

工业丙烷气化与热解法制备炭黑

张薇, 谢洪勇

(大连理工大学过程装备与控制工程系, 辽宁 大连 116011)

摘要:以工业丙烷为燃料, 分别以空气和氧气为供氧方式, 通过不完全燃烧的方法制备了炭黑产品. 产物杂质含量为0, 20目筛余物为0, 150 μm筛余物为“无”. 对燃料的气化和热解过程及其对产物的影响进行了分析, 通过TEM及XRD等手段对其粒径、形貌、吸油值、pH值等主要性能进行了表征. 结果表明, 其尺寸在10~40 nm之间. 以氧气为原料的炭黑pH值明显低于以空气为原料的炭黑. 但以空气或氧气为原料对产物的其它性能影响不大. 得到了炭黑产量最高的工况.

关键词:炭黑; 工业丙烷; 气化; 热解

中图分类号: TQ127.1⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2004)04-0358-04

1 前言

炭黑是橡胶的补强填充剂, 90%以上的炭黑用于橡胶工业, 特别是轮胎工业^[1]. 炭黑还是油墨、涂料、化纤、制革等行业的优良着色剂或调色剂, 氧化还原反应的催化剂, 也可作为催化剂载体.

炭黑是由许多烃类物质(固态、液态或气态)经不完全燃烧或裂解生成的, 它主要由碳元素组成, 其微晶具有准石墨结构, 且呈同心取向, 其粒子是近乎球形的胶体粒子, 而这些粒子大都形成聚集体^[2].

烃类以裂解和不完全燃烧两种过程生成碳, 裂解是烃和空气在离开燃烧器前混合(预混火焰), 不完全燃烧是在离开燃烧器后, 氧扩散到气态烃的气流中(扩散火焰)^[3]. 本工作尝试以工业丙烷为原料, 通过气化与热解方法制备出了粒径小且分布均匀、杂质含量很低的优质炭黑, 并对其主要性能进行了表征, 同时分析了燃烧过程的操作参数对产物的影响.

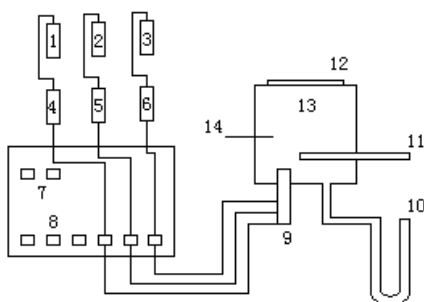
2 实验

2.1 实验装置

实验原料: 工业丙烷, 氧气, 空气由空气压缩机供给. 实验装置示意图见图1. 工业丙烷通过烧嘴在空气或氧气中发生不完全燃烧, 为了防止空气或氧气的流速过大(超过火焰在空气或氧气中的传播速度)而造成火焰熄灭, 空气或氧气先经过一个缓冲盘, 再由缓冲盘上部的很多均布小孔进入反应体系, 以减小气体流速, 稳定火焰.

2.2 实验步骤

点火后, 通过调节控制面板上的流量计控制丙烷、氧气/空气的流量, 利用热电偶监视反应产



- | | | |
|--------------------------------|----------------------|---------------------|
| 1. Oxygen | 2. Propane | 3. Air compressor |
| 4, 5, 6. Desiccation equipment | 7. Temperature meter | |
| 8. Flow meter | 9. Nozzle | 10. Barometer |
| 11. Ignition equipment | 12. Filter | 13. Reaction burner |
| 14. Thermocouple | | |

图1 以工业丙烷为原料的反应过程装置图

Fig.1 Schematic graphic of reaction equipment

物的温度,利用与炉内相通的压差计来判断炉内的压力变化,从而判断炉子顶部滤网上炭黑的收集情况:当网上的炭黑增加时,尾气的排出受到的阻力增大,压差增加;当压差增加到一定程度(本体系中为0.5 m水柱),取下滤网收集炭黑,否则,炭黑集结过多就会从网上脱落.通过改变丙烷与氧气或空气的比例得到不同工况下的产物.系统的热效率约为50%时反应体系温度为1100~1200 K,这与热电偶的测温结果一致.

2.3 检测仪器

反应体系温度由铂铑₁₃-铂热电偶测量,测量范围0~1600°C,基本误差限0.25%;原料气的体积流量由D07系列质量流量控制器测量;气体成分分析使用301A系列奥氏气体分析仪;粒径、形貌分析采用日本电子1200EX型透射电镜;晶型的确定用日本理学Rigaku D/MAX-A型X射线粉末衍射仪;炭黑的酸度测定用PHS-2C系列酸度计.

2.4 检测方法

炭黑吸油值:GB/T3780.2 炭黑结构的测定;pH值:GB3780.7 炭黑酸度的测定;筛余物:CB/T3780.11 炭黑筛余物的测定^[4];杂质:GB/T3780.12 炭黑杂质的检验^[5].

3 结果与讨论

3.1 操作条件的影响

由烃燃烧反应机理^[6]可知,当氧含量不足($C_3H_8/O_2 < 1/5$,摩尔比)时丙烷燃烧不完全,会有部分C和CO产生.在不同的工况下,改变丙烷与氧气/空气的比例,同时利用奥氏气体吸收法^[8]可以得到取样气体中O₂,CO,CO₂的比例,由质量平衡关系即可求出不同工况下C,CO,CO₂及H₂O的量.通过分析可知,丙烷-氧体系直到C/O为0.367(继续增大炭氧比将造成火焰熄灭)丙烷所发生的均为气化反应,反应产物为C,CO,CO₂,H₂O;而丙烷-空气体系在 $C_3H_8/O_2 < 0.406$ 时,反应为气化反应(此时H完全转化为H₂O),当 $C_3H_8/O_2 > 0.406$ 时,体系中还有一部分H以C₂H₄形式存在,即发生了热解反应.几种工况下的炭黑产量见表1,丙烷-空气体系的炭黑产量见图2.

表1 不同工况下的炭黑产量

Table 1 Production of carbon black under different conditions

No.	C ₃ H ₈ (×10 ⁻³ mol/s)	Air (×10 ⁻³ mol/s)	O ₂ (×10 ⁻³ mol/s)	C ₃ H ₈ /O ₂	Carbon black (×10 ⁻³ mol/s)
1	0.46	15.12		0.145	0.33
2	0.53	15.12		0.167	0.50
3	0.79	15.12		0.249	0.58
4	0.91	15.12		0.287	1.68
5	1.03	15.12		0.324	2.17
6	1.16	15.12		0.365	2.35
7	1.29	15.12		0.406	2.50
8	1.42	15.12		0.447	2.26
9	1.55	15.12		0.448	2.01
10	1.68	15.12		0.529	1.77
11	0.66		4.58	0.144	0.49
12	0.67		4.58	0.146	0.50
13	0.78		4.58	0.170	0.98
14	0.91		4.58	0.199	1.26
15	1.03		4.58	0.225	1.88
16	1.16		4.58	0.253	2.02
17	1.29		4.58	0.282	2.20
18	1.42		4.58	0.310	2.03
18	1.55		4.58	0.338	1.89
20	1.68		4.58	0.367	1.70

由以上的结果可知,对于以空气为原料的体系,炭黑产量最高的工况为C₃H₈ 1.29×10⁻³ mol/s,空气 15.12×10⁻³ mol/s,即炭氧比0.406,此时炭黑产量最高,达到2.5×10⁻³ mol/s.

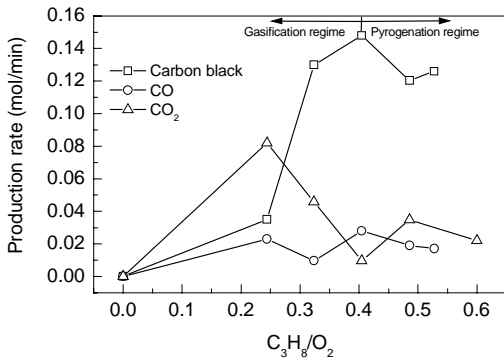


图2 丙烷-空气体系不同操作工况对产物的影响
Fig.2 Effect of different conditions on product

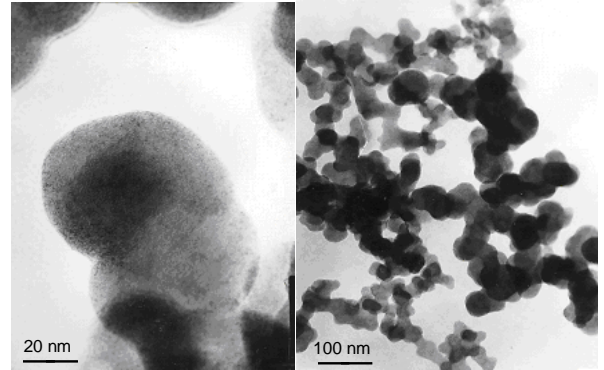


图3 以氧气为原料碳氧比为 0.146 时炭黑的 TEM 照片
Fig.3 TEM of carbon black made at C/O=0.146 using oxygen

3.2 炭黑性能表征

3.2.1 产物的形貌

从高分辨率电子显微镜照片(图3)可见,丙烷在氧气或空气中不完全燃烧,产物的形貌都符合炭黑形态的新概念^[2]:由一个或多个围绕生长中心—晶核同心取向的石墨平面层连成的连续网络组成的单元,从一个晶粒到相邻颗粒的石墨层取向同炭黑单元的外形一致,而在生长中心—晶核的石墨层是随机取向的,每一个炭黑的聚集体都有其独特的外形,它们各向异性,是不规则的。

XRD 结果证实了炭黑单元(聚集体)的有序程度介于结晶和无定性碳之间的形态,视为石墨的“准晶体”。

3.2.2 产物的粒径

电子显微术是研究基本炭黑粒子(原生粒子)形态的重要方法^[7]。利用计算机的图像分析仪对炭黑产品的 TEM 照片进行分析,得到本实验所制备的不同工况下的颗粒尺寸在 10~40 nm 之间。

3.2.3 产物的结构

采用手工操作测定炭黑吸油值,不同工况下的吸油值见图4。由图可以清楚看出,无论以空气或氧气为原料,在气化区吸油值约为 0.8,随碳氧比的增大吸油值变化不明显。在热解区内,吸油值突然增大到 1.8 左右,然后又趋于平缓。这主要是因为随着碳氧比增大,氧气的缺乏程度增大,此时,碳黑产量增大,且此时体系温度有所降低(炭化作用减慢),这样更易形成网络程度更高的高结构炭黑。此外,由于碳氧比的增大,炭黑的颗粒数增加,炭黑形成过程中颗粒的碰撞频率增大,产生了网络程度更高的炭黑。

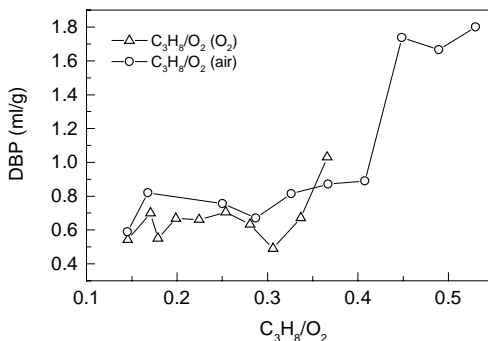


图4 吸油值随碳氧比的变化
Fig.4 Data of DBP vs. C₃H₈/O₂ ratio

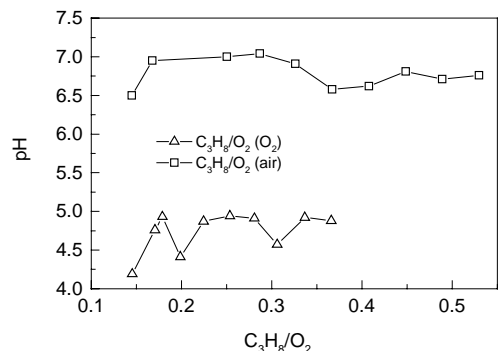


图5 pH 值随碳氧比的变化
Fig.5 pH of carbon black vs. C₃H₈/O₂ ratio

3.2.4 pH 值

炭黑的 pH 值是评价炭黑表面酸碱性的标志。在某些情况下,高酸性的炭黑通常来说相对分散较快,粘度较低并且色度较高。不同工况下的 pH 值见图 5。由图可见,以空气或氧气为原料,改变反应物的碳氧比对 pH 值的影响不大。而以氧气为原料的产物,其 pH 值(4~5)明显低于以空气为原料的 pH 值(6.5~7)。这是因为以氧气为原料,颗粒与氧的接触机会增加,因而,炭黑表面的含氧官能团增加,酸性增强。

3.2.5 炭黑的纯度

筛余物主要是炭黑生成过程中结焦形成的硬碳。炭黑中如果存在较多的筛余物会引起炭黑补强性能的恶化,影响制品的使用寿命。所以筛余物应越少越好或没有^[8]。称取 20 g(称准至 0.1 g)炭黑,放入清洁干燥的 100 目筛内,用软羊毛刷轻轻刷下,如遇到未松散的团块,用手指清擦使之松散,再用刷子轻轻刷下,直到通不过为止。结果表明,无论以空气还是氧气为原料,各产物炭黑的 150 μm ^[5]筛余物都为 0。此外,对炭黑的杂质进行了检验^[5],各工况的炭黑杂质含量均为 0。

4 结论

以工业丙烷和空气/氧气为原料制备了粒径在 10~40 nm、20 目筛余物为 0、150 μm 筛余物为“无”的炭黑,杂质含量为 0。通过改变炭氧摩尔比得到了热解炭黑与气化炭黑,热解炭黑吸油值在 1.8 左右,气化炭黑的吸油值在 0.8 左右。炭氧比对 pH 值的影响不大,以氧气为氧化剂制备的炭黑 pH 值约为 5.0,低于以空气为氧化剂所制炭黑的 pH 值(7.0)。炭黑产量最高的工况为: C_3H_8 1.29×10^{-3} mol/s,空气 15.12×10^{-3} mol/s,即炭氧比为 0.406,此时炭黑产量为 2.5×10^{-3} mol/s。

参考文献:

- [1] 李炳炎. 我国橡胶用炭黑市场前景及新产品开发动向 [J]. 橡胶工业, 1999, (46): 1-2.
- [2] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 71, 124, 141, 148.
- [3] 道奈 J B, 沃埃特 A. 炭黑 [M]. 王梦蛟译. 北京: 化学工业出版社, 1982. 118.
- [4] GB/T3780.11-1984, 炭黑筛余物的测定 [S].
- [5] GB/T3780.12-1984, 炭黑杂质的检验 [S].
- [6] 高志崇. 烃燃烧反应机理讨论 [J]. 辽宁大学学报, 2002, 29(3): 1-3.
- [7] Hall C E. Dark Field Electron Microscopy—II. Studies of Colloidal Carbon [J]. J. Appl. Phys., 1948, 19: 271-277.
- [8] Studebaker M L, Rinehart R W, Beatty J R, et al. The Effect of Carbon Black Impurity Levels on a Rubber Compound [R]. Brillica MA: Cabot Corporation, Cabot Technical Report, 1988. 7.

Production of High Quality Carbon Black by Gasification and Pyrogenation of Industrial Propane

ZHANG Wei, XIE Hong-yong

(Dept. Chem. Equipment & Control Eng., Dalian Univ. Technol., Dalian, Liaoning 116011, China)

Abstract: High purity carbon black of 10~40 nm was synthesized by industry propane/ O_2 flame and propane/air flame in both gasification regime and pyrolysis regime. The effect of fuel/ O_2 ration was investigated on the DBP and pH values, particle size and morphology. The experimental results show that the carbon black synthesized in gasification regime is suitable as filler materials, whereas, the carbon black synthesized in pyrolysis regime has higher performance in conductivity and wear. And the optimal conditions for the highest yield of carbon black were obtained to be C_3H_8 1.29×10^{-3} mol/s, air rate 1.512×10^{-2} mol/s.

Key words: carbon black; industry propane; gasification; pyrolysis