.00	27.27	0.54	0.84	—

1.2 活性炭的制备

将石油焦用不同浓度的硝酸在 50 ℃ 下浸泡搅拌 120 min,放入烘箱干燥;然后以含油污泥:石油焦:KOH=1:4:10 混合均匀,放入微波管式加热炉以不同功率进行加热活化。实验流程见图 1。

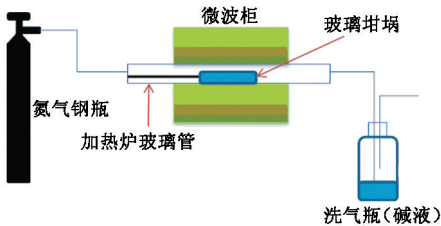


图 1 实验设备流程

Fig. 1 Flow chart of experimental equipment

1.3 活性炭的表征方法

对活性炭采用多种手段进行性能表征,其中,用 TG-DTG 分析石油焦的热解反应;碘吸附值可以表明 1.0 nm 孔径微孔的发达程度;苯吸附值可表明中孔的发达程度;BET 表征活性炭的比表面积和孔分布;SEM 表征活性炭的表面形态;FTIR 对比反应前后官能团变化。

2 结果分析

2.1 热重-差热

图 2 所示为石油焦在氮气气氛下的 TG 及 DTG 曲线。石油焦起始阶段就开始有失重,这是由于原料中水分的损失造成的,随后石油焦开始发生热解反应,有热解气体产生,温度超过 170 ℃,开始释放出二氧化碳、一氧化碳等,在 270 ℃ 分解产生焦油、甲醇以及其他可能占据孔道的物质。在 300 ~ 900 ℃,石油焦随着温度的升高有较大的质量损失,但失重趋势并不呈线性,其中在 500 ~ 600 ℃ 失重速率最

大,主要是由于石油焦的挥发分的分解,大多数的非碳元素(如氧和氢)以挥发性气体的形式释放,直至 800 ~ 1 000 ℃ 高温阶段仍有质量损失,但失重速率放缓,宽的失重温度范围说明石油焦中含有热稳定性不同的结构,但为了获得较大的表面积,较高的活化温度是必要的。

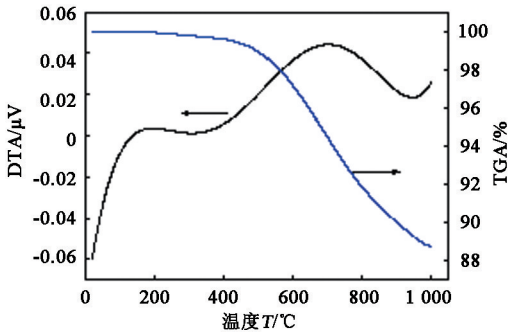


图 2 石油焦的 TG-DTG 谱图

Fig. 2 TG-DTG spectrum of petroleum coke

2.2 活性炭性能影响因素

2.2.1 硝酸浓度

分别用浓度为 0.5、1.0、2.0 和 3.0 mol/L 的硝酸对石油焦进行氧化处理,与含油污泥和 KOH 混合后,在微波功率为 900 W 的管式微波炉中活化 60 min,得到的活性炭碘吸附值和苯吸附值见表 3。

表 3 不同浓度硝酸氧化的石油焦-油泥基活性炭吸附结果

Table 3 Adsorption results of AC with petroleum coke and oily sludge oxidized by different concentration of HNO₃

硝酸浓度/ (mol · L ⁻¹)	碘吸附值/ (mg · g ⁻¹)	苯吸附值/ (mg · g ⁻¹)
0.5	1 053.78	386.87
1.0	1 104.20	270.00
2.0	805.02	153.25
3.0	852.08	160.88
未经氧化的活性炭	613.12	102.42

由表 3 看出,浓硝酸作为强氧化剂,对石油焦-油泥裂解活性炭的质量有着非常明显的影响。随着浓硝酸浓度的增加,所制得的活性炭的吸附能力反而下降,即碘吸附值以及苯吸附值都呈现下降的趋势。当硝酸的浓度为 1.0 mol/L 时,活性炭的性能最好,碘吸附值为 1 104.21 mg/g,苯吸附值为 270 mg/g。

硝酸预氧化石油焦对活性炭孔结构的影响如表 4 所示。由表 4 可知,活性炭的比表面积随硝酸浓度的增加先增大后减小,总孔容随硝酸浓度的增加而增加。氧化石油焦-油泥基活性炭在氧化剂硝酸的摩尔浓度为 1.0 mol/L 时,比表面积达到最大值,达到 2 097 m²/g,平均孔径最小,为 1.95 nm;微孔率

最大,为 91.98%。微孔率高的活性炭比表面积比较大,这与 BET 测试结果相一致。与未经处理的石油焦所得的活性炭相比,经硝酸氧化处理所得的活性炭吸附性能明显提高。

表 4 不同浓度硝酸氧化石油焦对活性炭孔结构的影响

Table 4 Effect of AC with petroleum coke oxidized by different concentration of HNO₃ on pore structure

硝酸浓度/ (mol · L ⁻¹)	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔 径/nm	微孔 率/%
0.5	1 201.40	0.587	1.96	90.07
1.0	2 097.94	0.876	1.95	91.98
2.0	1 490.24	0.896	2.41	91.06
3.0	1 798.36	1.035	1.97	82.71

图 3 为不同浓度 HNO₃ 预氧化石油焦-油泥基活性炭的吸附等温线。可以看出,曲线都为 I 型等温线,所得到的多孔碳材料都为微孔型材料。硝酸浓度为 1.0 mol/L 时,饱和吸附量与硝酸浓度为 0.5 mol/L 时的饱和吸附量相当,但比表面积却高出许多。据文献[15]报道,浓硝酸作为一种氧化剂,虽然对石油

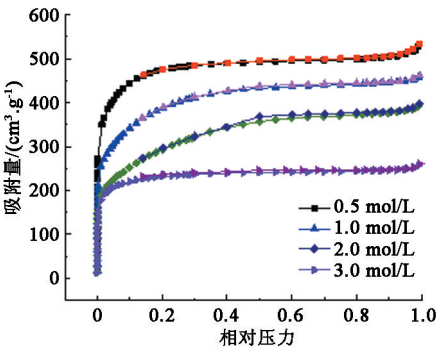


图 3 不同浓度 HNO₃ 预氧化石油焦-油泥基活性炭的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherms of AC with petroleum coke and oily sludge preoxidized by different concentration of HNO₃

焦-油泥裂解制取活性炭具有一定的促进作用,但由于浓硝酸的强氧化性以及腐蚀性,很有可能破坏石油焦的表面结构,从而使关键组分失效,严重影响生成的活性炭的质量。在用浓硝酸处理石油焦时,如果过量使用,不仅会造成浪费,而且会取得相反的效果,这解释了硝酸浓度为 2.0、3.0 mol/L 时,活性炭的比表面积反而比 1.0 mol/L 的比表面积小的原因。

图 4 为经 HNO₃ 预氧化处理的石油焦的红外谱图。可以看出,0.5 mol/L HNO₃ 预处理的石油焦与石油焦原料的红外谱图差别很小,石油焦基本未发生任何变化,而经 1.0 mol/L HNO₃ 预处理的石油焦与石油焦原料差别很大,主要表现在:石油焦原样在 2850 ~ 3 080 cm⁻¹ 处出现的峰为烷基或不饱和烃类的伸缩振动峰,经 1.0 mol/L HNO₃ 预处理后,此峰变化不大,经 2.0 和 3.0 mol/L HNO₃ 预处理后,此峰基本消失,说明经硝酸氧化处理后,碳骨架上的链烃断裂与硝酸发生反应;相应的在 1 700 ~ 1 750 cm⁻¹ 的醛、酮、酯和羧基的羰基(—C=O)吸收峰,除了 0.5 mol/L HNO₃ 预处理的样品,经硝酸氧化的石油焦明显增强。—CH、—CH₂、—CH₃ 基本消失,含氧官能团的增加为石油焦活化增加了“活性位”,使得石油焦更易活化形成孔隙结构。

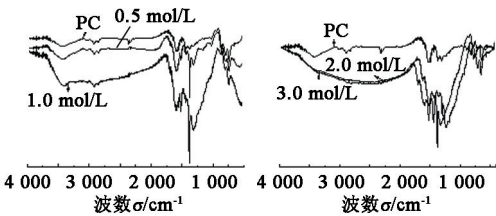
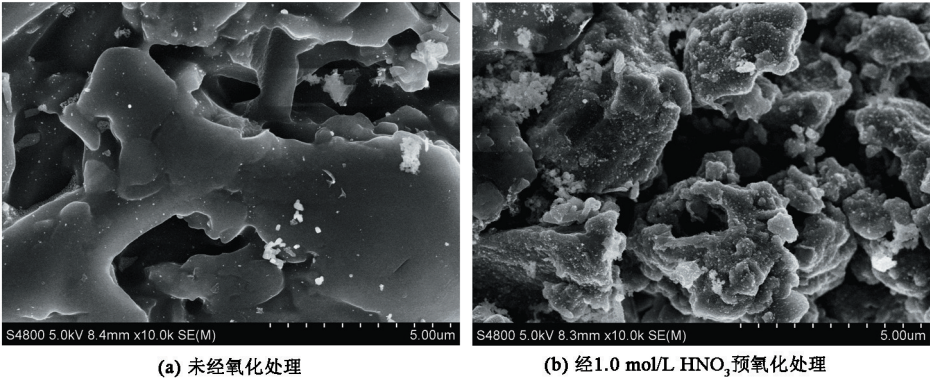


图 4 经 HNO₃ 预氧化的石油焦红外谱图

Fig.4 FTIR spectroscopy of PC and PC preoxidized by HNO₃

由图 5 的 SEM 图可以看出,经氧化处理的原料



(a) 未经氧化处理 (b) 经1.0 mol/L HNO₃预氧化处理

图 5 不同条件下样品的 SEM 图

Fig.5 SEM images of samples produced at different conditions

产出的活性炭形成了明显的孔结构,有利于吸附质通过进入内部,在中孔和微孔上进行吸附。一部分的孔壁已经坍塌,造成了孔结构的破坏,是由于横向活化过程造成的过度活化。

2.2.2 微波功率

微波加热的热效应能够诱导反应高效、迅速地发生,使加热时间短且节约能源。微波功率是微波活化的重要影响条件,微波功率直接关系到物料的升温速率和活化温度,实验表明,功率越高对物料的活化作用越好,经微波活化的活性炭吸附性能越好。实验改变微波功率,在不同功率下辐照 60 min,含油污泥与石油焦和活化剂(KOH)的比值为 1 : 4 : 10,即总的剂料比为 2 : 1。表 5 为不同功率下活性炭的碘吸附值和苯吸附值。

图 6 为不同功率和微波加热时间下活性炭的吸

附等温线。由图 6(a)看出,在 3 个功率下得到的活性炭等温线都为 I 型等温线,说明该活性炭为微孔型材料。表 6 为不同微波功率对活性炭孔结构的影响,可以得出在较高功率活化下,活性炭的孔结构相似。微孔率较高,达到 88%;比表面积达到 1 300 ~ 1 400 m²/g。

表 5 不同微波功率下活性炭的吸附结果
Table 5 Adsorption results of AC processed by different microwave power

微波功率/W	碘吸附值/(mg · g ⁻¹)	苯吸附值/(mg · g ⁻¹)
400	792.37	370.40
500	917.61	402.43
600	1 065.74	384.51
700	1 394.57	426.47
800	1 506.82	473.26
900	1 466.68	453.35

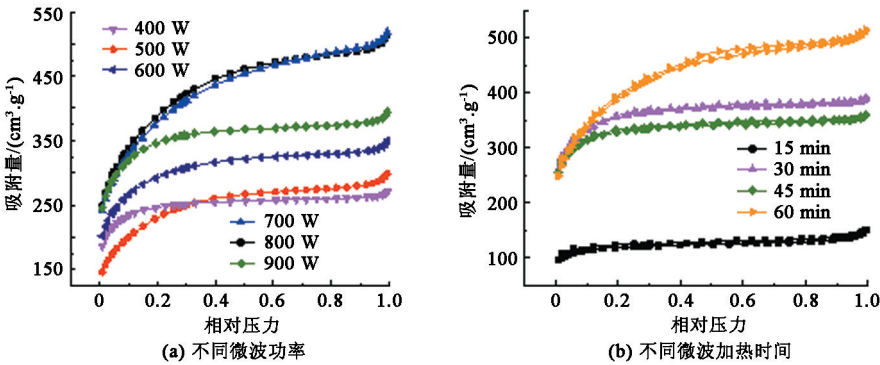


图 6 活性炭的吸附等温线

Fig.6 Adsorption isotherms of AC

表 6 不同微波功率对活性炭孔结构的影响

Table 6 Effect on pore structure of AC processed by different microwave power

微波功率/W	比表面积/(m ² · g ⁻¹)	总孔容/(cm ³ · g ⁻¹)	平均孔径/nm	微孔率/%
400	831.73	0.414	1.79	87.01
500	927.97	0.601	1.87	87.43
600	1 064.69	0.533	2.00	86.61
700	1 285.05	0.786	2.25	88.08
800	1 396.91	0.755	2.19	88.20
900	1 360.81	0.792	2.33	84.70

2.2.3 微波辐照时间

以 KOH 作活化剂,在 700 W 的微波功率条件下,实验改变微波加热时间,含油污泥与石油焦和活化剂(KOH)混合的比值为 1 : 4 : 10,即总的剂料比为 2 : 1 进行实验。由图 6(b)看出,当微波加热时间增长,活性炭的饱和吸附量随之增多;当微波加热时间低于 30 min 时,饱和吸附量小于 300 cm³/g。相对分压在 0.19 左右即可饱和,说明其比表面积较低,吸附能力较弱。

表 7 为不同微波加热时间对活性炭孔结构的影响。可以看出,微波加热时间的越长,所得到的多孔碳比表面积相应增加,在 15 ~ 30 min 时比表面积增大明显,增加量在 800 cm²/g;在 30 ~ 60 min 时多孔碳的比表面积增加幅度明显减小,只增加了约 150 cm²/g。表明微波加热时间在 30 min 时达到的催化效果最明显,在 30 ~ 60 min 时活性炭比表面积增大带来的效益远小于微波加热所消耗的能源资源,所以选择微波炉进行热解裂化时,将时间控制在 30 min 即可。

表 7 不同微波加热时间对活性炭孔结构的影响

Table 7 Effect on pore structure of AC processed by different microwave radiation time

微波加热时间/min	比表面积/(m ² · g ⁻¹)	总孔容/(cm ³ · g ⁻¹)	平均孔径/nm	微孔率/%
15	452.72	0.226	2.25	80.15
30	1 234.87	0.551	1.82	88.08
45	1 317.34	0.599	1.99	94.11
60	1 396.91	0.786	1.78	94.90

3 结 论

(1)石油焦经硝酸预氧化后,表面结构发生改变,含氧官能团明显增加,与含油污泥共热裂解制得的活性炭性能最好。当硝酸浓度为 1.0 mol/L 时,比表面积达到 2 097 m²/g,平均孔径最小,为 1.95 nm;微孔率最大,为 91.98%。

(2)微波功率直接关系到物料的升温速率和活化温度,功率越高对物料的活化作用越好,经微波活化的活性炭吸附性能越好。固定微波加热时间,在微波功率 800 W 条件下,比表面积最大,为 1 396.91 m²/g,此时微孔率为 88.20%,总孔容为 0.792 m³/g。延长微波加热时间得到的多孔碳比表面积相应增大。微波加热时间在 30 min 时达到的催化效果最明显,此时多孔碳比表面积是 1 234.87 m²/g。在 30~60 min 时活性炭比表面积增大带来的效益远小于微波加热所消耗的能源资源。

参考文献:

- [1] 匡少平,吴信荣.含油污泥的无害化处理与资源化利用[M].北京:化学工业出版社,2009.
- [2] 陈忠喜,魏利.油田含油污泥处理技术及工艺应用研究[M].北京:科学出版社,2012.
- [3] 王万福,何银花,刘颖.含油污泥的热解处理与利用[J].油气田环境保护,2006,16(2):15-18.
WANG Wanfu, HE Yinhua, LIU Ying. Study on the pyrolysis and utilization method of oily sludge [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2006,16(2): 15-18.
- [4] 方琳,赵绪新,田禹,等.微波循环热解对污泥固态产物特性的影响研究[J].环境科学与管理,2009,34(8):22-24.
FANG Lin, ZHAO Xuxin, TIAN Yu, et al. Study on influence of recycling microwave pyrolysis on characteristics of solid production from pyrolytic sewage sludge [J]. Environmental Science and Management, 2009,34(8):22-24.
- [5] 赵海培,侯影飞.热解含油污泥制备吸附剂及热解过程的优化[J].环境工程学报,2012,6(2):627-632.
ZHAO Haipei, HOU Yingfei. Process optimization of preparation adsorbent material and pyrolysis for oily sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Engineer-

- ing, 2012, 6(2):627-632.
- [6] LU C L, XU S P, GAN Y X, et al. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH[J]. Carbon, 2005,43(11):2295-2301.
- [7] TENG H S, WANG S C. Influence of oxidation on the preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with KOH activation[J]. Ind Eng Res, 2000,39(3):673-678.
- [8] CARVALHO A P, CARDOSO B, PIRES J, et al. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH[J]. Carbon, 2003,41(2):2873-2884.
- [9] YUAN M, KIM Y, JIA C Q. Feasibility of recycling KOH in chemical activation of oil-sands petroleum coke [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2012,90(6):1472-1478.
- [10] XIAO Ronglin, XU Shaoping, LI Qingxue, et al. The effects of hydrogen on KOH activation of petroleum coke [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012,96(3):120-125.
- [11] 王家万,王亚夫.微波加热原理及应用[J].吉林师范大学学报(自然科学版),2012(4):142-144.
WANG Jiawan, WANG Yafu. Principle of microwave heating and its application [J]. Jilin Normal University Journal (Natural Science Edition), 2012(4):142-144.
- [12] MENENDEZ J A, ARENILLAS A, FIDALGO B, et al. Microwave heating processes involving carbon materials [J]. Fuel Processing Technology, 2010,91(1):1-8.
- [13] SEKARAN C, TANMAY B, RAMANATHAN S. Microwave heating characteristics of graphite based powder mixtures [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2013(48):22-27.
- [14] 张保申,刘啓鑫,周志杰,等.微波活化对石油焦气化特性的影响[J].石油学报(石油加工),2011,27(4):555-560.
ZHANG Baoshen, LIU Minxin, ZHOU Zhijie, et al. Effect of microwave activation on the characteristics of petroleum coke gasification [J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2011,27(4):555-560.
- [15] PARK S J, SHIN J S, SHIM J W, et al. Effect of acidic treatment on metal adsorptions of pitch-based activated carbon fibers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004,275(1):342-344.

(编辑 刘为清)