

文章编号:1006-3080(2009)03-0368-05

加压快速热解液相炭化焦的物理性质及 CO₂ 气化活性

吴诗勇, 吴幼青, 顾菁, 张晓, 高晋生

(华东理工大学能源化工系, 上海 200237)

摘要:以一种液相炭化焦(石油焦)为原料,在快速升温和热解压力为常压至3 MPa下制备了热解焦,主要考察了热解停留时间和热解压力对其失重、BET 表面积和 CO₂ 气化活性的影响。结果表明:在加压快速热解条件下,随热解停留时间增加,液相炭化焦的失重率增加,BET 表面积呈下降趋势,气化活性略微减小;随热解压力增加,液相炭化焦的失重率增加,BET 表面积先增加后下降,气化活性略微变化,甚至基本不变;常压条件下液相炭化焦的气化活性明显高于加压条件下的气化活性。

关键词:液相炭化焦; 快速升温; 加压热解; BET 表面积; 气化活性

中图分类号:TQ546

文献标志码:A

Physical Properties and CO₂ Gasification Activity of Liquid Phase Carbonization Cokes at Pressurized Pyrolysis with Rapid Heating

WU Shi-yong, WU You-qing, GU Jing, ZHANG Xiao, GAO Jin-sheng

(Department of Chemical Engineering for Energy Resources, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Pyrolysis chars were prepared at rapid heating and pyrolysis pressure from atmospheric pressure to 3 MPa using a liquid phase carbonization coke (petroleum coke) as raw materials. The effects of thermal history and pyrolysis pressure on the weight loss, BET surface area and CO₂ gasification activity of petroleum coke were investigated. The following results were obtained at the rapid heating and pressurized pyrolysis: with the increase of the thermal history, the weight loss of liquid phase carbonization coke increased, its BET surface area presented a descendent trend, and its gasification activity decreased slightly; with the increase of the pyrolysis pressure, the weight loss of liquid phase carbonization coke increased, its BET surface area initially increased and then decreased, and its gasification activity was changed slightly and even unchanged. Besides, the gasification activity of liquid phase carbonization coke at the pyrolysis of atmospheric pressure was distinctly higher than that at the pressurized activity.

Key words: liquid phase carbonization coke; rapid heating; pressurized pyrolysis; BET surface area; gasification activity

众所周知,含碳材料的气化活性与诸多因素有

关,其中 BET 表面积是一个重要的影响因素,而热

收稿日期:2008-03-15

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973 计划,2004CB217704);华东理工大学优秀青年教师科研专项基金项目(YB0157108)

作者简介:吴诗勇(1979-),男,湖北人,讲师,博士,从事煤气化的研究。E-mail: wsy@ecust.edu.cn

通讯联系人:高晋生,E-mail: gjs@ecust.edu.cn

解压力是影响其气化活性的重要条件。Gadiou 等^[1]使用加压激光反应器(Pressurized Lazer Reactor),在快速热解条件下(升温速率大于 10⁴ K/s),研究了热解压力 0.014~2.100 MPa 下对高挥发分烟煤焦的 O₂ 气化活性的影响。结果表明在快速热解条件下,压力的增大会导致煤焦的气化活性下降,并将其原因归结为:虽然热解压力的增大会使煤焦孔隙率和孔容都增大,这在一定程度上可以提高煤焦的气化活性,但是煤焦石墨化的影响程度要大于孔结构对煤焦气化活性的影响。Yeasmin 等^[2]和 Messenböck 等^[3]认为加压热解会使热解产物——焦油发生二次裂解反应,反应产生的碳会沉积在煤焦颗粒的外表面和内孔壁上,导致煤焦气化的初始反应性下降。Cetin 等^[4]对常压和加压条件下生物质热解焦的 CO₂ 气化反应活性进行了比较,发现在 2 MPa 下所得热解焦的气化活性是常压的 1/3。Wall 等^[5]利用加压滴管反应器(Pressurized Drop Tube Reactor),对澳洲黑煤在加压热解条件下的气化活性进行了研究,发现热解压力为 0.101~1.520 MPa 时,热解压力的变化会明显改变煤焦的物理结构,而对煤焦的化学结构却没有明显影响,并且几乎不会影响煤焦与水蒸气和 CO₂ 的本征反应速率。

虽然目前已有一些关于加压热解条件下煤焦气化反应活性的研究报道^[1-6],但关于快速加压热解条件下液相炭化焦的气化反应活性的研究工作尚未涉及。此外,在实际的工业气化炉中,燃料的热解过程是在瞬间升温和加压条件下完成的。为此,本文以一种液相炭化焦(石油焦)为原料,在尽量接近工业气化炉条件下(快速升温和加压),对各种热解焦的比表面积及 CO₂ 气化反应活性进行了考察,旨在为液相炭化焦(如石油焦)用作工业气化炉原料提供基础数据。

1 实验部分

1.1 实验原料

本文使用的原料为一种液相炭化焦-石油焦(PMC)。其工业分析数据(质量分数)为:灰分(干基),0.21%;挥发分(干基),10.09%;固定碳(干基),89.70%。其元素分析数据(质量分数)为:碳(干基),89.89%;氢(干基),3.67%;硫(干基),3.85%;氮(干基),1.51%。

1.2 热解焦的制备

热解焦的制备是在本课题组自行研制的加压热重试验装置上进行的,其结构简图如图 1 所示。该

系统的特点是:可以在加压条件下实现对样品的快速升温热解;实验样品量大,可达 1 g。由于数据采集系统正在调试中,所以这套设备还不能用于加压条件下样品的气化活性测试实验,但可以用于加压和快速热解条件下焦样的制备。

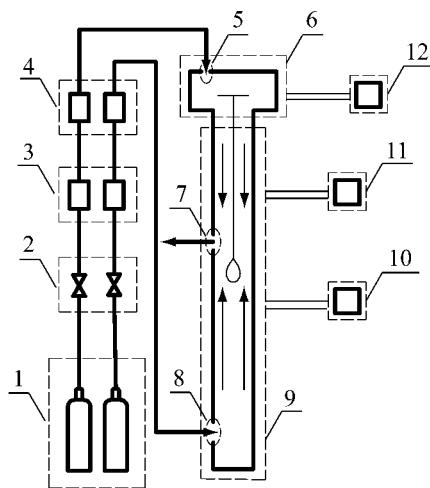


图 1 加压热重试验装置的结构简图

Fig. 1 Schematic diagram of the pressured thermo-gravimetric experimental unit

1—Gas cylinder; 2—Needle valve; 3—Valve of controlling stale pressure; 4—Mass flowmeter; 5—Inlet of protection gas; 6—Balance system; 7—Gas outlet; 8—Inlet of reaction gas; 9—Reactor system; 10—Temperature control system; 11—System of controlling reaction pressure; 12—Data collection system

热解焦的制备条件为:热解温度为 950 °C;热解气氛为 N₂(体积分数为 99.999%),原料在几秒种的时间内快速进入到反应器的高温区,热解升温速率可达 10³ K/s 以上;热解压力为常压至 3 MPa;热解停留时间为 2~60 min。具体的制备过程为:

(1) 将大约 400 mg 待热解的原料样品(粒度为 0.40~0.63 mm)放入吊篮内,将吊篮升到反应器上部(温度低于 50 °C),关闭反应器,检查装置的气密性;

(2) 从反应器的上部和下部同时通入 N₂(上部和下部的总气体流量为 600 mL/min,上部气体流量略微大于下部气体流量)作为吹扫气,吹扫 5 min 后,采用程序升温法开始对反应器进行加热;

(3) 当温度达到所需热解温度时,将反应器内 N₂ 的压力调节到所需热解压力(注:常压条件下,不需要调节压力);

(4) 待反应器内压力稳定后,将吊篮即刻下降到反应器的恒温区,并开始计时;

(5) 当样品在反应器恒温区的停留时间达到所需热解时间时,立即将吊篮提升到反应器的上部,并

停止加热,然后将反应器内气体的压力调到常压;

(6) 打开反应器,取出吊篮中的热解样品并称重,然后粉碎到 $73 \mu\text{m}$ 以下,装入密封袋,即为实验所用热解焦样。

1.3 原料热解失重率的计算

原料的热解失重是指除去原料中的水分和灰分后剩下部分的失重,其失重率的计算公式为:

$$R = \frac{m_0 - m - m_w}{m_0 - m_a - m_w} \times 100\% \quad (1)$$

其中: R 为原料失重率,相当于无水无灰基原料停留 t 时间后析出的挥发分,%; m_0 为原料初始质量,g; m 为原料热解 t 时间后的质量,g; m_a 为原料中所含灰分的质量,g; m_w 为原料中所含水分的质量,g。

1.4 样品 BET 表面积测试和 CO_2 气化活性测试

样品 BET 表面积的测试详见文献[7]。样品的气化反应活性测试以 CO_2 为反应气体,其测试的仪器、方法、条件及过程详见文献[8]。同时,样品碳转化率(X)和反应速率(dX/dt)的计算详见文献[8]。

2 结果与讨论

2.1 热解停留时间和热解压力对原料失重率的影响

在热解温度为 950°C 条件下,考察了热解停留时间(2、30、60 min)和热解压力(常压、1、2、3 MPa)分别对石油焦的热解失重率的影响。

2.1.1 热解停留时间对失重率的影响 图 2 是热解压力为 2 MPa 时,石油焦在不同停留时间下的失重率。从图中可以看出:随热解停留时间的增加,石油焦的失重率增加,这说明随热解停留时间的增加,样品中挥发分析出的越多。当热解停留时间从 2 min 增加到 60 min 时,失重率增加的程度不大,为 0.68%,这说明当热解停留时间达到 2 min 之后,原

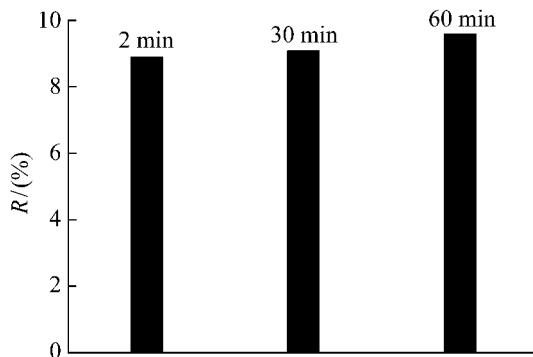


图 2 热解停留时间对 PMC 失重率的影响

Fig. 2 Effects of thermal history on R of PMC

料析出挥发分的过程已经很慢,也即原料的热解析挥发分过程已基本完成。

2.1.2 热解压力对失重率的影响 图 3 反映了在热解停留时间为 2 min 时,热解压力对石油焦失重率的影响。从图 3 可以看出,随热解压力的增加,石油焦失重率增加。固体燃料的热解是析出小分子气体产物和焦油的过程,因此可能存在两方面的原因:热解压力越高,对所产生的小分子气体析出的阻碍越大,则小分子气体从固体燃料颗粒中析出的越少;热解压力越高,残留在固体燃料颗粒内的焦油越多,同时焦油发生二次热解缩聚反应越剧烈,导致沉积在煤焦表面的碳(也即由焦油经过液相炭化过程而形成的碳)也越多。对于石油焦而言,可能的原因是:虽然加压热解阻碍了小分子气体产物的析出,但热解缩聚反应随热解压力的增加变得更剧烈,导致热缩聚反应产生小分子气体析出量的增加。

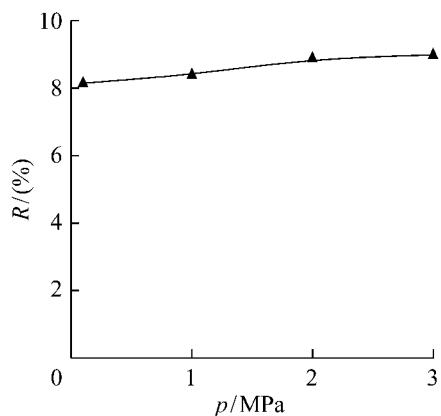


图 3 热解压力对 PMC 失重率的影响

Fig. 3 Effects of pyrolysis pressure on R of PMC

2.2 热解停留时间和热解压力对热解焦 BET 表面积的影响

在热解温度为 950°C 条件下,考察了热解停留时间(2、30、60 min)和热解压力(常压、1、2、3 MPa)分别对石油焦 BET 表面积的影响。

2.2.1 热解停留时间对 BET 表面积的影响 图 4 是在热解压力为 2 MPa 时,不同热解停留时间条件下石油焦的 BET 表面积。从图 4 可以得知:当热解停留时间从 2 min 增加到 60 min 时,石油焦的热解焦 BET 表面积一直保持下降的趋势,即从 $3.66 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降到 $2.64 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由此说明:随热解停留时间的增加,液相炭化焦(石油焦)的热解焦 BET 表面积呈现单调下降的变化趋势。对于液相炭化焦而言,在热解过程中几乎不发生焦油的二次热解反应,而随着热解时间的增加,热缩聚反应越来越强占据主

要,其热解焦的收缩程度越来越大,导致 BET 表面积越来越小。

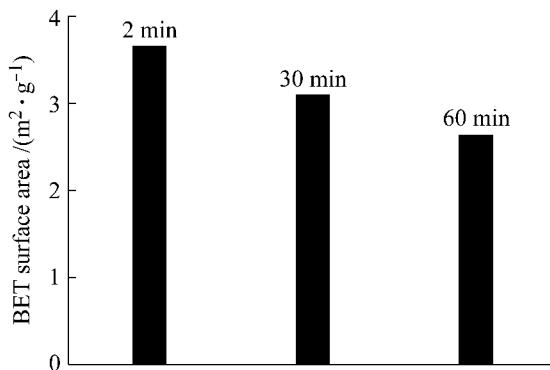


图 4 热解停留时间对 PMC 的 BET 表面积的影响

Fig. 4 Effects of thermal history on BET surface area of PMC

2.2.2 热解压力对 BET 表面积的影响 图 5 反映在热解停留时间为 2 min 下,热解压力对石油焦 BET 表面积的影响。从图 5 可知:当热解压力从常压增加到 1 MPa 时,石油焦的 BET 比表面积从 $2.35 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $5.15 \text{ m}^2/\text{g}$;当热解压力从 1 MPa 增加到 3 MPa 时,石油焦的 BET 比表面积下降到 $3.66 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外,石油焦在加压热解条件下的 BET 表面积总体上大于其常压下的 BET 表面积。这可能因为:提高热解压力,液相炭化焦(石油焦)所发生的热缩聚反应越剧烈,小分子气体的析出程度也越剧烈,则孔隙越发达,因此加压条件下的 BET 表面积较常压下的 BET 表面积大;另外,热解压力越大,缩聚反应也越剧烈,则其孔隙的收缩程度也越大,孔径减小,所以加压后 BET 表面积有所减小。

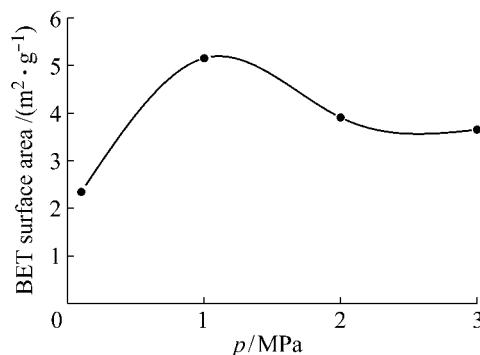


图 5 热解压力对 PMC 的 BET 表面积的影响

Fig. 5 Effects of pyrolysis pressure on BET surface area of PMC

2.3 热解停留时间和热解压力对热解焦的CO₂气化活性的影响

考虑到较高反应温度下的气化过程受到气体扩散的影响^[8],本文在1000℃下,研究了石油焦在快速升温和加压热解条件下所制得的各种热解焦的CO₂气化活性。

2.3.1 热解停留时间对热解焦气化活性的影响

图 6 反映在热解压力为 2 MPa 条件下,热解停留时间对石油焦的热解焦气化活性的影响。从图 6a 可以看出,在相同反应时间下,石油焦的热解焦的碳转化率随热解停留时间的增加都呈略微减小的趋势。从图 6b 可以看出,在相同碳转化率条件下,热解停留时间从 2 min 增加到 60 min 时,在低碳转化率范围内($X < 0.6$),石油焦的热解焦反应速率随热解停留时间的增加也呈略微较小的趋势。从以上结果可知:在快速升温和加压热解条件下,热解停留时间的增加导致石油焦的热解焦气化活性略微下降。

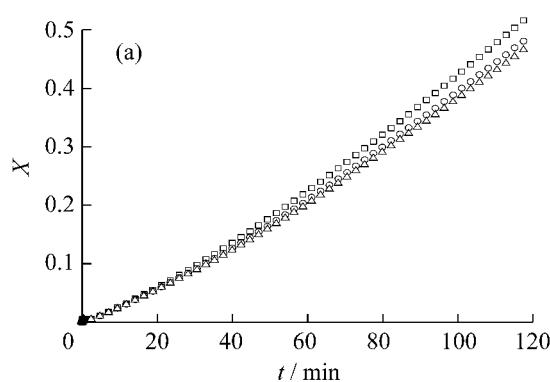
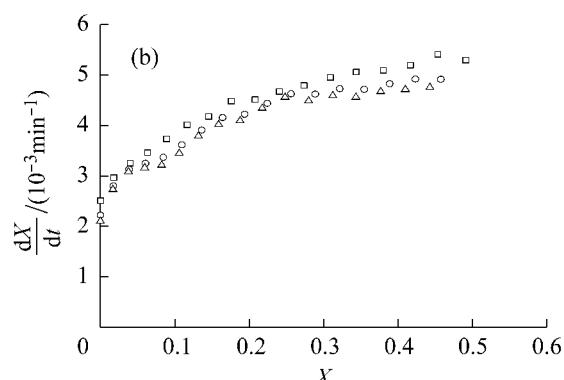


图 6 热解压力为 2 MPa 下热解停留时间对 PMC 热解焦气化活性的影响

Fig. 6 Effects of thermal history on the gasification activity of resulting chars prepared from PMC at the pyrolysis pressure of 2 MPa

Thermal history/min: □—2; ○—30; △—60



2.3.2 热解压力对热解焦气化活性的影响 图7反映在热解停留时间为2 min下,热解压力对石油焦的热解焦气化活性的影响。从图7a可以看出,当热解压力从常压增加到1 MPa时,同一反应时间下,石油焦的热解焦碳转化率明显减小。从图7b可以看出,同一碳转化率下,石油焦的热解焦反应速率随热解压力也明显减小。由此说明:石油焦在常压

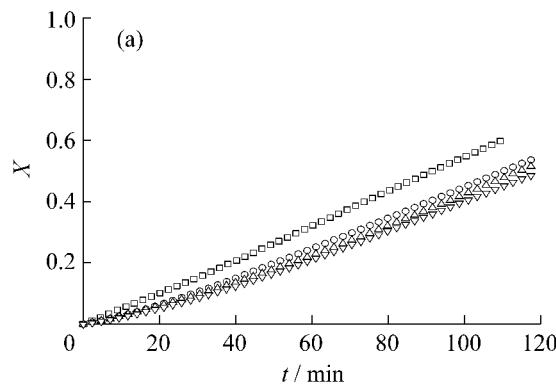


图7 热解停留时间为2 min下热解压力对PMC热解焦气化活性的影响

Fig. 7 Effects of pyrolysis pressure on the gasification activity of resulting chars prepared from PMC at the thermal history of 2 min

p/MPa : ○—1; △—2; ▽—3

3 结 论

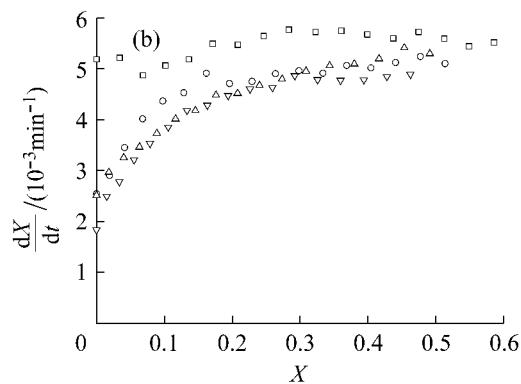
(1) 在快速升温和加压热解条件下,液相炭化焦的失重率随热解停留时间的增加而增加。随热解压力的增加,液相炭化焦的失重率增加。

(2) 在快速升温和加压热解条件下,随热解停留时间的增加,液相炭化焦的BET表面积呈下降的趋势。随热解压力的增加,液相炭化焦的BET表面积先增加后下降。

(3) 在快速升温和加压热解条件下,热解停留时间的增加导致液相炭化焦的气化活性仅略微减小。常压条件下液相炭化焦的气化活性明显高于加压条件下液相炭化焦的气化活性,这与文献[1,4,8]关于对煤焦的报道一致。在加压热解条件下,随热解压力的增加,液相炭化焦的气化活性下降很小,甚至基本不变,这与文献[1,4,8]关于煤焦的报道不一致。

参考文献:

条件下的气化活性高于加压条件下的气化活性,这与Gadiou等^[1]、Cetin等^[4]和范晓雷等^[8]对煤焦的研究结果一致。另外,从图7b中还可以看出:在加压热解条件下,随热解压力的增加,石油焦的气化活性下降;但在高热解压力范围内,随热解压力的增加,其气化活性下降很小,甚至基本不变,这一结果与热解压力对煤焦气化活性的影响不尽相同^[1,4,8]。



meter sized coal particles at high heating rate: The influence of pressure on the structure and reactivity of the char [J]. Fuel, 2002, **81**(16): 2121-2130.

- [2] Yeasmin H, Mathews J F, Ouyang S. Rapid devolatilisation of Yallourn brown coal at high pressures and temperatures [J]. Fuel, 1999, **78**(1): 11-24.
- [3] Messenböck R C, Dugwell D R, Kandiyoti R. CO₂ and steam-gasification in a high-pressure wire-mesh reactor: The reactivity of Daw Mill coal and combustion reactivity of its chars[J]. Fuel, 1999, **78**(7): 781-793.
- [4] Cetin E, Moghtaderi B, Gupta R, et al. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars [J]. Fuel, 2004, **83**(16): 2139-2150.
- [5] Wall T F, Liu Guisu, Wu Hongwei, et al. The effects of pressure on coal reactions during pulverized coal combustion and gasification [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2002, **28**: 405-433.
- [6] 范晓雷, 张薇, 周志杰, 等. 热解压力及气氛对神府煤焦气化反应活性的影响[J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(5): 530-533.
- [7] 吴诗勇, 顾菁, 李莉, 等. 高温下快速和慢速热解神府煤焦的理化性质[J]. 煤炭学报, 2006, **31**(4): 492-496.
- [8] 吴诗勇, 李莉, 顾菁, 等. 高碳转化率下慢速和快速热解神府煤焦-CO₂高温气化反应性[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(4): 399-403.

[1] Gadiou R, Bouzidi Y, Prado G. The devolatilization of milli-