

磷酸法制备活性炭活化机理研究

朱光真, 邓先伦* (中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏南京 210042)

摘要 [目的]研究磷酸法制备活性炭的活化机理。[方法]将磷酸浸渍后的木质纤维素类原料经稀酸水解后提取还原糖, 研究还原糖含量与相应工艺条件下制备的活性炭产品孔性能之间的关系。[结果]在该试验条件下, 还原糖含量与活性炭产品孔性能基本呈正相关, 而在浓硫酸添加量较高时, 呈反相关, 可能是由于浓硫酸的过度催化导致形成更小分子量的低聚糖, 对较大拓扑结构的形成不利, 反而会降低比表面积和孔的发展。[结论]为活性炭生产提供一定的理论指导。

关键词 磷酸; 活性炭; 还原糖; 机理

中图分类号 TQ424 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2011)30-18653-03

Study on Preparation Mechanism of Activated Carbon by Phosphoric Acid Activation

ZHU Guang-zhen et al (Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF, National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key Lab on Forest Chemical Engineering, SAF; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210042)

Abstract [Objective] To study the preparation mechanism of activated carbon (AC) National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization; Key Lab on Forest Chemical Engineering, SAF; Key Lab of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province by phosphoric acid activation. [Method] Reducing sugar was extracted through dilute acid hydrolysis of lignocellulosic materials impregnated with phosphoric acid and the relationship between reducing sugar content and pore texture of corresponding AC was explored. [Result] Within experimental conditions, there was a positive correlation between the reducing sugar content and pore texture of corresponding AC, while a negative correlation was seen under high dose of concentrated sulfuric acid oligosaccharides with lower molecule size, which were produced due to the excessive hydrolysis of higher concentrated sulfuric acid content, were unfavorable to form larger topological structure and on the contrary prevented the development of specific surface area and pore of AC. [Conclusion] The study provided theoretical direction for the industrial production of AC.

Key words Phosphoric acid; Activated carbon; Reducing sugar; Mechanism

关于磷酸活化制备活性炭机理的研究较多, 比较得到认同的是磷酸在生物质炭前躯体中的分散, 并通过活化后洗出磷酸在活性炭中留下孔隙^[1]; 或由于磷酸的催化降解作用^[2], 促使生物质炭前躯体的低分子化, 然后在热作用下形成气体逸出物料体系, 从而在炭中留下孔隙^[3-4]。但这2种造孔机理对活性炭中微孔和中孔的发展所起的作用至今尚未明确, 以至于活性炭生产还停留在依靠经验来完成, 使得产品质量不够稳定, 缺乏理论指导, 因此, 明确磷酸法活性炭制备机理对指导生产具有重要意义。由于木质纤维素原料的浓酸水解产生的是不同聚合度的低聚糖和单糖, 且由于浓酸水解为均相水解, 存在低聚糖和单糖的回聚, 同时有单糖的分解发生^[5]。关于还原糖含量与活性炭孔性能关系的研究至今尚未见报道, 因此, 笔者首次从磷酸浸渍阶段对其进行稀酸水解来提取其中的还原糖, 考察高浓度磷酸水解木质纤维素原料所得还原糖量与活性炭孔性能之间的关系, 为明确磷酸法制备活性炭的机理提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 试剂 杉木屑(安徽六安); 磷酸(分析纯, 南京化学试剂有限公司); 浓硫酸(分析纯, 南京化学试剂有限公司); 氢氧化钠(分析纯, 南京化学试剂有限公司); 次甲基蓝(天津市化学试剂研究所); 无水葡萄糖(国药集团化学试剂有限公司); 硫酸铜(南京化学试剂有限公司); 酒石酸钾钠(国药集团化学试剂有限公司); 亚铁氰化钾(天津市博迪化工有限公司)。

基金项目 林业公益性行业专项(201004051); “十一五”国家科技支撑计划资助(2009BADB1B03)。

作者简介 朱光真(1985-), 男, 安徽蚌埠人, 硕士研究生, 研究方向: 活性炭的制备与应用。* 通讯作者, 研究员, 硕士生导师, 从事炭质吸附材料的制备机理与应用研究, E-mail: dengx-ianlun_483@163.com。

收稿日期 2011-07-13

1% 次甲基蓝溶液: 精确称取次甲基蓝 1.0 g, 用蒸馏水完全溶解后定容至 100 ml。

1% 葡萄糖溶液(定标糖) 即 1 g/100 ml 葡萄糖溶液: 精确称取 103 °C 下烘 3 h 后的无水葡萄糖 10.000 g, 蒸馏水溶解后加入 5 ml 盐酸, 定容至 1 000 ml, 放冰箱备用。

费林试剂甲液: 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 11.7 g, 1% 次甲基蓝溶液 7 ml, 共溶后定容至 1 000 ml。

费林试剂乙液: 氢氧化钠(NaOH) 63.20 g, 酒石酸钾钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 58.50 g, 亚铁氰化钾($\text{K}_4\text{Fe}_4(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 4.70 g, 共溶后定容至 1 000 ml。

1.2 仪器 SGD-IV 全自动还原糖测定仪(山东省科学院); JA1003 电子天平(上海良平仪器仪表有限公司); SX2-4-10 箱式电阻炉(上海意丰电炉有限公司); 密封式制样粉碎机(武义县屹立工具有限公司); SHZ-III 循环水式真空泵(南京科尔仪器设备有限公司); DHG-9070 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(南京科尔仪器设备有限公司); 液压成型机(自制)。

1.3 方法

1.3.1 活性炭的制备。采用杉木屑为原料, 磷酸为主活化剂, 浓硫酸为辅助活化剂, 经塑化、捏合、成型、固化、炭活化、洗涤和干燥制备颗粒活性炭。将杉木屑粉碎至 0.25 ~ 1.40 mm 的颗粒状, 干燥后备用。称取 50.000 g 上述原料与 45% ~ 70% 的浓磷酸液按照浸渍比(纯磷酸/绝干物料) 1.8:1.0 ~ 2.7:1.0 进行混合, 同时加入所用磷酸液重量 0 ~ 6% 的浓硫酸(80% ~ 98%), 经充分搅拌混合均匀后, 置于 120 °C 烘箱中直到混合料具有相当的可塑性。然后将塑性物料经捏合均匀后, 转入液压成型机中成型得到 2 mm 柱状物料(可进一步加工得到球状物料), 无需添加任何粘结剂。将柱状(或球状)物料在 300 °C 下干燥固化 1.5 h, 然后将物料放入瓷坩

锅中 在 500 °C 马弗炉中炭活化 60 ~ 90 min 此过程无 N₂ 保护。冷却后 用去离子水洗涤物料至滤液接近中性。最后样品在烘箱中 150 °C 下干燥至恒重。

1.3.2 水解液的制备。将“1.3.1”中的原料量由 50.000 g 减少为 5.103 g 其他步骤不变 酸与物料混合均匀后 加入一定量的蒸馏水将酸浓度稀释 保证相同的液固比和酸浓度 在 100 °C 油浴中循环水冷却回流 6 h 经真空抽滤得到酸水解液 收集至 100 ml 烧杯中 加 25% NaOH 中和到 pH = 7 , 转入 100 ml 容量瓶中 在流水下冷却后定容。

1.4 分析方法

1.4.1 活性炭性能表征。活性炭产品的氮气吸附等温线测定在吸附仪 ASAP 2020 上进行 吸附温度为 77 K。样品的比表面积(S_{BET}) 由 BET 方程计算得到 总孔容(V_{tot}) 由相对压力为 0.975 处的吸附量计算得到 微孔由 D-R 方程计算得到 中孔孔容(V_{mes}) 由总孔容减去微孔孔容(V_{mic}) 得到。样品的孔径分布由 N₂ 吸附等温线通过密度函数理论计算得到。

1.4.2 还原糖的测定。

1.4.2.1 费林试剂滴定法。采用国家标准测定法(GB/T 5009.7-1985)。

1.4.2.2 还原糖测定仪。采用山东省科学院生物中心提供的 SGD-IV 型全自动还原糖测定仪(图 1)。该仪器测定原理同还原糖斐林试剂滴定法。测定方法: 接通电源(220 V) 按“开/关”键 自动启动准备程序; 用微量注射器将标准品注入反应池 完成后自动定标; 测定时 用微量注射器将被测样品注入反应池 仪器自动完成测定过程 并显示和打印测定值。

2 结果与分析

2.1 不同浓硫酸添加量下还原糖含量对活性炭孔性能的影响 在不同浓硫酸(98%) 添加量即 0、3%、6%、8% 下 经稀酸水解后所得还原糖含量与活性炭孔性能的关系见图 2。活

性炭制备条件: 磷酸液浓度为 50% 浸渍比为 2.1:1.0 300 °C 下固化 1.5 h 500 °C 下活化 1.5 h; 稀酸水解条件: 磷酸浓度 22% 液固比 7.2:1.0 100 °C 微沸 6 h。



图 1 SGD-IV型全自动还原糖测定仪

Fig.1 SGD-IV full-automatic reducing sugar determinator

由图 2 可知 当浓硫酸添加量为 0 ~ 6% 时 还原糖含量随着硫酸添加量的增加而增加 且 S_{BET} 、 V_{tot} 和 V_{mes} 随着还原糖含量的增加都出现了一个较陡的上升坡 可能是因为硫酸的添加促进了磷酸对木质纤维素原料的酸水解形成低分子多糖和单糖 且此过程还会出现多糖和单糖的回聚反应 此阶段低分子糖的尺寸有利于形成较大拓扑结构的错层石墨微晶^[6] 对孔的发展较有利。而当浓硫酸添加量达到 8% 时 虽然还原糖含量增加 但 S_{BET} 、 V_{tot} 和 V_{mes} 出现了较陡的下降坡 而 V_{mic} 却出现了较平缓的上升坡 这可能是因为此时硫酸的催化作用过度 促使纤维素水解形成了更小分子尺寸的低分子多糖和单糖 不利于形成较大拓扑结构的错层石墨微晶 对 S_{BET} 、 V_{tot} 和 V_{mes} 的发展不利 而有利于形成微孔。

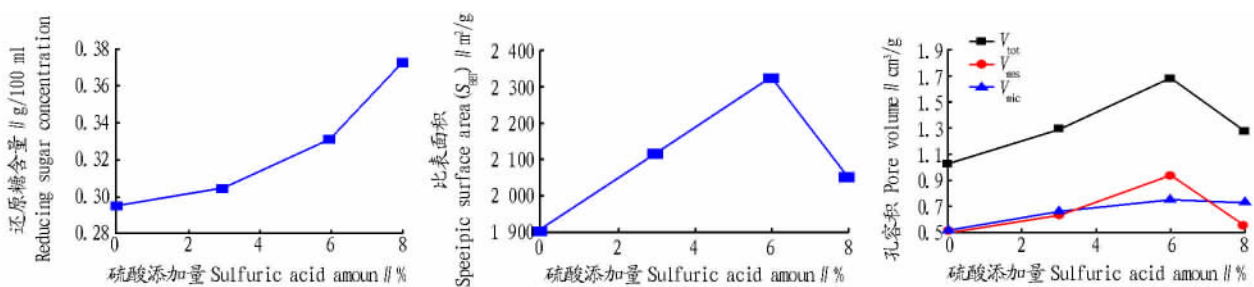


图 2 不同浓硫酸添加量下还原糖含量对活性炭孔性能的影响

Fig.2 Effect of the reducing sugar concentration under different sulfuric acid amount on pore texture of activated carbon

2.2 不同浸渍比下还原糖含量对活性炭孔性能的影响 在不同浸渍比即 1.8:1.0、2.1:1.0、2.4:1.0、2.7:1.0 下 经稀酸水解后所得还原糖含量与活性炭孔性能的关系见图 3。活性炭制备条件: 磷酸液浓度 50% 浓硫酸(98%) 添加量 2% , 300 °C 下固化 1.5 h 500 °C 下活化 1.5 h; 稀酸水解条件: 磷酸浓度 22% 液固比 9.0:1.0 100 °C 微沸 6 h。

由图 3 可知 在浸渍比为 1.8:1.0 ~ 2.7:1.0 时 还原糖含量随着浸渍比的增加而不断增加 且 S_{BET} 、 V_{tot} 和 V_{mes} 总的趋势是随着还原糖含量的增加都出现了一个较陡的上升坡 而 V_{mic} 变化不明显。这可能是因为提高浸渍即在塑化处理阶

段促进纤维素的酸水解形成较大的拓扑结构错层石墨微晶^[6] 且会有更多的磷酸与之发生酯化反应相结合 有利于比表面积和中孔的发展。

2.3 不同硫酸浓度下还原糖含量对活性炭孔性能的影响 在不同硫酸浓度即 70%、80%、90%、98% 下 经稀酸水解后所得还原糖含量与活性炭孔性能的关系见图 4。活性炭制备条件: 磷酸液浓度为 50% 浸渍比为 1.5:1.0 硫酸添加量 8% 300 °C 下固化 1.5 h 500 °C 下活化 1.5 h; 稀酸水解条件: 磷酸浓度 22% 液固比 6.2:1.0 100 °C 微沸 6 h。

由图 4 可知 随着硫酸浓度的增加 还原糖含量不断增

加,且 S_{BET} 、 V_{tot} 、 V_{mes} 和 V_{mic} 随着还原糖含量的增加呈上升趋势,除 S_{BET} 上升趋势在由硫酸浓度 80% 上升到 98% 时相对明显外,其他变化都较缓,说明低浓度浓硫酸对磷酸催化木质

纤维素原料的水解反应深度不够,难以形成较大的拓扑结构^[6]。不利于比表面积和孔的发展,在硫酸浓度为 98% 时,催化效果显著,还原糖得率较高,比表面积明显提高。

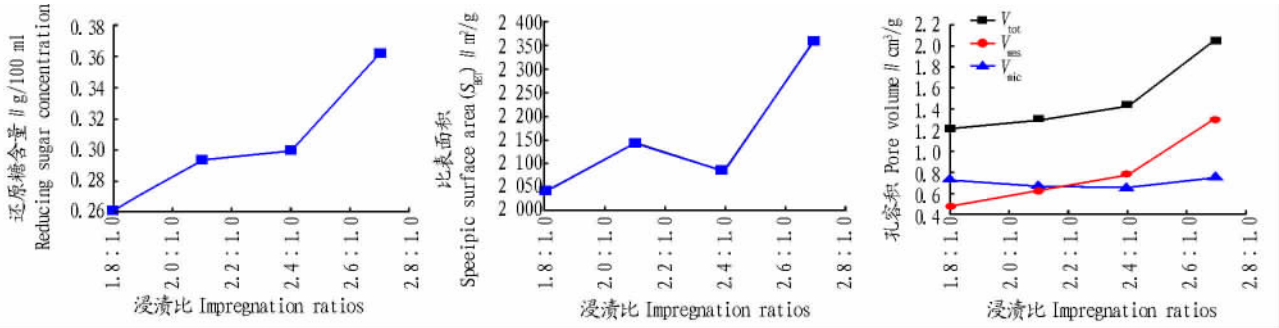


图 3 不同浸渍比下还原糖含量对活性炭孔性能的影响

Fig. 3 Effect of the reducing sugar concentration under different impregnation ratios on pore texture of activated carbon

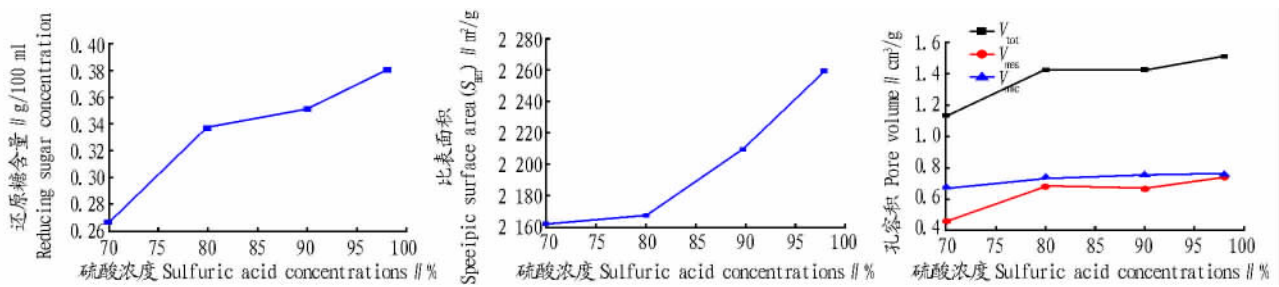


图 4 不同硫酸浓度下还原糖含量对活性炭孔性能的影响

Fig. 4 Effect of the reducing sugar concentration under different sulfuric acid concentrations on pore texture of activated carbon

2.4 不同磷酸浓度下还原糖含量对活性炭孔性能的影响 在不同磷酸浓度即 40%、50%、60%、70% 下,经稀酸水解后所得还原糖含量与活性炭孔性能的关系见图 5。活性炭制备条件:浸渍比为 2.1:1.0,浓硫酸(98%)添加量 6%,300 °C 下固化 1.5 h,500 °C 下活化 1.5 h;稀酸水解条件:磷酸浓度 22% 液固比 7.2:1.0,100 °C 微沸 6 h。

含量不断增加,且 S_{BET} 、 V_{tot} 、 V_{mes} 和 V_{mic} 随着还原糖含量的增加都呈上升趋势,只有 S_{BET} 上升趋势相对明显,当磷酸浓度增至 60% 时,还原糖含量达到最大,此后呈下降趋势,在此过程中, S_{BET} 变化趋势与之相同, V_{tot} 、 V_{mes} 和 V_{mic} 变化不大,说明 60% 的磷酸浓度对形成较大拓扑结构有利^[6],有利于比表面积的发展。

由图 5 可知,在磷酸浓度从 40% 增加到 50% 时,还原糖

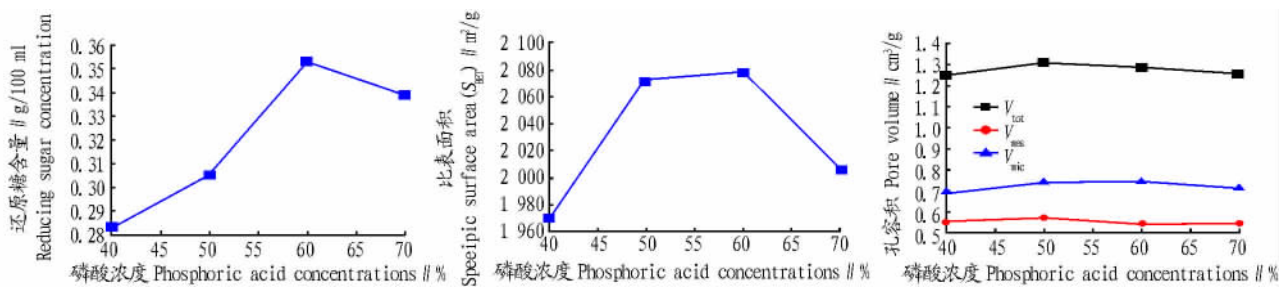


图 5 不同磷酸浓度下还原糖含量对活性炭孔性能的影响

Fig. 5 Effect of the reducing sugar concentration under different phosphoric acid concentrations on pore texture of activated carbon

3 结论与讨论

磷酸浸渍阶段产生的较多解聚不完全的低分子糖经稀酸水解产生还原糖,比表面积和孔的发展在一定程度上与还原糖含量呈正比;过度催化会产生较低分子尺寸低聚糖,对较大拓扑结构错层石墨微晶的形成不利,反而会降低比表面积和孔的发展。生产过程中对磷酸浸渍阶段糖化程度的控制可以实现定向生产。在该试验条件下,活性炭的孔结构与磷酸浸渍阶段产生的还原糖含量基本呈正比,而在浓硫酸添加量较高时,表现出反比关系,可能是由于过度催化形成了更小分子量的低聚糖,对孔的发展不利。

参考文献

[1] GUO Y P, DAVID A R. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation [J]. *Bioresource Technology* 2007 98(8): 1513 - 1521.
 [2] 左宋林,江小华. 磷酸催化竹材炭化的 FT - IR 分析 [J]. *林产化学与工业* 2005 25(4): 21 - 25.
 [3] SOLUM M S, PUGMIRE R J, JAGTOYEN M, et al. Evolution of carbon structure in chemically activated wood [J]. *Carbon*, 1995, 33(9): 1247 - 1254.
 [4] GIRGIS B S, EI-HENDAWY A A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2002 52(2): 105 - 117.
 [5] 房彩琴. 木质纤维素水解发酵制备乙醇的研究 [D]. 北京: 北京化工大学 2009: 13 - 14.
 [6] 刘佳. 玉米芯中孔炭的制备及应用研究 [D]. 天津: 天津大学 2008: 37 - 38.