

作为催化剂载体的活性炭

赵 波 韩文锋 霍 超 刘化章*

(浙江工业大学多相催化研究所 浙江省多相催化重点实验室 杭州 310032)

摘 要 介绍了活性炭作为催化剂载体的优点、了活性炭的生产方法以及与催化剂的生产和应用密切相关的活性炭的物理及化学性质,并介绍了活性炭的改性处理的方法。

关键词 活性炭 载体 孔结构 表面性质 化学处理

Activated Carbons as Supports for Catalyst

Zhao Bo, Han Wenfeng, Huo Chao, Liu Huazhang*

(Zhejiang Province Key Laboratory of Heterogenous Catalysis, Institute of Catalysis, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract This paper introduces the advantages of activated carbons as supports for catalysts. The manufacture of the carbons is described briefly, together with their most important chemical and physical properties that are tightly related to catalysts manufacture and use of such catalysts. The treatment methods of activated carbons are also reviewed.

Key words Activated carbon, Support, Pore structure, Surface properties, Chemical treatment

活性炭的研究具有悠久的历史,早在 1785 年,Loiwtz^[1] 就注意到木炭有脱色作用。到了 1900 年,德国的 Ostrejko^[2]首次发明了用 ZnCl_2 处理煤制备活性炭的专利,标志着现代活性炭工业的开始。在随后的几十年中,由于战争和化工生产的需要,人们对活性炭的研究日益深入,已经广泛应用于分离、精制、试剂回收及公害治理。在过去的十几年中,活性炭作为催化剂载体也得到了大量应用。活性炭作为载体有以下优点:价格低廉,能耐酸碱性质稳定,具有发达的孔隙结构,巨大的比表面积和优良的吸附性能。另外负载于其上的贵金属通过炭载体的燃烧较易回收,而且活性炭的表面积、孔结构及表面官能团都会影响催化剂的性质,而炭载体的这些参数可以通过物理及化学处理的方法加以修饰^[3,4],故其作为载体的应用日益广泛,以其为载体的催化剂催化的反应种类包括卤化、氧化还原、树脂单体制造、聚合、异构化以及其它各种反应^[5]。

但是对负载于活性炭上的催化剂的进一步研究却存在着较大的困难,首先是因为活性炭具有极为复杂的孔结构,其次,不同活性炭的表面化学性质也存在较大差别,而催化剂的性能与活性炭的种类及物理、化学性质却存在着密切的关系^[6]。

1 活性炭的种类

不同种类的活性炭对催化剂的活性有很大影响,活性炭的种类主要与它的生产原料及活化

赵 波 女,28 岁,硕士生,现从事钌基氨合成催化剂的研究。*联系人, E-mail: cuihua@mail.hz.zj.cn

国家自然科学基金(20203016)、中国石油化工股份有限公司(499051)资助项目

2003-03-04 收稿,2003-07-02 修回

方法有关。

1.1 原料

活性炭可以通过各种炭质材料炭化、活化处理制得，而大多数商业活性炭并不是专门为作催化剂载体生产的，因此工业上不同原料生产的活性炭性质有较大差别。图 1 是不同原料制备的活性炭表面形貌图。

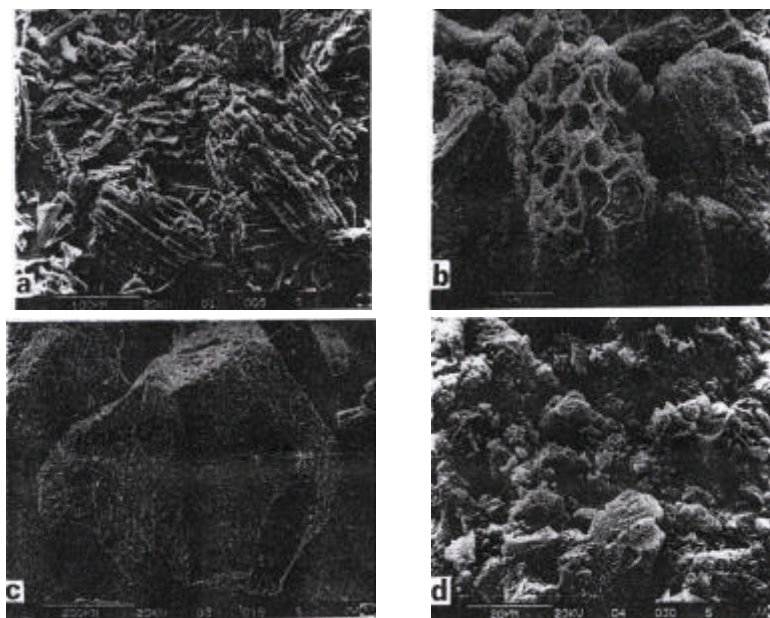


图 1 不同原料生产的活性炭的 SEM 图^[7]

Fig. 1 SEM of activated carbon produced from different materials^[7]

a 木材, b 泥煤, c 椰壳, d 烟煤

这四种炭表现出的共同性质就是具有较多微孔及大约 $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积。图 1a 原料为木材，由其生产的活性炭具有较开放的结构，存在较多 $5\sim 10\mu\text{m}$ 的大孔，从大孔延伸出中孔及微孔，这些孔大都具有针状，因此形成了一种开放的致密结构；图 1b 原料为泥煤，由其生产的活性炭也具有开放结构但存在少量大孔，并且泥煤生产的活性炭具有较高的 Si 含量；图 1c 原料为椰壳，它加工生产的活性炭与木炭和泥煤炭有较大差别，具有更加致密的结构，并呈现纤维状；图 1d 为烟煤生产的活性炭，其结构更加致密且没有表现出开放的结构。所以不同原料生产的活炭，性质存在较大差别，因此用活性炭作催化剂载体时对它的原料应进行慎重选择。

1.2 活性炭的制备方法

活性炭由含碳原料炭化、活化而得。活性炭的活化可分为物理活化^[8]和化学活化^[9]两种方法。

物理法的炭化和活化是分开的。先将原料炭化，然后用水蒸气、 CO_2 、烟道气或氧气等含氧气体作活化剂于 $873\sim 1073\text{K}$ 高温下与原料碳发生选择性氧化作用，使原料碳在局部氧化烧失过程中得到活化。

化学法就是将 ZnCl_2 、 H_3PO_4 等化学品与原料混合后在炭活化炉中加热，同时进行炭化和活化生产活性炭的方法。其中 ZnCl_2 活化法在我国是最主要的生产活性炭的化学生产方法，工业化已多年，它主要以木屑为原料，该法生产的活性炭含有大量的过渡孔。

由于活性炭的原料及活化过程的不同,在活性炭表面可能存在 Na、K、Si、Al、Zn、P、N、Fe、Ca、S 及其它元素。当活性炭作催化剂载体时,这些元素的存在会影响活性炭的硬度、表面积、氧化还原性及酸碱性,或本身就是催化剂毒物而影响催化剂的活性,还有可能会加速副反应,改变负载金属的抗烧结性,因此对催化剂的性能产生不利的影响^[10~13]。故活性炭作为催化剂载体时,生产过程中应当加入水洗或酸洗步骤,以降低无机元素及灰分的含量,部分或者全部去除活性炭表面的催化剂毒物,从而提高活性炭负载的催化剂的活性^[4,7,14]。

2 活性炭的孔结构

活性炭载体的作用之一就是提高活性组分的分散度及稳定性,从而使催化剂能提供较多的活性位,因此与催化剂的生产和应用密切相关的因素就是活性炭的孔分布以及表面积。活性炭的微晶结构决定了其发达的微细孔构造,这些微细孔是在活化过程中清除了填充在微晶间孔隙中的炭化合物和非有机成分的碳及微晶构造中部分碳所产生的空隙,其形状有平面狭缝形、直筒形、V 形、锥形、墨水瓶形和这些形式的扭曲形等^[8]。活性炭的吸附能力与这些细孔的结构及分布有密切关系,而且细孔结构随原料、活化方法、活化条件不同而异。活性炭的细孔分类没有统一的标准,一般采用苏联学者杜比宁的划分法^[15]将活性炭内部不同大小的孔隙分为大孔、中孔和微孔。

表 1 活性炭的孔径分布
Tab.1 Pore distribution of activated carbon

孔型	孔隙半径/nm	所占孔隙容积/(mL·g ⁻¹)	表面积/(m ² ·g ⁻¹)	占总表面积比例/%
微孔	$r < 1.5 \sim 1.6$	0.15~0.50	数百至超过 1000	>90
中孔	$1.5 \sim 1.6 < r < 100 \sim 200$	0.05~0.20	20~70	约 5
大孔	$r > 100 \sim 200$	0.20~0.80	0.5~2.0	—

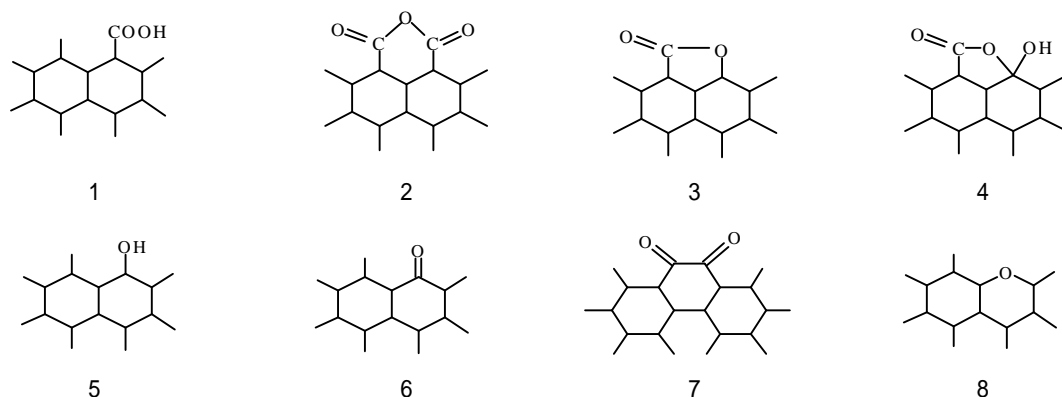
按国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)根据直径大小不同,可将孔隙分为微孔(<2nm)、中孔或过渡孔(2~50nm)、大孔(>50nm)。

活性炭的孔分布对催化剂性能也起着重要作用,因为它决定着活性组分可以沉积的表面积,从而对活性组分的分散度产生影响,而且还决定着反应物是否可以接近已沉积的活性组分。一般地讲,多孔材料使反应物较易接近催化剂的活性位,从而使催化剂具有较高的活性,另一方面使催化剂对毒物也更加敏感,因为毒物也较易穿过孔而使活性位失活。但在某些情况下也可以利用这一现象来去除我们所不期望的反应发生。

因此活性炭载体应具有折衷的孔结构,平衡大孔、中孔及微孔的比例使催化剂的性能达到最优^[16]。

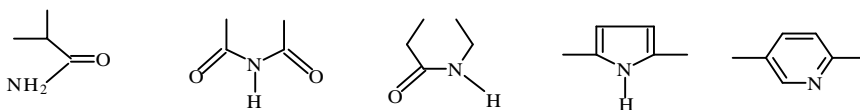
3 活性炭的表面化学性质

活性炭的表面化学性质对活性炭的导电性、抗腐蚀性、酸碱性、氧化还原性及亲水性、疏水性产生重要影响,从而最终影响催化剂的性能^[7,17]。氧和氮在活性炭表面上生成的表面化合物会对活性炭性质产生重要影响。已成功测定的活性炭表面的含氧化合物如图 2。

图 2 活性炭表面的含氧化合物^[17]Fig. 2 Surface oxygen complexes of activated carbon^[17]

活性炭表面的含氧化合物会影响其表面酸碱性, 化合物 1~5 表现出不同的酸性。具有酸性表面的活性炭具有阳离子交换特性, 而氧含量低的活性炭表面表现出碱性特征和阴离子交换特性。这些化合物的存在使疏水性的活性炭表面形成了一些局部亲水性区域, 而活性炭的亲、疏水性对催化剂的制备有重要影响。当活性炭作金属催化剂的载体时, 这些含氧化合物可能会有利于高度分散的金属微晶的产生, 而且还可以稳定金属微晶从而提高催化剂的抗烧结性^[16]。通过对活性炭不同的改性处理, 可以消除或增加这些含氧化合物的量, 从而使其达到合理分布, 以利于制备更佳的催化剂。

活性炭表面的含氮化合物主要取决于活性炭的制备方法, 活性炭表面的氮原子可以通过两种方式引入: (1) 活性炭与含氮试剂反应, 如与氨反应; (2) 用含氮原料制备。活性炭表面可能存在的几种含氮化合物如图 3^[18]:

图 3 活性炭表面的含氮化合物^[18]Fig. 3 Surface nitrogen complexes of activated carbon^[18]

总的来说, 活性炭表面化合物的确定及其对催化剂性能的影响是一个比较复杂的问题, 因此也是对活性炭为载体的催化剂研究的一个重点和难点之一。现在, 众多的研究者已经开始致力于这方面的研究^[3,6,7,16~21]。

4 活性炭的改性处理

由于活性炭并不是专门为作催化剂载体而生产的, 故商业活性炭的性质存在较大差别。因此市场购买的活性炭可能不适合作特定催化剂的载体, 为此各国学者对活性炭的改性处理作了大量的研究。

4.1 石墨化处理

石墨具有层状结构, 具有很强的电子传输能力而且结构稳定, 因此把活性炭石墨化后再作载体具有比活性炭更优良的性质。含石墨的炭制备包括下列阶段^[22]: (1) 在惰性气氛中于 1173~

3573K 下作初始热处理；(2)573~1473K 下氧化；(3)在惰性气氛中于 1173~3273K 下进一步热处理(不应当超过最初的热处理温度)。在 1273K 以下热处理时，可采用氮来建立惰性气氛，1273K 以上用氩和氦。氧化介质在 573~723K 时采用空气，1073~1273K 时采用水蒸气或 CO₂。在惰性气氛中加热时，部分炭转化为石墨，在此情况下脱除掉吸附的有机含氧基团如酮基、羟基、羧基等。用此种活性炭作为载体的钨基氨合成催化剂已经实现了工业化^[23,24]。

4.2 氧化处理

活性炭的氧化处理主要作用就是可以引入表面含氧官能团，已经证实活性炭作金属催化剂载体时其表面含氧官能团是某些金属离子的活性吸附位^[20,21,25]。活性炭的氧化处理可以分为气相氧化和液相氧化两种。气相氧化处理即用含氧的惰性气体对活性炭进行加热处理，而液相氧化剂最常用的是 HNO₃^[20,26]，此外还有 HCl^[3]、HClO^[3]、HF^[3]、H₂O₂^[27]等。液相氧化除可以引入含氧官能团外，还可以去除活性炭中的灰分。表 2 给出了不同氧化处理对活性炭性能的影响^[27]。

表 2 不同氧化处理对活性炭性质的影响^[27]

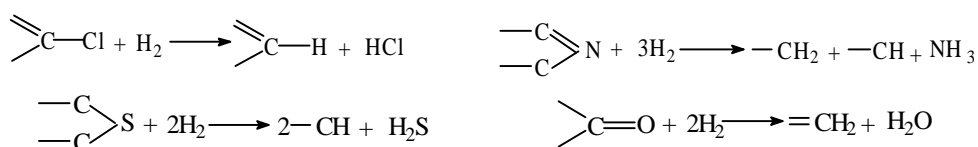
Tab. 2 Properties of activated carbons with different oxidation treatments^[27]

活性炭	微孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	中孔表面积/(m ² ·g ⁻¹)	总含氧量/%	灰分/%
A ₁	0.372	126	6.46	2.80
A ₅	0.575	173	15.51	3.81
A ₁₁	0.393	146	13.37	1.92

A₁: 原炭; A₅: 用含氧 5% 的氮气在 698K 处理 A₁ 20 h; A₁₁: 用 5 mol/L 的硝酸在沸点下处理 A₁ 6 h

4.3 氢气或惰气下高温处理

氢气或惰气下高温处理可以去除活性炭表面的某些官能团，提高活性炭的表面碱性特征。Aika 等^[28]研究发现从 1073K 到 1188K 用 H₂ 处理活性炭 12h 对活性炭的表面积及孔结构影响不大，但在处理过程中会发生如下反应：



因此它可以有效去除活性炭表面的 Cl、N、S 和 O 等酸性不纯物，提高活性炭载体的性能。

4.4 微波处理

表 3 表明了 N₂ 气氛下对活性炭进行微波处理的结果。

表 3 微波处理对活性炭性质的影响^[29]

Tab.3 Influence of microwave-treated to the activated carbon^[29]

活性炭	BET 表面积/(m ² ·g)	微孔孔容/(mm ³ ·g ⁻¹)	大孔孔容/(mm ³ ·g ⁻¹)	含氧量/%	灰分/%	pH
B	1081	517	49	6.69	5.7	9.5
B-1.5	1031	513	50	2.97	6.0	12.6
B-5	1029	516	61	2.59	5.9	12.3
B-30	963	500	59	2.46	5.9	12.4

B:原炭; B-1.5(5,30):微波处理原炭 1.5(5,30) min

由表 3 可知，微波处理可以去除活性炭表面的大部分含氧官能团，明显提高活性炭的 pH，并且与传统的加热方式相比微波处理耗时较短，只需要几分钟就可以提高活性炭表面的碱性特征。所以当载体的碱性对催化剂有利时，这不失为一个较好的活性炭处理方法。

载体上负载不同活性组分及催化不同反应时,对活性炭性质均有不同要求。因此选活性炭作载体时可以针对特定活性组分、制备方法及催化反应而对活性炭进行适当的处理,以提高催化剂的性能,这也是活性炭作催化剂载体所独具的优点之一。

5 结语

由于活性炭具有耐酸碱性,负载于其上的贵金属易回收性,较高的热稳定性以及其性质的易调变性等优点,因此它常被用作催化剂的载体。尽管过去对活性炭的研究已经取得了一些进展,但是活性炭对催化剂的制备和性能的影响并没有完全搞清楚,相信通过对活性炭载体的进一步研究其在催化领域必将得到更加广泛的应用。

参考文献

- [1] 任楠,夏建超,董安钢. 洁净煤技术, 2001, 7(2): 46~50.
- [2] [日]高岗愚,陈维译. 活性炭基础与应用. 炭素材学会编, 北京: 中国林业出版社, 1984, 1~24.
- [3] S Wang, G Q Lu. Carbon, 1998, 36(3): 283~292.
- [4] J W Shim, S J Park, S K Ryu. Carbon, 2001, 39: 1635~1642.
- [5] P Roisson, J P Brunelle, P Nortier. Catalyst Supports and Supported Catalysts. In: A B Stiles(Ed.), Boston: Butterworth, 1987: 11~17.
- [6] M Gurrath, T Kuretzky, H P Boehm et al. Carbon, 2000, 38: 1241~1255.
- [7] D S Cameron, S J Cooper, I L Dodgson. Catal. Today, 1990, 7: 113~137.
- [8] 化工百科全书(第 15 卷). 北京: 化学工业出版社, 1997, 723~741.
- [9] 吴明铂. 炭素技术, 1999, 4: 19~23.
- [10] P Ehrburger, O P Mahajan, P L Walker et al. J. Catal., 1976, 43(1): 61~67.
- [11] C H Bartholomew, P K Agrawal, J R Katzer et al. Adv. Catal., 1982, 31: 135~242.
- [12] F Rodriguez-Reinoso, I Rodriguez-Ramos, C Moreno-Castilla et al. J. Catal., 1986, 99(1): 171~183.
- [13] 王增义, 张双全, 王晓歌. 河北煤炭建筑工程学院学报, 1996, 3: 10~14.
- [14] 陈仁辉, 邵素华. 炭素, 1995, 3: 328~335.
- [15] 许国斌. 新型碳材料, 1999, 2: 13~21.
- [16] E Auer, A Freund, J Pietsch et al. Appl. Catal. A: General, 1998, 173: 259~271.
- [17] H P Boehm. Carbon, 1994, 32(5): 759~769.
- [18] 范延臻, 王宝贞. 煤炭转化, 2000, 23(4): 26~29.
- [19] G D L Puente, J A Menendez. Solid State Ionics, 1998, 112: 103~111.
- [20] Y H Li, C W Lee, B K Gullett. Fuel, 2003, 82: 451~457.
- [21] G D L Puente, A Gil, J J Pis et al. Langmuir, 1999, 15: 5800~5806.
- [22] J J McCarroll, J T K Clark, S R Tennison. 英国专利: 1468441, 1977.
- [23] A I Foster, P G James, J J Mcmarroll et al. USP: 4163775, 1979.
- [24] 李瑛, 刘化章. 工业催化, 2000, 8(3): 17~22.
- [25] F Rodriguez-Reinoso. Carbon, 1998, 36(3): 159~175.
- [26] J S Noh, J A Schwarz. Carbon, 1990, 28(5): 675~682.
- [27] J L Figueiredo, M F R Pereira, M M A Freitas et al. Carbon, 1999, 37: 1379~1389.
- [28] Z H Zhong, K Aika. Chem. Commun., 1997: 1223~1224.
- [29] J A Menendez, E M Menendez, M J Iglesias et al. Carbon, 1999, 37: s1115~1121.