

磷酸法木质素基活性炭活化过程研究

蒲瀛州^{1,2}, 徐绍平^{*1,2}, 王克超^{1,2}, 冯艳春^{1,2}, 王雯雯^{1,2}

(1. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024;

2. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:以玉米芯木质素为原料,采用磷酸活化法制备木质素基活性炭.结合 FTIR、低温氮吸附、拉曼光谱等表征手段,探究了不同活化温度(300~600 ℃)及磷酸与木质素质量比(1~3)对活性炭孔隙结构的影响,并探究磷酸活化木质素的反应机理.对比研究了有无磷酸作用下木质素受热过程中气体产物的变化规律.实验结果表明,磷酸降低了木质素中官能团的断键温度,使得 CO、CO₂ 和 CH₄ 的生成温度降低;促进了高温下(>500 ℃)木质素半焦的缩聚,使高温下 H₂ 生成量增多;中孔和微孔在 350 ℃ 以上开始发展,在 500 ℃ 孔隙最为发达,温度的进一步升高使得孔体积减小;磷酸与木质素质量比增大可以提高中孔率.在活化温度 500 ℃ 和磷酸与木质素质量比 2~3 条件下,制得活性炭比表面积达 1 046 m²/g,收率 55%.

关键词:玉米芯木质素;活性炭;磷酸活化;活化机理

中图分类号:O636.2;TQ424.1 **文献标识码:**A **doi:**10.7511/dllgxb202004003

0 引言

植物作为生物物质的重要成员,主要由纤维素、半纤维素和木质素构成^[1].纤维素和半纤维素已经实现工业上的有效利用.木质素产量巨大,来源稳定且价格低廉,但由于其来源多样,组成和结构复杂,尚未实现高价值应用.木质素是唯一具有芳香结构的天然高分子^[2],其特有的芳香结构为制备炭材料提供了基础,其中,木质素制备活性炭就是重要的研究方向之一^[3].

以磷酸作为活化试剂,简称磷酸活化法或磷酸法,常用于制备木质活性炭,具有活化温度低,活性炭比表面积较大和产率高等优点^[4].例如,张会平等^[5]用磷酸活化木屑,所得活性炭比表面积达 1 536 m²/g,炭产率约 40%;Molina-Sabio 等^[6]以桃核为原料,用磷酸活化制得比表面积 1 600 m²/g 的活性炭,炭产率 35%;Yagmur 等^[7]以磷酸活化茶叶渣,制得比表面积 1 255 m²/g,收率 46% 的活性炭.近年来,以木质素为原料采用磷酸法制备活性炭也受到关注.例如,Hayashi 等^[8]在

600 ℃,磷酸与木质素质量比为 1 条件下,制得比表面积达 1 000 m²/g 的活性炭;Gonzalez-Serrano 等^[9]以碱木质素为原料,在磷酸与木质素质量比为 2、活化温度 425 ℃ 下制得总孔体积 1.35 cm³/g、比表面积 1 459 m²/g 的活性炭.

原料组成的不同是导致产品存在差异的主要原因之一.与富含纤维素、挥发分较高的木质原料相比,由木质素得到的活性炭通常比表面积较低,不同原料组分与磷酸反应活性的差异也影响活化行为及活性炭性能. Guo 等^[10]发现,相同条件下,磷酸活化法木质素活性炭比表面积始终低于纤维素,略优于木聚糖,但木质素活性炭收率则始终高于其余二者;Solum 等^[11]指出,磷酸可以促使生物物质中化学键断裂温度降低;Yagmur 等^[7]发现微波处理下,磷酸活化过程中 CO、CO₂、C₂H₄ 的生成温度降低,固体产物增多,气体产量降低.

气体析出行为是木质素磷酸活化过程反应行为的重要指征之一,目前尚未见系统研究报道.基于此,本文以酶解木质素为原料,采用磷酸活化法

收稿日期: 2020-02-17; 修回日期: 2020-05-11.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21376046).

作者简介: 蒲瀛州(1994-),男,硕士生, E-mail: puyingzhou@163.com; 徐绍平*(1962-),男,博士,教授,博士生导师, E-mail: spxu@dlut.edu.cn.

制备活性炭,考察不同活化温度 and 不同磷酸与木质素质量比(下文简称质量比)等条件下气体产物的析出规律及活性炭产品性能的变化,以探究木质素磷酸活化的反应机理,并为木质素活性炭的生产提供指导.

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

实验用木质素由易高环保投资有限公司提供,为玉米芯经生物发酵提取纤维素和半纤维素后剩余所得,其中纤维素含量 10.6%,半纤维素含量 1.2%,木质素含量 87.8%,其余为灰分.样品分散筛分后粒径 $<0.15\text{ mm}$.木质素样品的工业分析及元素分析结果如表 1 所示,其中工业分析按照 GB/T 212—2008 测定,元素分析采用德国 Element 公司所产 Vario EL 型元素分析仪测定.活化剂为天津科密欧公司生产质量浓度 85% 磷酸溶液加去离子水配制成的质量浓度 45% 的磷酸溶液.

表 1 木质素的工业分析和元素分析

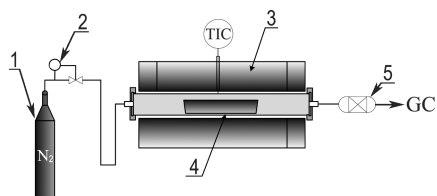
Tab. 1 Proximate analysis and elemental analysis of lignin

工业分析/(%, ad)			元素分析/(%, daf)			
$w(\text{M})$	$w(\text{A})$	$w(\text{V})$	$w(\text{C})$	$w(\text{H})$	$w(\text{N})$	$w(\text{O})^{1)}$
3.10	0.34	70.64	62.62	5.88	0.95	30.55

注:1)差减值;M 表示水分,A 表示灰分,V 表示挥发分;ad 为空气干燥基;daf 为干燥无灰基.

1.2 实验装置及方法

实验装置为一电加热管式炉,其示意图如图 1 所示.反应器内径 36 mm,长 460 mm,有效控温段约 220 mm,内置反应舟为一中空半圆柱状石墨舟,长 200 mm、宽 32 mm、高 22 mm、壁厚 5 mm.



1 高纯氮气;2 流量控制系统;3 电加热炉;4 石墨舟;5 干燥器

图 1 实验用管式炉示意图

Fig. 1 Schematic of experimental tube furnace

称取 2 g 木质素与一定量的磷酸溶液搅拌均匀后转移至石墨舟静置 1 h,以使磷酸与木质素充分接触.控制质量比在 0~3.将盛有反应物的石墨舟置于反应器中间,通入 N_2 排空 30 min 后开始加热, N_2 作为保护气及载气直至实验结束.实验过程中每隔 10 min 采集一次产气并送气相色谱检测.实验结束后,固体产物在 N_2 保护下冷却至接近室温后取出,其中木质素炭化固体产物(以下统称半焦)直接称重后密封保存,磷酸活化产物破碎后加去离子水搅拌 3 h 以使磷酸充分溶解,去离子水冲洗抽滤至 $\text{pH} \approx 7$,所得固体产物(以下统称活性炭)置于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥 12 h 后称重保存以备检测.实验参数:载气流量 40 mL/min ;加热程序为室温经 30 min 至 $150\text{ }^\circ\text{C}$,停留 30 min 以脱除反应物中水分,然后 20 min 内升温至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,停留 90 min,之后以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 加温速率升温至不同的活化温度($400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$)并停留 60 min 后,停止实验冷却至室温.炭收率计算公式如下:

$$Y_{\text{solid}} = \frac{m_{\text{solid}}}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_{solid} 为反应物经水洗、干燥后所得活性炭质量(g); m_1 为参与反应的木质素质量(g).木质素炭化收率计算类似于上述公式,将木质素炭化后得到半焦质量直接代入 m_{solid} ,即得木质素炭化后固体收率.

气体产物收率通过气体产物分布曲线,经气体浓度与时间积分后估算,其计算公式为

$$Y_{\text{gas}} = \frac{m_{\text{gas}}}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

其中

$$m_{\text{gas}} = \frac{pV}{RT} \times M_{\text{gas}} \quad (3)$$

$$V = \frac{Aq}{100 \times 1\,000\,000} \quad (4)$$

式中: m_{gas} 为各气体质量(g); p 为大气压,取 $101\,325\text{ Pa}$; V 为室温下气体体积(m^3); M_{gas} 为各气体相对分子质量; R 为气体热力学常数, $8.314\text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; T 为室温,取 303.25 K ; A 为气体浓度曲线与横坐标轴(时间)所围成面积的积分($\% \cdot \text{min}$); q 为实验过程中 N_2 流量(mL/min).

由于原料数量较少,液体产物收率为利用物

料平衡估算,即:

$$Y_{\text{liquid}} = (1 - Y_{\text{solid}} - Y_{\text{gas}}) \times 100\% \quad (5)$$

1.3 产物分析

实验产气组成由 GC7900 气相色谱仪检测,其中 H_2 及 N_2 经 $3 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$ 5A 分子筛填充柱分离后由 TCD 检测器分析, CO 、 CO_2 、 CH_4 及 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 经 $3 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$ GDX-102 分子筛填充柱分离后由 FID 检测器分析. 载气均为氩气,柱温 $60 \sim 130^\circ\text{C}$ 程序升温控制,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,产气组成经单点外标法确定. 固体产物孔结构参数由 JW-BK122W 型低温氮吸附仪测得,其中比表面积由 BET 方程计算,总孔体积 V_t 由相对压力 $p/p_0 = 0.98$ 下吸附液氮体积测得,微孔体积 V_{mic} 由 t 图法测得,中孔体积为总孔体积与微孔体积的差值,中孔率为中孔体积与总孔体积之比. 固体产物的红外谱图所用仪器为 Thermo-Fisher 公司产 NICOLET6700 型 FTIR 光谱仪,样品经 KBr 研磨压片扫描并扣除背景后得到红外谱图,扫描范围 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$. 拉曼光谱分析由 Thermo-Fisher 公司产激光共聚焦显微拉曼光谱仪测得,激光波长 532 nm ,功率 1.5 MW ,曝光时间 60 s ,曝光次数 3 次.

2 结果与讨论

2.1 木质素炭化及磷酸活化气固产物收率

图 2 所示为不同温度下木质素炭化和磷酸活化木质素后气体及炭收率(均以原料木质素质量为基准)的变化. 随反应温度升高,木质素炭化及磷酸活化气液产物收率升高,炭收率降低,活化气体及液体产物收率略低于炭化,但活性炭收率高于半焦收率,且二者收率差随温度升高而扩大. 高温促进木质素热解,挥发分逸出增加,因此半焦收率降低. 磷酸抑制了木质素热解过程中挥发物的逸出,因此活性炭收率大于半焦. 木质素中含有大量的酚羟基和醇羟基,这些官能团可能与磷酸及其受热过程脱水生成的焦磷酸(215°C)、偏磷酸(317°C)发生交联反应,形成磷酸酯或聚磷酸酯等,减少了挥发分的产生,使气体和液体产物收率降低,炭收率提高^[7]. 根据高温下木质素活性炭收率与半焦收率差增大推测,偏磷酸与焦磷酸相比更有助于木质素含氧官能团的交联反应. 固体产

物收率之差随温度的升高逐渐扩大,主要是因为随温度升高木质素热分解程度增大,半焦收率降低,而磷酸活化过程中,通过与木质素交联的方式使更多挥发分得以保留;其次,活性炭中孔隙的发展也使得挥发分析出过程中更容易在其中积炭^[12].

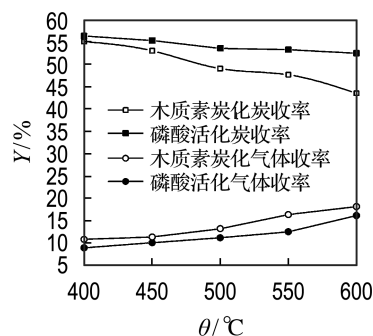


图2 木质素炭化及磷酸活化气体和炭收率

Fig. 2 The yield of gas and solid products from lignin carbonization and H_3PO_4 activation

2.2 木质素炭化及磷酸活化气体产物分布

图3是木质素炭化及磷酸活化过程中每克木质素所产生气体的质量. 木质素炭化及磷酸活化

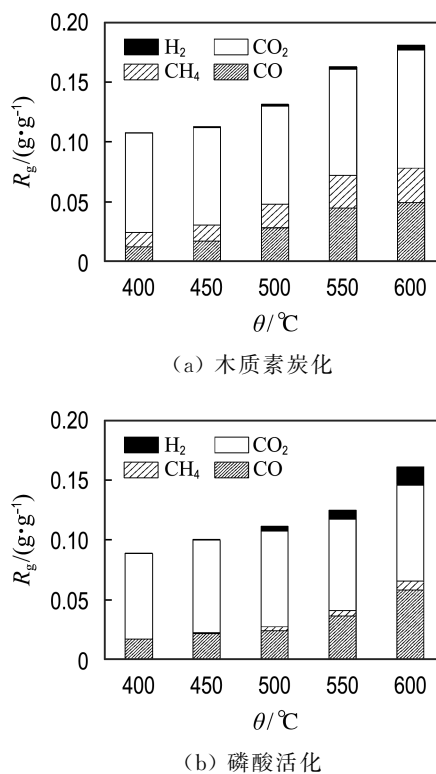


图3 不同温度下单位原料产生气体质量

Fig. 3 The mass of gas produced from feedstock at different temperatures

过程中,主要生成 CO 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2 . 产生于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 , 其量极少($<0.01\%$), 因此未列出. 各气体产量随温度升高而增大, 其中 CO_2 质量占比最大, CO 次之. 磷酸活化导致气体总产量降低, 其中, CO 、 CH_4 和 CO_2 产量降低, H_2 产量增大, 但在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, CO 产量有所提高.

图 4 所示是木质素炭化及磷酸活化过程中 CO 含量随温度的变化情况. 炭化过程中, CO 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 以上开始生成, 含量随温度升高而增大. 活化过程中, CO 的产生分成了两个区间: $250\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温区间, 以及 $>350\text{ }^\circ\text{C}$ 的相对高温区间. 磷酸活化使 CO 生成温度降低至 $250\text{ }^\circ\text{C}$. CO 的生成可能与木质素各结构单元之间或侧链官能团的断裂有关, 磷酸及其衍生物则促进了其断裂, 使得断裂温度降低并转化为 CO , 但这一作用在低温下并不完全, 因此在更高温度($600\text{ }^\circ\text{C}$)时, 活化产生的 CO 含量再一次升高. 木质素结构单元中及侧链官能团的断裂是交联并形成无定形碳的前提, 因此, 活化过程中磷酸的作用之一就是促进木质素结构单元之间或侧链官能团的初步断裂, 为芳环的重构提供条件.

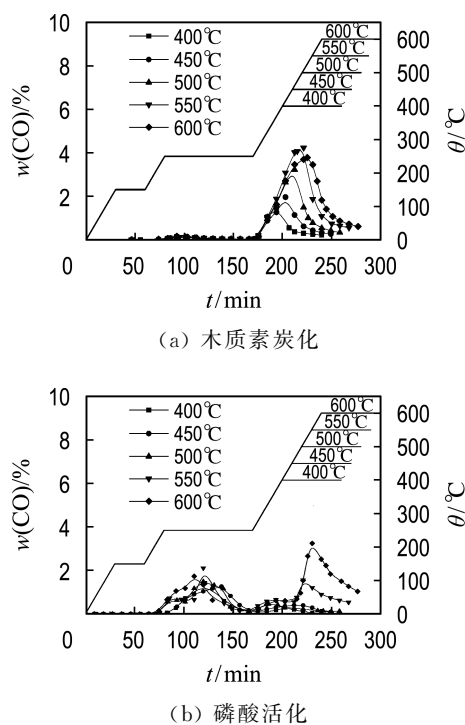


图 4 CO 含量随温度变化

Fig. 4 The evolution of CO content with temperature change

图 5 所示是木质素炭化及磷酸活化过程中 CH_4 含量随温度的变化. 炭化过程中, CH_4 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以上开始生成, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 含量达到最大, 不同的终温下 CH_4 含量接近. 磷酸活化时从低温到高温, 始终有低含量 CH_4 不断生成, 而在不同活化温度下, CH_4 的含量显著低于炭化. CH_4 来自木质素中特定官能团, 其在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 基本完全断裂并转化为 CH_4 , 磷酸则使其断裂及转化温度降低. CH_4 可能与木质素中丰富的甲氧基有关, 其在炭化时脱离木质素结构主体的温度需要达到 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 磷酸使得其脱离温度降低, 低温下侧链官能团减少. 活化过程中磷酸的作用之二可能为促进侧链官能团的脱除, 这可以为芳环化合物的交联和缩聚并形成炭提供有利条件.

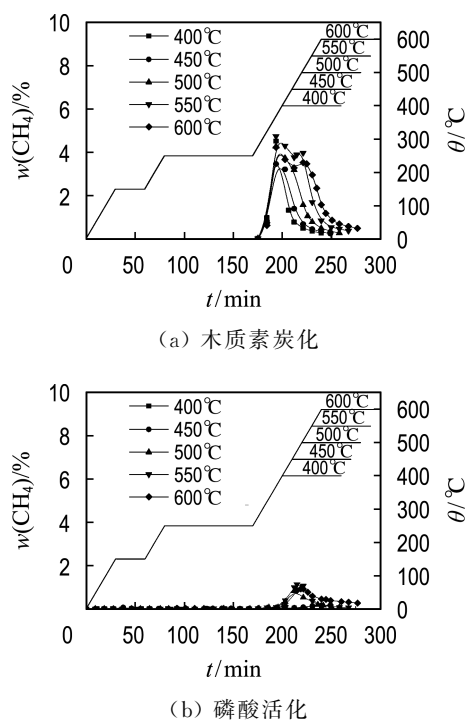


图 5 CH_4 含量随温度变化

Fig. 5 The evolution of CH_4 content with temperature change

图 6 所示是木质素炭化及磷酸活化过程中 CO_2 含量随温度的变化. 炭化过程中, CO_2 主要生成在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $>400\text{ }^\circ\text{C}$ 两个区间, 高温下 CO_2 含量大于低温, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右含量最大. 磷酸使 CO_2 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始产生, 并且在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间的分布范围变宽. 相较于炭化, 磷酸活化使得更多 CO_2 在低温下生成, 这导致了高温下 CO_2 含量降

低.从结构上看, CO_2 和 CO 可能主要来自于木质素中的碳氧类官能团如醚、羰基、羧基等.由于木质素中醚键占木质素各结构单元连接键的50%以上, CO 和 CO_2 可能来自于此.木质素炭化过程中,气体产物的分布分为两个温度区间可能意味着官能团或结构单元之间连接键的断裂也分为两个阶段:低温下的初步断裂和高温下的进一步断裂.磷酸使得化合键的断裂温度降低,这使得木质素各结构单元得以在低温下相互分离,并为高温下芳环的重新整合形成炭提供了有利条件.

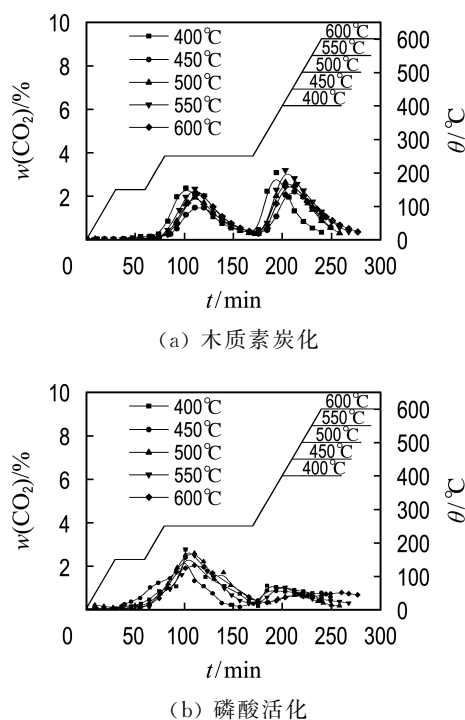


图6 CO_2 含量随温度变化

Fig. 6 The evolution of CO_2 content with temperature change

图7所示是木质素炭化及磷酸活化过程中 H_2 含量随温度的变化.终温低于 450°C 时,木质素炭化及活化过程中,其生成的 H_2 最高含量约2%.当温度高于 500°C , H_2 的含量随终温的升高而增大,且活化过程 H_2 远多于炭化的.为了确定 H_2 的来源,对仅加入磷酸时在 500 及 600°C 下单独受热进行了空白实验,结果表明磷酸在此温度下产生的 H_2 最多, 500°C 时为0.5%, 600°C 时为1.2%.因此,温度大于 500°C 时,磷酸促进了木质素产生 H_2 .与其他气体相比, H_2 的产生时间最晚,所需要的温度最高,结合木质素自身所特有的

芳环结构,其可能来自于木质素各结构单元及侧链官能团断裂之后芳环发生的缩聚反应,磷酸可能促进了木质素在高温下脱氢和缩聚,因此 H_2 大量生成.

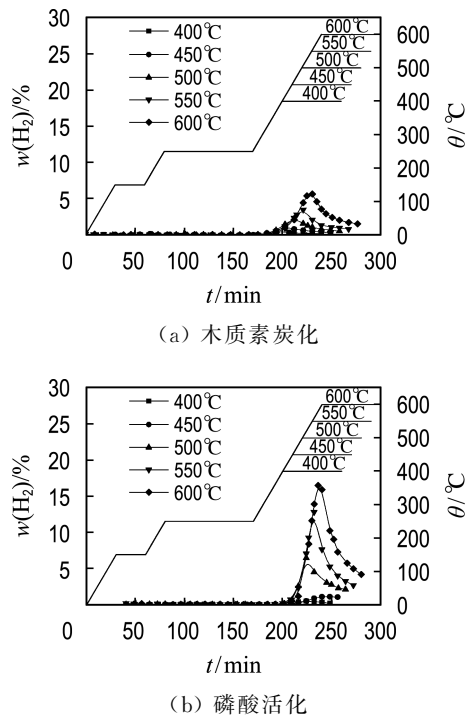


图7 H_2 含量随温度变化

Fig. 7 The evolution of H_2 content with temperature change

2.3 半焦及活性炭红外分析

气体来源于不同官能团受热后从木质素结构主体上断裂后的热化学转化.为了探究各气体的可能来源,验证基于木质素结构的推测,对木质素原样及 250 、 400 、 500 、 600°C 下木质素炭化和磷酸活化后固体产物进行了红外表征,如图8所示.表2给出了样品中不同波数对应特征峰的官能团归属^[13-14].

CO 主要来自于木质素中羰基类官能团.木质素炭化过程中, CO 在 $>350^\circ\text{C}$ 以上产生,对应 1650 cm^{-1} 共轭羰基在 400°C 消失, 500°C 达到最大值,对应 1700 cm^{-1} 非共轭羰基在 600°C 消失.因此推测,木质素炭化中, CO 主要来源于木质素中的羰基类官能团.磷酸活化过程中, CO 在 250°C 产生,高温下含量显著低于炭化的, 250°C 下消失的共轭羰基可能对应低温下的 CO ,而非共轭羰基在活化温度 500°C 消失对应着高温下产

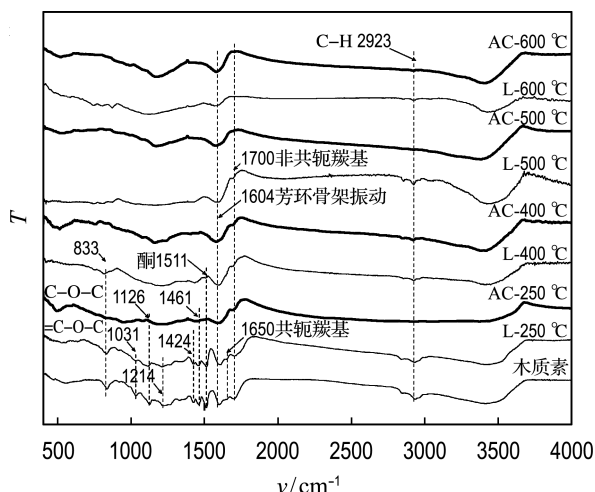


图 8 不同温度下半焦及活性炭红外谱图

Fig. 8 FTIR spectra of semi-char and ACs at different temperatures

表 2 半焦及活性炭主要官能团特征峰归属

Tab. 2 Characteristic peaks of functional groups and their assignments of semi-char and ACs

波数/ cm^{-1}	官能团及其特征峰归属
2 860~2 970	脂肪族、芳环中 C—H 伸缩振动
1 700	非共轭羰基
1 650~1 655	共轭羰基
1 600~1 605	芳环骨架振动
1 510~1 560	酮
1 460~1 470	甲基、亚甲基或甲氧基中 C—H 变形振动
1 424	芳核 C—H 平面变形振动
1 200~1 275 及 1 020~1 075	=C—O—C
1 070~1 150	C—O—C
833~835	芳核 C—H 平面外弯曲振动

生的 CO. 磷酸使得羰基的断裂温度降低, CO 得以在 250 °C 生成, 而高温下生成的 CO 说明磷酸对羰基类官能团的催化断裂作用在低温下不完全, 当温度进一步升高, 该促进作用加强, 反映在气体变化中, 则对应 CO 在高温下含量再一次升高.

CH_4 主要来自于木质素中甲氧基或甲基、亚甲基. 炭化过程中, CH_4 在 400 °C 含量即达到最大, 对应红外谱图发现, 1 461 cm^{-1} 处对应甲氧基或甲基、亚甲基中 C—H 变形振动, 其在木质素炭化和磷酸活化 400 °C 以上消失, 推测其对 CH_4 的

生成有主要贡献, 低温下持续低浓度 CH_4 的产生意味着磷酸在一定程度上促进了官能团的低温脱除.

CO_2 主要来自于木质素中醚键和酮类官能团. 由于木质素低温炭化过程 (<250 °C) 基本只产生 CO_2 , 对比木质素原样和经过 250 °C 炭化样品, 1 511 cm^{-1} 对应酮类官能团, 1 214、1 031 cm^{-1} 对应的芳基醚键以及 1 126 cm^{-1} 对应的烷基醚特征峰减弱可能对应着低温下 CO_2 的产生. 炭化温度升高, 400 °C 下醚键特征峰完全消失, 酮类官能团则基本消失, 这与炭化过程中 CO_2 在 400 °C 左右含量再次升高相对应. 磷酸活化过程中, CO_2 主要产生在 250 °C, 高温下峰值含量显著降低, 不随活化终温改变, 结合红外谱图, 发现 250 °C 下活性炭的醚键和酮类官能团特征峰消失. 因此, 醚键和酮类官能团是木质素热解过程中 CO_2 的主要来源, 其中低温下 CO_2 主要来自醚键, 而高温下酮类有主要贡献.

H_2 的产生来自于木质素中 H 的脱除和芳环的聚合. 炭化过程中, H_2 在 400 °C 以上开始生成, 1 424、833 cm^{-1} 对应芳核上 C—H 振动, 二者在 400 °C 以上吸收峰消失, 因此 H_2 可能来自于芳核上 H 的脱除. 磷酸活化过程中, 芳核上 C—H 振动在 250 °C 即消失, 说明磷酸对芳核 C—H 的脱除也有一定的促进作用, 这也有利于芳环的聚合.

2.4 活性炭孔隙变化分析

2.4.1 活化温度对活性炭孔隙的影响 图 9 所示为质量比为 3 时活性炭微孔、中孔体积和比表面积随活化温度的变化. 随反应温度的升高, 微孔和中孔体积、比表面积先增大后减小. 300 °C 及以下微孔体积基本为零, 但中孔体积已经达到 0.46 cm^3/g , 之后随温度升高孔体积开始增大, 在 500 °C 达到最大值, 微孔体积为 0.40 cm^3/g , 中孔体积为 0.69 cm^3/g . 温度升高至 600 °C 后, 微孔体积减小至 0.38 cm^3/g , 中孔体积减小至 0.49 cm^3/g . 比表面积在产生微孔后急剧增大, 在 500 °C 达到最大值, 为 1 055 m^2/g , 之后随微孔体积降低有小幅减小. 活性炭中, 微孔对比表面积的贡献最大, 中孔对比表面积的影响相对较小. 500 °C 以下孔体积的发展主要与磷酸、偏磷酸及焦磷酸和木质素的交联有关. 300 °C 以下中孔已

经产生,说明在此温度下,偏磷酸等磷酸衍生物已经与木质素各结构单元相连并形成一定的孔隙,但此时孔隙较宽,因此主要产生的是大于2 nm的中孔.温度继续升高,中孔继续形成的同时部分开始收缩形成微孔,因此比表面积增大.500 ℃以上,过高的温度导致的中孔和微孔的收缩是孔体积及比表面积下降的主要原因.孔体积的下降还可能与温度过高导致芳环的过度聚合有关^[11].

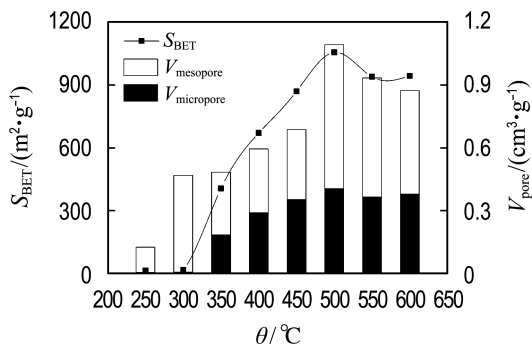


图9 不同活化温度下活性炭孔体积及比表面积

Fig. 9 The pore volume and S_{BET} of ACs at different activation temperatures

活化温度可以调节孔隙结构.500 ℃活化温度下可以制备中孔和微孔丰富的活性炭,也可以通过升高活化温度,得到微孔占主导的产品.根据比表面积及孔体积变化,选择500 ℃为相对较优的活化温度,探究不同质量比对活性炭孔隙结构的影响.

2.4.2 质量比对活性炭孔隙的影响 图10所示为500 ℃下活性炭微孔、中孔体积及比表面积随质量比的变化.不同质量比下活性炭收率基本不变,在质量比为2时达到最大,为55%.随着质量比的增大,中孔体积和比表面积增大,微孔体积先增大,在质量比为2时为0.41 cm³/g,之后基本不变.质量比从1增大至1.5,中孔体积基本不变,微孔体积从0.37 cm³/g增大至0.41 cm³/g,比表面积从842 m²/g增至1007 m²/g,说明质量比为1时,活化剂不足导致中孔和微孔的发展不足,比表面积也较小.进一步增大质量比,微孔基本不变,而中孔体积从0.25 cm³/g增大至0.69 cm³/g,中孔率达63%.质量比决定了磷酸及其衍生物的量,进而影响活化剂与木质素的交联程度以及中孔的生成.一部分中孔在温度作用

下收缩形成微孔,但在质量比>2以后,微孔体积并不随中孔体积的增大而增大,这可能是因为微孔的形成更多的需要通过活化温度来进行调节,而在500 ℃活化温度下,微孔体积已经趋于完全,因此微孔体积基本不变.

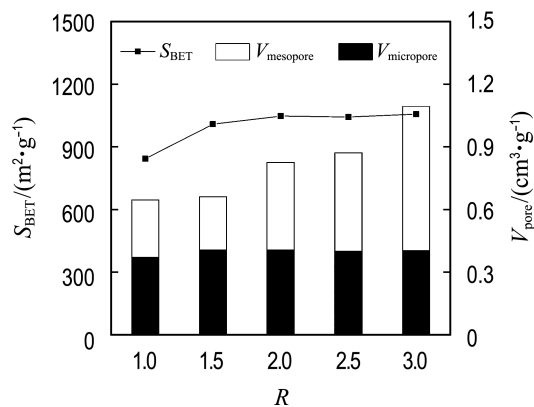


图10 不同质量比下活性炭孔体积及比表面积

Fig. 10 The pore volume and S_{BET} of ACs at different mass ratios

质量比的提升可以促进中孔的产生,对微孔影响相对较小.对于特定的产品,可以通过提高质量比来得到中孔丰富的活性炭,从而对产品孔结构进行定向调控.

2.5 活性炭拉曼光谱分析

拉曼光谱分析广泛应用于碳材料结构分析,其中D峰(1360 cm⁻¹)对应碳材料的缺陷位或无序化碳,G峰(1580 cm⁻¹)对应石墨化碳,通常用这两处的峰强之比 I_D/I_G 来表示碳材料的石墨化程度,其值越大,表明该材料石墨化程度越小.图11为300~600 ℃,不同活化温度下活性炭的拉曼谱图.随温度的升高, I_D/I_G 逐渐增大,表明活性炭中无序化碳逐渐增多.此外,温度500 ℃及以上,D峰和G峰的拉曼光谱发生了一定的红移(即频率减小).Shimodaira等^[15]在应用拉曼光谱对不同种类活性炭的研究中提出,拉曼光谱中D峰和G峰的红移可能与结构中C与C之间成键方式有关, I_D/I_G 也可以表示碳材料中sp² 杂化团簇大小或C原子的sp² 与sp³ 杂化比值,H原子的存在可以抑制C的sp² 杂化,从而使得sp² 杂化比例降低,或 I_D/I_G 减小.这也是为什么红移发生在500 ℃及以上的样品中.在气体变化规律中发现,温度升高到500 ℃以上会有大量H₂产生,

而 H 原子的脱除导致了 sp^2 杂化增多, 团簇增大. 高温下孔体积的减小也与此有关: H_2 大量产生, 意味着芳环聚合度增加, sp^2 团簇增大, 芳环的聚合度增加导致了孔体积在高温下的减小.

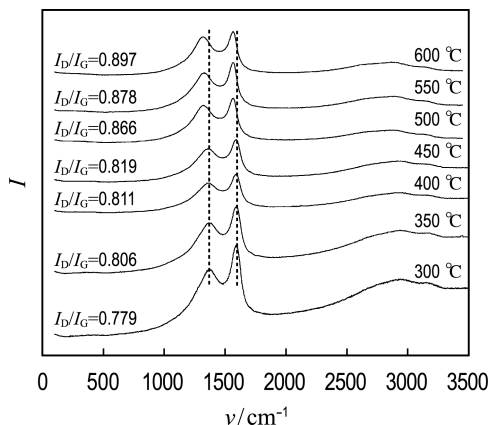


图 11 不同活化温度下活性炭拉曼光谱图

Fig. 11 Raman spectra of ACs at different activation temperatures

3 结 语

磷酸活化降低了木质素结构单元及侧链官能团的断裂和脱除温度, 使得 CO 、 CO_2 、 CH_4 的生成温度降低. 侧链官能团的低温脱除有利于磷酸及其衍生物与各结构单元的交联, 进而有利于孔隙的发展. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右中孔开始产生, 温度进一步升高, 中孔体积增大的同时开始热收缩形成微孔, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时孔隙结构最为发达. 高温下 ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) 磷酸促进半焦缩聚, 使得 H_2 增多, 中微孔收缩, 孔体积减小, 比表面积下降. 磷酸与木质素质量比可以调节中孔体积, 质量比的增大可以促进制备中孔发达的活性炭.

磷酸活化木质素所得活性炭中孔率可达 63% , 丰富的中孔使得其在有机大分子污染物、重金属吸附以及水处理方面存在广阔的潜在应用价值.

参考文献:

[1] 路 瑶, 魏贤勇, 宗志敏, 等. 木质素的结构研究与应用 [J]. 化学进展, 2013(5): 838-858.
LU Yao, WEI Xianrong, ZONG Zhimin, *et al.* Structural investigation and application of lignins [J]. *Progress in Chemistry*, 2013 (5): 838-858. (in

Chinese)

- [2] LI Changzhi, ZHAO Xiaochen, WANG Aiqin, *et al.* Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(21): 11559-11624.
- [3] SUHAS, CARROTT P J M, RIBEIRO CARROTT M M L. Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2007, **98**(12): 2301-2312.
- [4] QIN Chong, CHEN Yao, GAO Jianmin. Manufacture and characterization of activated carbon from marigold straw (*Tagetes erecta* L) by H_3PO_4 chemical activation [J]. *Materials Letters*, 2014, **135**: 123-126.
- [5] 张会平, 叶李艺, 杨立春. 磷酸活化法制备木质活性炭研究 [J]. 林产化学与工业, 2004(4): 49-52.
ZHANG Huiping, YE Liyi, YANG Lichun. Preparation of activated carbon from sawdust by phosphoric acid activation [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2004 (4): 49-52. (in Chinese)
- [6] MOLINA-SABIO M, RODRÍGUEZ-REINOSO F, CATURLA F, *et al.* Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid [J]. *Carbon*, 1995, **33**(8): 1105-1113.
- [7] YAGMUR E, INAL I I G, GOKCE Y, *et al.* Examination of gas and solid products during the preparation of activated carbon using phosphoric acid [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **228**: 328-335.
- [8] HAYASHI J, KAZEHAHA A, MUROYAMA K, *et al.* Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation [J]. *Carbon*, 2000, **38**(13): 1873-1878.
- [9] GONZALEZ-SERRANO E, CORDERO T, RODRIGUEZ-MIRASOL J, *et al.* Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H_3PO_4 activation of lignin from kraft black liquors [J]. *Water Research*, 2004, **38**(13): 3043-3050.
- [10] GUO Yanping, ROCKSTRAW D A. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and kraft lignin by H_3PO_4 activation [J]. *Carbon*, 2006, **44**(8): 1464-1475.
- [11] 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.
- [12] ZUO Songlin, YANG Jianxiao, LIU Junli, *et al.* Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material [J]. **Fuel Processing Technology**, 2009, **90**(7/8): 994-1001.
- [13] MAO Haiyan, CHEN Xianwen, HUANG Runzhou, *et al.* Fast preparation of carbon spheres from enzymatic hydrolysis lignin: Effects of hydrothermal carbonization conditions [J]. **Scientific Reports**, 2018, **8**(1): 9501.
- [14] YANG Haiping, YAN Rong, CHEN Hanping, *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. **Fuel**, 2007, **86**(12/13): 1781-1788.
- [15] SHIMODAIRA N, MASUI A. Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials [J]. **Journal of Applied Physics**, 2002, **92**(2): 902-909.

Study of phosphoric acid activation process of lignin-based activated carbons

PU Yingzhou^{1,2}, XU Shaoping^{*1,2}, WANG Kechao^{1,2}, FENG Yanchun^{1,2}, WANG Wenwen^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Corncob lignin is used to prepare lignin-based activated carbons (ACs) by phosphoric acid activation. The FTIR, low temperature N₂ adsorption and Raman spectra are adopted to investigate the effects of activation temperature (300-600 °C) and H₃PO₄ and lignin mass ratio (1-3) on the pore structures of ACs and activation mechanism. Comparative study is conducted on the evolution of gas products during the heating of lignin with or without H₃PO₄. The results indicate that the presence of H₃PO₄ lowers the functional groups' bond-cleavage temperature, thus lowers the forming temperature of CO, CO₂, CH₄. Besides, H₃PO₄ also facilitates the aromatization of biochar at high temperature (>500 °C), hence improves the H₂ concentration. Mesopores and micropores develop above 350 °C, and reach the maximum at 500 °C. A higher temperature will lead to an over aromatization and result in the decreasing of pore volume. A larger H₃PO₄ and lignin mass ratio may induce a higher mesoporous volume. With the activation temperature of 500 °C and H₃PO₄ and lignin mass ratio of 2-3, the BET surface of ACs reaches 1 046 m²/g, and the yield is 55%.

Key words: corncob lignin; activated carbon; phosphoric acid activation; activation mechanism