

预氧化对石油焦物理活化的作用

张文峰* 曹高萍 丁玉珍 杨裕生

(防化研究院, 北京 100083)

关键词: 石油焦; 物理活化; 预氧化; 活性炭

中图分类号: O647; TQ 424.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0698-05

Effect of Pretreatment Process on Physical Activation Performance of Petroleum Coke

ZHANG Wen-Feng* CAO Gao-Ping DING Yu-Zhen YANG Yu-Sheng

(Research Institute of Chemical Defence, Beijing, 100083)

Abstract: Activated carbon was prepared from pretreated petroleum coke by the vapor activation. The effect of pretreatment process on activation performance of coke was studied by low temperature N_2 adsorption-desorption and XRD. The results show that when the temperature is increased, coke loses volatiles with obvious volume contraction, resulting in decline in coke activation performance, the activated carbon obtained from carbonization coke after treatment at 650 °C is with a higher degree of graphitization, while pores below 1.5nm are disappeared. The oxidation pretreatment would modify the micro-structure of the coke and make the graphitization degree of coke decline. The activation performance of coke is improved greatly by air-oxidation pretreatment due to the formation of a mass of pore in coke with specific surface area about $146 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and the surface area of activated carbon is considerably increased. The specific surface area of the activated carbon from air-oxidated coke reached $499 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Nitric acid pretreatment also had effect on improving activating performance of the petroleum coke.

Key words: petroleum coke; physical activation; oxidation pretreatment; activated carbon

活性炭具有高度发达的孔隙结构和特殊的表面特性,是一种优良吸附剂,广泛应用于环境保护、化学工业、石油化工、食品加工、湿法冶金、药物精制、电子、军事化学防护等各个领域。目前制备活性炭的原料主要为煤、果壳、木材等。煤储量丰富,是制备活性炭的主要原料,但煤类灰份大,不易获得高强度、高吸附性能的优质活性炭,重复使用性能较差;果壳类活性炭的强度较高,重复使用性能好,其生产受原料来源的制约,成本较高;木材类活性炭的生产也深受原料来源的限制。石油焦作为石油化工产品,资源

丰富,价格低廉,而且灰份少,含碳量高,应是制备活性炭的优良原料,国内外对以石油焦为原料制备活性炭进行了大量研究。但一般的物理活化法^[1-3]将石油焦直接升温至 800~900 °C 进行活化,由于石油焦初始孔隙少且石墨化倾向大,难以获得性能良好的活性炭,研究主要集中在成本高且易造成污染的化学活化法^[4-9]。因此,探寻提高石油焦活化性能的新方法有着重要意义。

邢伟等^[9]将石油焦在 160 °C 下预氧化后采用 KOH 活化制备超级活性炭,认为预氧化能够改变石

收稿日期:2006-10-23。收修改稿日期:2006-12-18。

国家自然科学基金(No.20633040)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zwfen@sohu.com

第一作者:张文峰,男,30岁,助理研究员;研究方向:炭材料及其储能应用研究。

油焦活化反应的进程。本文提出石油焦先经预氧化处理造成大量孔隙再经水蒸气活化制备活性炭的工艺,并通过不同温度下石油焦的热处理及水蒸气活化实验,研究了石油焦的活化特点,比较了不同的预氧化方法对改变石油焦微结构的影响,探索预处理工艺对改善石油焦活化性能的作用。预先处理造孔的思路若用于石油焦的化学活化,有望降低碱活化剂的用量,从而降低成本、减轻污染,这是后续将要进行的工作。

1 实验部分

1.1 活性炭样品的制备

石油焦为锦西化工厂的延迟焦,破碎筛分后取60~100目(250~149 μm)备用。先将石油焦分别在100 $^{\circ}\text{C}$ 下30%的硝酸中或400 $^{\circ}\text{C}$ 下的空气氛中进行40 min预氧化处理(硝酸处理过的石油焦水洗至中性),然后将未预氧化处理、硝酸预氧化和空气预氧化的原料分别置于管式电阻炉中,在氮气气氛下以10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至活化温度,再通入过热水蒸气进行活化,得到活性炭样品。

1.2 X-射线衍射分析(XRD)

使用仪器为日本理学D/max-rA型X-ray衍射仪,采用Cu靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),靶压40 kV,靶流100 mA,石墨弯晶单色器滤波。

1.3 比表面积与孔结构参数测定

采用美国Micromeritics公司生产的ASAP2000-ASAP2000M组合型物理自动吸附仪,在液氮温度(77 K)下测定 N_2 吸附等温线,计算活性炭的BET比表面积和孔结构参数。

1.4 失重与相对收缩率的测定

将大块石油焦用砂纸打磨成 $1.5\times1.5\times1.5\ \text{cm}^3$ 的正方体,在氮气气氛下以15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 加热至预定温度(125~925 $^{\circ}\text{C}$ 之间,取点间隔50 $^{\circ}\text{C}$),恒温0.5 h,然后冷却至室温,称重并测量外形尺寸的变化。

2 结果与讨论

2.1 未处理石油焦的活化性能

表1为石油焦不同条件下活化样品的性能,AC2与AC3分别为在825 $^{\circ}\text{C}$ 和850 $^{\circ}\text{C}$ 下活化60 min的样品,ANP与ACC分别为400 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温40 min和650 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温60 min,再经850 $^{\circ}\text{C}$ 活化60 min的样品。可以看出,提高活化温度,可以增加活性炭的比表面积,总孔容与平均孔径均有所增加,但收率降低。图1给出了根据密度函数法(DFT)计算出的样品孔径分布图,AC2与AC3的孔径分布基本相似,小于2 nm的微孔部分在0.65 nm和1.1 nm处呈现2个尖峰,大于2 nm的中孔主要集中在3~6 nm,AC2的微孔比AC3丰富,而中孔却比AC3少很多。这可能是由于活化温度提高后,使炭基体与水蒸气的反应活性增加,反应造孔能力提高,孔隙增多,比表面积增加;同时生成的微孔也更容易被径向扩展,使孔径变大,另一方面,温度的升高将使孔隙有所收缩,可能也是导致微孔减少的原因。

石油焦经400 $^{\circ}\text{C}$ 下氮气保护热处理后活化的ANP性能与AC3相比较变化很小,而经过650 $^{\circ}\text{C}$ 处理后活化的ACC,收率比AC3高,而比表面积与孔容大幅减小;孔隙主要分布在1.8~5 nm,微孔很少,小于1.5 nm的孔基本消失,平均孔径变大。图2为样品AC3与ACC的XRD图,与(002)晶面对应的 $2\theta_{002}$ 衍射峰位由AC3的25.4 $^{\circ}$ 偏移至ACC的25.6 $^{\circ}$,根据布拉格方程 $n\lambda=2d\sin\theta$,可知ACC的层间距 d_{002} 减小,同时 $2\theta_{002}$ 衍射峰明显增强,说明此活性炭的石墨化程度有所提高。

渣油延迟焦化的温度一般为500 $^{\circ}\text{C}$,分子量较高的化合物(如多环芳烃和稠环芳烃)或不能热解或未来得及热解而残留在石油焦中。试验了块状石油焦失重及相对收缩率受温度的影响,由图3可以看

表1 石油焦不同条件下活化样品的性能

Table 1 Performance of activated cabon samples from petroleum coke under different conditions

Sample	Activation temperature / $^{\circ}\text{C}$	Yield / %	BET surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Total pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm
ACC	850	70	101	0.181	7.2
AC2	825	70	148	0.172	4.6
AC3	850	57	176	0.241	5.4
ANP	850	58.8	173	0.239	5.3
ACA	850	49.8	435	0.319	2.9
ACO	850	30	499	0.35	2.8

出,温度高于 450 ℃后,随着挥发份的热解释出,石油焦开始明显失重,同时发生体积收缩,500~800 ℃之间收缩尤为明显;800 ℃以后石油焦失重速度变缓,宏观上基本不再收缩。

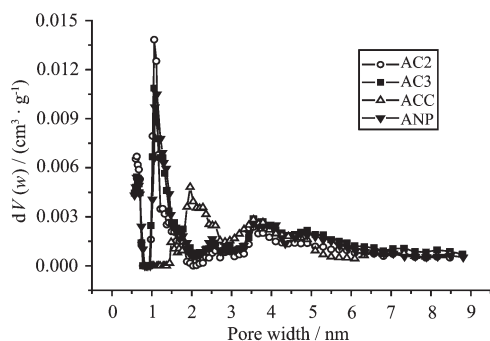


图 1 未处理石油焦活化样品 DFT 孔径分布

Fig.1 DFT Differential pore volume distribution of samples from raw petroleum

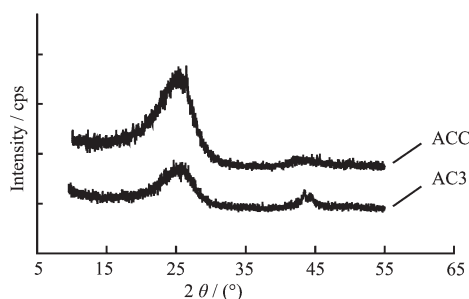


图 2 未处理石油焦活化样品 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples from raw petroleum coke

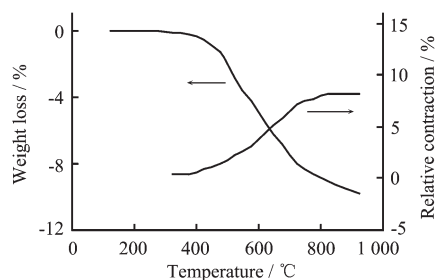


图 3 温度对石油焦失重及相对收缩的影响

Fig.3 Effect of temperature on lost rate and contraction rate of petroleum coke

综上所述,石油焦经恒温热处理对活化结果的影响,与热失重及体积收缩实验结果相互佐证说明,石油焦直接活化在升温至活化温度前的 500~800 ℃间,同时发生挥发份热解,层间距 d_{002} 减小,石墨化程度提高,孔隙收缩而变小或消失,是石油焦直接活化中不利于水蒸气进行活化造孔、扩孔,难以达到较好结果的原因。

2.2 预氧化对石油焦结构的影响

表 2 给出了预处理石油焦的性能参数,NP 为 400 ℃下 N_2 气氛热处理 40 min 的石油焦,AP 为硝酸氧化的石油焦,OP 为空气氧化的石油焦。可以看出,在惰性气氛下进行热处理,石油焦的孔隙很少,这反映了石油焦的原始孔结构状况。经硝酸氧化后石油焦增重 30%,但比表面积很低,孔容也极小,且以大孔为主,这是因为硝酸氧化反应过程中,在石油焦上引入了硝化基团^[9]而使重量增加,造成堵孔。而石油焦经过空气氧化后,重量损失 15%,孔隙有一定程度发展,比表面积达到了 $146 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,已接近经水蒸气活化的 AC2 样品。其原因可能是空气氧化时石油焦中的易氧化组分与空气中的氧气反应而气化释出,形成孔隙,同时,基炭及其孔表面碳原子也与氧气发生气化反应,使得孔隙有所发展。

图 4 为石油焦活化前的 XRD 图,P 为未处理石油焦,表 3 给出了样品的(002)晶格参数。可以看出,400 ℃ N_2 气氛下热处理后石油焦的结构基本没有变化,而经过预氧化处理,使得石油焦石墨微晶的

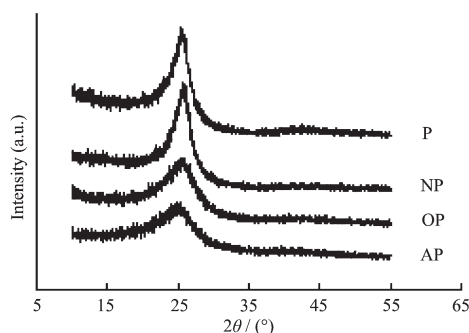


图 4 石油焦活化前的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of petroleum coke before activation

表 2 预处理石油焦的性能参数

Table 2 Performance parameters of petroleum coke with pretreatment

Sample	Method of pretreatment	Yield / %	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Total pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm
NP	N_2	99.8	2.7	0.03	44.1
AP	30% HNO_3	130	0.24	0.003 6	61.3
OP	air	85	146	0.09	2.5

d_{002} 变大,硝酸氧化的样品尤为明显;同时,样品 P 及 NP 的(002)晶面衍射峰较为尖锐,经氧化后衍射峰弥散变宽,说明预氧化使得石油焦的石墨化程度降低,这将使其可活化活性得到改善。

表3 石油焦活化前的晶格参数

Table 3 Crystal lattice parameters of petroleum coke before activation

Sample	P	NP	OP	AP
$2\theta_{002}$	25.7	25.7	25.5	25.1
d_{002} / nm	0.346 6	0.346 6	0.349 3	0.354 7

2.3 预氧化处理石油焦的活化性能

表1中ACA和ACO分别为石油焦经浓硝酸氧化和空气氧化后在850℃下活化60min的样品,其收率为预氧化阶段和水蒸气活化阶段的总收率。可以看出,经预氧化处理后制得的活性炭,孔隙增加,孔径变小,比表面积得到显著提高,ACO的比表面积比AC3增加了近2倍,达到499 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。ACA的收率与AC3差别不大,接近50%,而ACO的收率只有AC3的一半。图5为样品DFT孔径分布图。可以看

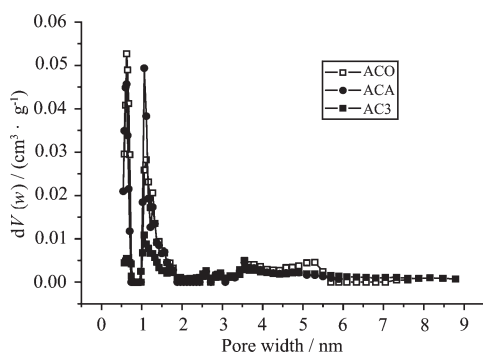


图5 石油焦活化样品 DFT 孔径分布

Fig.5 DFT Differential pore volume distribution of samples from petroleum coke

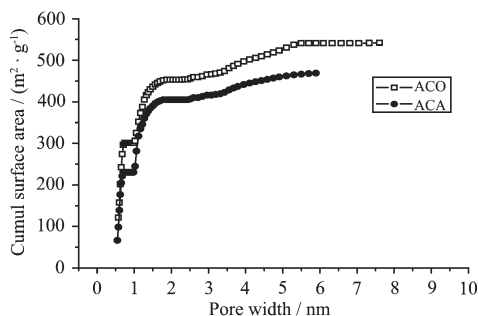


图6 预氧化处理石油焦活化样品 DFT 孔径累积比表面积关系

Fig.6 DFT Pore width-cumulative surface area plots of samples from petroleum coke with oxidation pretreatment

出,ACA与ACO的孔径分布同AC3基本相似,但前二者微孔孔隙比后者更丰富;ACO样品1~2 nm的大微孔较ACA少,而小于1 nm的小微孔及3~5.5 nm的中孔均比后者多,这使得其总孔隙也大。由图6 DFT孔径累积比表面积关系图可知,ACO与ACA比表面积的差异主要来自小微孔,ACO的小微孔对比表面积的贡献远大于ACA。

如前所述,石油焦预氧化后结构发生变化,石墨化程度降低,活化性能得到提高。空气氧化的石油焦由于形成大量初始孔隙,为水蒸气提供了扩散通道,有利于造新孔;而初始孔隙内表面氧化后将生成大量含氧官能团,这些官能团在温度超过600℃后开始分解^[9],使炭基体与水蒸气的气化反应活性点增加,反应能力增强。丰富的孔隙使造孔反应与扩孔反应在活化反应初始阶段便同步发生,这使得孔隙发展迅速,比表面积大幅增加,同时炭基体气化烧失加剧,收率下降。硝酸氧化的石油焦虽无孔隙生成,但其石墨化程度大为降低,氧化作用也导致石油焦中稠环芳香结构发生变化,促进其在高温活化过程中的解体^[9],这使石油焦活化活性提高,活性炭孔隙的增加也较为明显,但效果不及空气氧化。

3 结 论

(1) 500~800℃之间受热处理,使石油焦发生明显收缩,活化性能下降;经650℃下恒温处理后制得的活性炭石墨化程度提高,孔隙减少,小于1.5 nm的孔基本消失。

(2) 预氧化处理使石油焦微结构发生变化,其石墨化程度因预氧化而降低,硝酸氧化比空气氧化的作用明显;空气氧化使石油焦形成大量孔隙,比表面积可达146 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而硝酸氧化基本不形成孔隙,重量增加。

(3) 预氧化处理使石油焦活化活性大为改善,活性炭的比表面积得到显著提高。空气氧化效果优于硝酸氧化,制得活性炭的比表面积可达499 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,较未预氧化焦提高近2倍。

参考文献:

- [1] WU Ming-Bo(吴明铂), ZHANG Yu-Zhen(张玉贞), ZHA Qing-Fang(查庆芳), et al. *The Eighteenth Academic Meeting of Carbon-graphite Material Collected Articles*(第18届炭-石墨材料学术会议文集). Xi'an, 2000.325~332
- [2] Zamora R M R, Schouwenaars R, Moreno A D, et al. *Water Sc-*

- ience and Technology*, **2000**, **42**(5~6):119~126
- [3] DU Ya-Ping (杜亚平), GAO Jin-Sheng (高晋生), ZHANG De-Xiang (张德祥), et al. *Tansu Jishu* (Carbon Techniques), **2003**(1):12~16
- [4] ZOU Yong (邹勇), WU Zhao-Liang (吴肇亮), LU Shao-Xin (陆绍信), et al. *Tansu Jishu* (Carbon Techniques), **1996**(5): 27~29
- [5] LIU Hai-Yan (刘海燕), LING Li-Cheng (凌立成), LIU Zhi-Chang (刘植昌), et al. *Xinxing Tan Cailiao* (New Carbon Materials), **1999**, **14**(2):21~25
- [6] CHEN Qiu-Yan (陈秋燕), YUAN Wen-Hui (袁文辉), GUAN Jian-Yu (关建郁), et al. *Xinxing Tan Cailiao* (New Carbon Materials), **1999**, **14**(4):63~67
- [7] SONG Yan (宋燕), LI Kai-Xi (李开喜), YANG Chang-Ling (杨常玲), et al. *Shiyou Huagong* (Petrochemical Technology), **2002**, **31**(6):431~435
- [8] SUN Xin (孙新), ZHA Qing-Fang (查庆芳), GUO Yan-Sheng (郭燕生), et al. *Xinxing Tan Cailiao* (New Carbon Materials), **2005**, **20**(3):240~244
- [9] XING Wei (邢伟), YAN Zi-Feng (阎子峰). *Xinxing Tan Cailiao* (New Carbon Materials), **2002**, **17**(3):25~30
- [10] Pradhan B K, Sandle N K. *Carbon*, **1999**, **37**(8):1323~1332