

石油焦气化反应的研究进展

盖希坤^{1,2}, 毛建卫^{1,2}, 杨瑞芹^{1,2}, 吕成学^{1,2}

(1. 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 杭州 310023; 2. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023)

摘要: 介绍了石油焦气化反应的反应过程和机制, 综述了石油焦在不同气化剂气氛下的研究进展, 分析了不同气化反应的优缺点。在此基础上, 提出了气化剂配比、高温气化反应及新型催化剂的开发将是今后研究的重点。

关键词: 石油焦; 反应机制; 水蒸气气化; CO₂ 气化

中图分类号: TQ546

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2013)06-0435-06

Research progress of petroleum coke gasification reaction

GAI Xikun^{1,2}, MAO Jianwei^{1,2}, YANG Ruiqin^{1,2}, LYU Chengxue^{1,2}

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory for Chemical and Biological Processing Technology of Farm Produce, Hangzhou 310023, China; 2. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: This paper dissertated the chemical reaction, mechanism, research actuality and the questions of the petroleum coke gasification. In conclusion, the ratio of the reactant, the reaction in high temperature condition and the research of new catalyst will be the focus of future research.

Key words: petroleum coke; mechanism; steam gasification; CO₂ gasification

随着国产原油重质化程度的加剧, 以及环保对汽油、柴油质量要求的提高, 焦化成为重要的渣油加工手段, 国内石油焦产量逐年增加。近年来, 中国的石油焦市场总体表现为供大于求^[1], 因此, 石油焦的利用问题成为当前研究的热点。将石油焦用于气化, 可以降低环境污染物的排放, 获得用途广泛的合成气, 这既可以解决石油焦的利用问题, 又可以提高炼油厂的经济效应, 增强企业竞争力, 是石油焦的理想利用途径。

石油焦气化技术是在煤气化的基础上发展起来的。目前, 国内外对于煤气化反应特性的研究较多,

收稿日期: 2013-11-04

基金项目: 浙江省教育厅科研计划项目(Y201327544); 浙江科技学院科研启动基金资助项目(F501103C02)

作者简介: 盖希坤(1982—), 男, 山东省莱阳人, 讲师, 博士, 主要从事煤、石油、生物质能源热化学加工工艺与设备研究。

但是,有关石油焦的气化反应特性的研究比较少。石油焦气化反应是指经过适当处理的石油焦在一定的温度和压力下,与不同的气化剂(空气、氧气或蒸汽)发生反应,生成燃料气体。燃料气体主要由 CO 和 H₂ 组成。

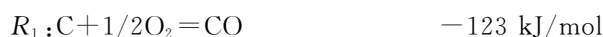
1 石油焦气化反应及机制

石油焦的气化过程可以分为石油焦的热解和固定碳的气化 2 个过程。在快速升温装置中,石油焦的热解大约在 350 °C 开始,几乎瞬间完成,气化反应在 700 °C 左右才明显开始^[2]。

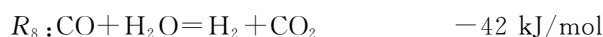
石油焦的热解是石油焦在隔绝空气(或氧气)气氛中,在高温条件下发生的一系列物理和化学变化,热解过程包括石油焦的裂解反应、二次反应和缩聚反应。在石油焦热解阶段,随着温度的升高,石油焦结构中相应的化学键会发生断裂,发生脂肪侧链裂解、低分子化合物裂解等一次裂解反应。一次裂解产物如果受到更高温度的作用,就会继续发生裂解、缩合、芳构化等二次反应。在热解过程后期,胶质体的缩聚反应占据了反应体系的主导地位,主要包括液相产物分子之间的缩聚、液固相之间的缩聚、固相内部的缩聚和热解生成的自由基之间的结合等。

固定碳气化过程的化学反应可分为非均相的气固反应和均相的气相反应 2 种类型,反应主要包括^[3]:

1) 非均相反应



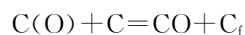
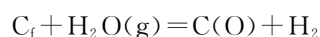
2) 均相反应



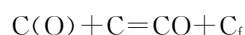
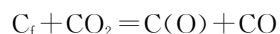
因为石油焦气化反应以 CO 和 H₂ 产率的最大化为目标,因此,在非均相反应中,碳与水蒸气的反应 R₃ 和碳与 CO₂ 的反应 R₄ 是反应过程中的主要反应,而且,反应 R₃ 和 R₄ 都需要吸收大量的热量。碳的部分燃烧反应 R₁ 和完全燃烧反应 R₂ 都是放热反应,因此,反应 R₁ (或 R₂) 往往和 R₃、R₄ 结合在一起,实现自热式气化过程。碳与 H₂ 反应生成 CH₄ 的反应 R₅,主要用于制取合成天然气。气化产物 CO 和 H₂ 之间的比例主要是利用反应 R₈ 来进行调节。

目前,石油焦气化反应机制的研究一般只针对 R₃ 和 R₄ 这 2 个主要反应进行。在进行机制研究的过程中,研究者通过分析 CO₂ 和水蒸气在碳表面的转化率和反应速率常数,提出在碳表面吸附氧形成的碳氧表面复合物的理论,认为在气化过程中均存在形成碳氧表面复合物的步骤。因此,碳与水蒸气、碳与 CO₂ 的反应过程都可以用氧交换机制来描述^[4-5]:

1) C 与水蒸气反应



2) C 与 CO₂ 反应



上式中,C_f 表示可以吸附含氧气体的反应活性中心位;C(O)表示形成的碳氧复合物。在气化过程中,气

体首先吸附在固体表面形成吸附层,然后再分解为生成物。不同的气化反应,发生在碳表面上的吸附只有分子状态吸附和分子在吸附中离解2种方式。

2 石油焦气化反应的研究现状

2.1 石油焦与二氧化碳反应的研究

石油焦与 CO_2 发生的气化反应对石油焦的有效利用和 CO_2 的减排都具有重要意义,而且该反应在任何石油焦气化工艺中都是主要化学反应,因此,一直以来都是研究的热点。

早在1975年,Taler等^[6]在石墨电极上研究得出了石油焦 CO_2 气化反应级数与 CO_2 体积分数的相关性和反应的活化能范围。唐黎华等^[7]在常压、1 200~1 500 °C管式反应器中,研究了石油焦的气化反应性,研究发现,当碳转化率高于0.7,气化温度超过1 300 °C时,石油焦的反应速率出现急剧下降,气化温度越高,相应的石油焦反应速率下降越快。借助XRD检测发现,高气化温度下石油焦反应活性急剧下降的原因是高温导致石油焦碳结构有序化程度提高。邹建辉等^[8-9]采用加压热天平考察了975~1 050 °C、0.1~2.0 MPa下的石油焦 CO_2 气化动力学特性,研究发现,石油焦 CO_2 气化速率随着石油焦转化率的提高呈现先增加后降低的规律;最大气化速率对应的转化率随着温度的升高逐渐降低。人们在前期研究的基础上,提出了一个正态分布函数模型,很好地拟合了石油焦 CO_2 气化速率随转化率的变化规律。利用该模型求出了在0.1、1.0、2.0 MPa下石油焦 CO_2 气化反应的活化能分别为197.7、233.4、218.2 kJ/mol。

邹建辉等^[10-11]还考察了机械力化学作用对气化特性的影响规律,研究发现,机械力作用对石油焦的气化活性具有促进作用,湿磨活化的效果好于干磨活化,湿磨活化时间对石油焦气化活性的影响呈先增加后减少的趋势。在开始阶段,石油焦逐渐趋于无定形化,气化活性提高;当湿磨时间为2 h时,气化活性达到最高值;随着湿磨时间延长,石油焦又会逐渐形成新的晶体结构,导致气化活性下降。

吴诗勇等^[12]在950~1 400 °C对石油焦和沥青焦进行了煅烧处理,考察了煅烧过程中石油焦的比表面积和碳微晶结构的变化;同时,采用等温热质法对反应特性进行了研究。结果表明,随着煅烧温度的提高,石油焦和沥青焦的比表面积呈单调递增的趋势;随着煅烧温度的增加,石油焦和沥青焦的碳微晶结构向有序化方向发展,特别是温度高于1 200 °C;高温煅烧总体上是有利于提高石油焦和沥青焦的气化反应性,石油焦和沥青焦的气化反应性随反应温度增加而明显增加。

张保申等^[13]考察了微波活化对石油焦气化特性的影响。发现在常压、1 200 °C条件下,随着微波照射时间的增加和照射功率的增大,石油焦微晶结构呈现出无定形变化的趋势,气化反应速率加快;随着微波照射温度的升高,石油焦微晶结构有序化程度先减弱后加强,气化反应速率呈先增加后减小的趋势。

Wu等^[14]研究了煤焦、石油焦与 CO_2 气化反应活性的不同。实验发现,高温条件下,石油焦比煤焦更容易石墨化,温度越高,这种趋势越明显;分析其原因,可能是反应温度升高导致煤焦的表面积减小,而石油焦表面积增大。他们还发现,随着反应压力的增大,石油焦的表面积先增加后减少,煤焦则正好相反。得出压力改变对煤焦和石油焦气化活性的影响也不一样的结论。

2.2 石油焦与水蒸气反应的研究

石油焦与水蒸气反应,生成的气体产物中 H_2 含量较多,燃气热值高,因而具有很大的应用前景。

Sahimi等^[15]和Bhatia等^[16]的研究发现,反应速率出现最大值时的石油焦转化率不受温度和水蒸气分压影响,只与石油焦本身性质有关。石油焦初始孔隙率的不同是决定气化反应速率曲线是否出现最大值的主要因素。初始孔隙率小,封闭孔在反应初始阶段迅速打开,总表面积增大,反应速率随着反应进行不断增加;反应到达一定阶段,石油焦总的比表面积达到最大值,此时,反应速率也达到最大值;随着反应继续进行,总表面积逐渐减小,反应速率随之降低。

大量研究^[2,17-19]发现,石油焦在不同的气化介质中发生气化反应的有效表面积不同,石油焦 H_2O 气化反应主要发生在 0.6 nm 以上的微孔表面上,而石油焦 CO_2 气化反应主要发生在孔径大于 1.5 nm 的微孔的表面外侧。石油焦的空隙率不同,微孔的孔径分布及不同孔径的微孔所具有的表面积也不相同,因此,不同石油焦在 2 种气化介质中气化反应速率也不同。

李庆峰等^[20-22]研究发现,石油焦的孔主要由微孔组成;气化时石油焦的比表面积、孔容积随碳转化率增加而增大;石油焦的孔隙率和比表面积不同,其气化反应速率曲线变化趋势就不同;比气化反应速率和有效比表面积之间有着较好的线性关系。针对镇海炼油厂、荆门炼油厂和石家庄炼油厂生产的 3 种不同的石油焦,考察了温度、压力和气氛等因素对气化反应的影响。研究发现,相同条件下的 $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 反应速率是 C/CO_2 反应速率的十几倍。随着反应的进行,气化反应速率存在最大值,出现最大值时的转化率与气化介质有关,而不受反应温度和压力的影响。根据实验结果,分析得到了 3 种石油焦在水蒸气条件下反应速率与温度、水蒸气分压和转化率的关系式,并得到了 3 种石油焦气化反应的活化能。

吴治国等^[23]在 800~950 °C 范围内研究焦炭与水蒸气反应,以 15 min 作为反应时间确定焦炭转化率。研究发现,随着反应温度的升高,气化反应速率增加,但即使在 930 °C 温度下,焦炭转化率也仅为 53.2%。研究者认为如此低的转化率,难以实现高效的工业化生产。

2.3 石油焦与氧气的反应

石油焦与氧气发生气化反应,主要生成 CO_2 和 CO 。但是,由于反应是放热反应,因此主要被用于为水蒸气气化反应提供热量,具有重要的研究意义。

周军等^[24]研究了石油焦在不同升温速率下的燃烧特性。研究发现,燃烧特性指数不适合用来比较升温速率对石油焦燃烧的影响,提高升温速率会把石油焦的燃烧反应推向较高的温度区,着火温度、最大燃烧速率和燃尽温度均增大。在 5 K/min 升温速率条件下,石油焦燃烧反应的反应级数为 0.7,表观活化能 $E=82 \text{ kJ/mol}$,频率因子 $A=1.85 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 。确定了低升温速率下石油焦燃烧反应的表达式: $d\alpha/d\tau = 185 \exp[-82\,000/R(T_0 + \beta\tau)] \cdot (1-\alpha)^{0.7}$ 。

Arthur^[25]和 Li 等^[26]研究发现,石油焦与氧气反应后 2 种产物的体积比 $V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)$ 只与温度有关;反应温度升高, $V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)$ 也升高。当反应温度高于 530 °C 时, $V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)$ 大于 1;低于 530 °C 时, $V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)$ 小于 1。

杨荣清等^[27]在分析石油焦燃烧过程中表面形态的变化时发现,石油焦比表面积和孔容积在燃烧过程中明显增大且变化趋势基本一致。研究验证了石油焦燃烧分形动力学的行为特征,用 FHH 模型求得石油焦在燃烧过程中的表面分形维数值接近 3;研究还发现,石油焦表面分形维数与比表面积和孔容积在变化趋势上明显不同。

沈伯雄等^[28]测定了不同燃尽率的石油焦样的比表面积和孔容积,发现石油焦的比表面积和孔容积随着反应的进行呈现先增大、后减小到一定数值、最后再增大的规律,这说明该反应体系先后经历了动力控制—扩散控制—动力控制的过程。石油焦的燃烧符合分形关系,焦样越容易燃烧,则分形维数越大。

2.4 石油焦催化气化反应

Wang 等^[29-30]的研究表明,石油焦含碳量较高,而挥发分和灰分含量较低,导致气化活性较低,而催化气化具有降低气化温度、提高反应速率、改善气体产物组成的优点。

黄胜等^[31]研究了钾盐对金山石油焦/水蒸气气化反应的影响,发现钾盐能够明显降低初始气化反应温度、改善石油焦的气化反应活性。随着气化温度的升高,由于钾盐对水煤气变换反应的影响,产物气中 H_2 的含量有所下降。各种钾盐对气化产物分布的影响较小,对气化反应的催化活性顺序为: $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{KAC} > \text{KNO}_3 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{KCl}$ 。

刘峤等^[32]研究了 CaO 对石油焦 CO_2 气化反应的影响,发现随着 CaO 添加量的增加,石油焦的气化

反应活性呈先增加后降低的趋势,CaO的最佳添加量为4%。

为了降低催化剂成本,周志杰等^[33]研究了造纸黑液对齐鲁石油焦/CO₂ 气化反应的催化作用,研究发现,在950~1 200℃,造纸黑液负载量为2%~15%时,对石油焦的气化反应具有明显的催化作用。造纸黑液能够大大降低石油焦气化反应活化能,据此建立了石油焦/CO₂ 催化气化反应动力学模型,计算得到了相应的动力学参数。

李庆峰等^[34]研究煤灰对气化反应的影响,发现煤灰对石油焦水蒸气气化反应具有较好的催化作用,而且催化作用的好坏受煤灰添加均匀性的影响。在实验考查范围内,石油焦气化反应速率随着煤灰含量的增加而增加。

3 结 语

了解和掌握高温条件下石油焦的气化反应性规律及其物理结构(如碳微晶结构、比表面积和孔结构等)的变化,对石油焦气化技术的发展具有重要的指导作用。目前,国内外对石油焦气化反应进行了大量的研究,多是针对石油焦与二氧化碳或水蒸气的反应进行研究,对石油焦与二氧化碳或者水蒸气与氧气混合气体反应的研究未见报道,且研究多是在较低温度下进行的,高温气化的研究甚少,因此,石油焦气化反应气化剂的配比、石油焦高温气化反应将是今后研究的重点。另外,为了提高石油焦气化反应活性,今后应该注重研究开发高效、低成本、低污染的新型催化剂,在石油焦气化的催化反应方面多做探索,以丰富石油焦气化作用机制及其气化反应动力学的研究。

参考文献:

- [1] 罗艳托. 石油焦市场发展趋势概述[J]. 石油规划设计, 2008, 19(6): 10-11, 39.
- [2] Dutta S, Wen C Y, Belt R J. Reactivity of coal and char 1: In carbon dioxide atmosphere[J]. Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development, 1977, 16(1): 20-30.
- [3] 吴诗勇. 不同煤焦的理化性质及高温气化反应特性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2007.
- [4] Koenig P C, Squires R G, Laurendeau N M. Char gasification by carbon dioxide[J]. Fuel, 1986, 65(3): 412-416.
- [5] Linares-Solano A, Mahajan O P, Walker-Jr P L. Reactivity of heat-treated coals in steam[J]. Fuel, 1979, 58(5): 327-332.
- [6] Tyler R J, Smith I W. Reactivity of petroleum coke to carbon dioxide between 1030 and 1180 K [J]. Fuel, 1975, 54(2): 99-104.
- [7] 唐黎华, 陈冬霞, 朱学栋, 等. 石油焦高温气化反应性[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(6): 687-691.
- [8] 邹建辉, 周志杰, 张薇, 等. 石油焦 CO₂ 气化动力学特性及建模[J]. 石油学报: 石油加工, 2007, 23(2): 37-42.
- [9] Zou J H, Zhou Z J, Wang F C. Modeling reaction kinetics of petroleum coke gasification with CO₂ [J]. Chemical Engineering and Processing, 2007, 46(7): 630-636.
- [10] 邹建辉, 杨波丽, 龚凯峰, 等. 机械力化学作用对石油焦与 CO₂ 催化气化特性的影响[J]. 石油学报: 石油加工, 2007, 23(5): 95-100.
- [11] Zou J H, Yang B L, Gong K F. Effect of mechanochemical treatment on petroleum coke-CO₂ gasification [J]. Fuel, 2008, 87(6): 622-627.
- [12] 吴诗勇, 吴幼青, 顾菁, 等. 高温煅烧条件下石油焦和沥青焦的物理结构及其 CO₂ 气化特性[J]. 石油学报: 石油加工, 2009, 25(2): 258-265.
- [13] 张保申, 刘鑫, 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.
- [14] Wu Youqing, Wu Shiyong, Gu Jing, et al. Differences in physical properties and CO₂ gasification reactivity between coal char and petroleum coke [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2009, 87(5): 323-330.
- [15] Sahimi M, Tsotsis T T. Statistical modeling of gas-solid reaction with pore volume growth: Kinetics regime[J]. Chemical Engineering Science, 1988, 43(1): 113-121.
- [16] Bhatia S K, Perlmutter D D. A random pore model for fluid solid reactions; 1. Isothermal, kinetics control[J]. America Institute of Chemical Engineers Journal, 1980, 26(3): 379-386.

- [17] 王同华,林器.褐煤快速热解半焦的孔结构特性[J].燃料化学学报,1987,15(1):73-78.
- [18] Hurt R H, Sarofim A F, Longwell J P. The role of microporous surface area in the gasification of chars from a sub-bituminous coal[J]. Fuel, 1991,70(9): 1079-1082.
- [19] Kora K, Ida S. Gasification reactivities of metallurgical cokes with carbon dioxide, steam and their mixture[J]. Fuel,1980,59(1):59-63.
- [20] 李庆峰,房倚天,张建民,等.石油焦水蒸气气化反应特性[J].燃料化学学报,2003,31(3):204-208.
- [21] 李庆峰,房倚天,张建民,等.石油焦的气化反应特性[J].燃烧科学与技术,2004,10(3):254-259.
- [22] 李庆峰,房倚天,张建民,等.石油焦水蒸气气化过程孔隙结构和气化速率的变化[J].燃料化学学报,2004,32(4): 435-439.
- [23] 吴治国,张瑞驰,汪燮卿.炼油与气化结合工艺技术的探索[J].石油学报:石油加工,2005,21(4):1-6.
- [24] 周军,张海,吕俊复.不同升温速率下石油焦燃烧特性的热重分析[J].煤炭转化,2006,29(2):39-43.
- [25] Arthur J R. Reactions between carbon and oxygen[J]. Transactions of the Faraday Society,1951,47(1):164-178.
- [26] Li C E, Trevor C B. Temperature programmed oxidation of coke desposited by l-octene on cracking catalysts[J]. Energy & Fuels,1997,11(2):463-469.
- [27] 杨荣清,吴新,赵长遂.燃烧过程中石油焦表面形态的变化[J].煤炭转化,2005,28(4):34-38.
- [28] 沈伯雄,姚强,刘德昌,等.石油焦燃烧过程中比表面积和孔容积变化规律的实验研究[J].化工学报,2000,51(6): 784-787.
- [29] Wang J, Jiang M, Yao Y, et al. Steam gasification of coal char catalyzed by K_2CO_3 for enhanced production of hydrogen without formation of methane [J]. Fuel,2009,88(9):1572-1579.
- [30] Wang J, Yao Y, Cao J, et al. Enhanced catalysis of K_2CO_3 for steam gasification of coal char by using $Ca(OH)_2$ in char preparation[J]. Fuel,2010, 89(2):310-317.
- [31] 黄胜,吴诗勇,吴幼青,等.钾催化的石油焦/水蒸气气化反应活性及产氢特性[J].燃料化学学报,2012,40(8): 912-918.
- [32] 刘峤,李寒旭,朱邦阳,等.氧化钙对石油焦二氧化碳气化反应的影响[J].广东化工,2013,40(3):9-10.
- [33] 周志杰,熊杰,展秀丽,等.造纸黑液对石油焦- CO_2 气化的催化作用及动力学补偿效应[J].化工学报,2011,62(4): 934-939.
- [34] 李庆峰,房倚天,张建民,等.煤灰对石油焦水蒸气气化的影响[J].燃烧科学与技术,2004,10(4):359-362.