

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2024.03.009

综述评论——生物质材料

基于不同原料的碳分子筛制备技术及其 应用研究进展

何聂燕, 李学琴, 刘鹏, 李艳玲, 孙堂磊, 雷廷宙*

(常州大学 城乡矿山研究院 常州市生物质绿色安全高值利用技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要:碳分子筛(CMS)具有孔隙结构发达、孔径分布均匀、热稳定性高等优点,可用于吸附、催化等领域。本文从 CMS 制备技术及其应用入手,介绍了煤、有机高分子聚合物和生物质作为 CMS 制备原料的性能差异,比较了活化法、沉积法、热缩聚法和模板法等方法制备 CMS 的优缺点,其中,炭化法、活化法及热缩聚法操作简单,但炭化法对原料要求高,活化法使用 KOH 等活化剂易产生有毒废水,热缩聚法则能耗较高;苯沉积法和模板法都可调节孔径结构,但苯沉积受沉积温度、流速等因数影响,而模板法与活化法一样,易产生有毒废水。重点阐述 KOH 活化法和苯类气相沉积法制备 CMS 的原理,以及可以利用减少 CMS 晶粒尺寸、引入空心或多级孔结构、保留微孔提供的催化活性中心等 CMS 改性方式来提高 CMS 性能。总结了 CMS 在吸附分离、催化等领域的应用现状,对 CMS 的发展方向进行了展望。

关键词:碳分子筛;研究进展;催化剂;吸附剂;展望

中图分类号:TQ35

文献标志码:A

文章编号:1673-5854(2024)03-0064-09

引文格式:何聂燕,李学琴,刘鹏,等.基于不同原料的碳分子筛制备技术及其应用研究进展[J].生物质化学工程,2024,58(3):64-72.

Research Progress on Preparation Technology and Application of Carbon Molecular Sieves Based on Different Raw Materials

HE Nieyan, LI Xueqin, LIU Peng, LI Yanling, SUN Tanglei, LEI Tingzhou

(Key Laboratory of Biomass Green-Safe & High Value Utilization Technology, Institute of Urban & Rural Mining,
Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Carbon molecular sieve (CMS) had the advantages of developed pore structure, uniform pore size distribution, high thermal stability and chemical stability, which could be used in adsorption, catalysis and other fields. This paper started with the preparation technology and application of CMS. The performance differences of coal, organic polymer and biomass as raw materials for CMS preparation were introduced. The advantages and disadvantages of CMS preparation by activation method, deposition method, thermal polycondensation method and template method were compared. Among them, the carbonization method, activation method and thermal polycondensation method were simple to operate, but the carbonization method had high requirements for raw materials. The activation method used KOH and other activators to produce toxic wastewater, and the thermal polycondensation method consumes more energy. Both the benzene deposition method and the template method could adjust the pore structure, but the benzene deposition was affected by factors such as deposition temperature and flow rate. The template method, liked the activation method, was prone to produce toxic wastewater. The principle of CMS preparation by KOH activation method and benzene vapor deposition method was emphasized. The CMS modification methods such as reducing CMS grain size, introducing hollow or hierarchical pore structure, and retaining the catalytic active center provided by micropores could improve CMS performance. The application status of CMS in adsorption separation, catalysis and other fields was summarized, and the development direction of CMS was prospected, in order to provide theoretical guidance for improving the

收稿日期:2023-09-28

基金项目:江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金项目(BE2022426)

作者简介:何聂燕(1998—),女,广西藤县人,硕士生,主要从事生物质及副产物利用的研究;E-mail:2438400586@qq.com

*通讯作者:雷廷宙,研究员,博士生导师,研究领域:生物质能源与材料;E-mail:China_newenergy@163.com。

performance of CMS.

Key word: carbon molecular sieve; research progress; catalyst; adsorbent; prospect

在“双碳”背景下,CO₂捕集和利用对缓解气候变化具有重大意义。近年来用固体吸附法捕获和分离CO₂的研究较多,活性炭^[1]、活性氧化铝^[1]、碳分子筛^[2]、沸石^[3]等吸附/催化材料的选择是固体吸附法捕获和分离CO₂技术的核心。普通活性炭孔径分布在0.2~200 nm,碳分子筛(CMS)作为一种特殊结构的活性炭(AC),其孔径分布在0.3~1.2 nm^[4],并且CMS具有比表面积大、孔隙率高、孔径分布均匀、耐酸碱性好、易获取、价格低及热稳定性高等优点^[5]。CMS作为吸附剂可以促进小分子的扩散,抑制大分子的渗透,可用于CH₄与CO₂的分离、氢气的提取或储存等;CMS作为催化剂,在生物质转化为生物燃料或高值化学品的过程中能够全方位转化纤维素、半纤维素、木质素,不会有大量的含酸废渣产生,避免了环境污染,减少了积碳等问题^[6]。从CMS的功能特点上看,其顺应我国可持续发展目标,具有明显的社会、环境和经济效益,但也存在许多缺点,如:温度、浸渍比、炭化及活化时间、微孔体积和比表面积等对其特性有很大的影响;同时,不同原料和方法对其特性影响也较大。因此,本研究从CMS制备原料、方法及其应用入手,对比分析了不同原料制备的CMS之间的孔隙结构及特征;同时对CMS的制备方法及其优缺点进行总结,提出了CMS在吸附、催化等领域的应用现状,并对未来发展方向进行了展望,以期改善CMS性能提供指导。

1 碳分子筛制备现状

1.1 不同原料制备的碳分子筛

1.1.1 以煤为原料制备碳分子筛(CMS) 煤作为一种可燃有机岩,含50%以上碳质及少量水分,可分为褐煤、焰煤、无烟煤、焦煤、长焰煤、风化烟煤等。以煤为原料制备的煤基CMS具有原料来源广、成本低、工艺成熟等特点,已被广泛应用于化学、石油、煤化工领域。其中,由低灰分、高固定碳含量的煤制备的CMS结构性能较好,而由灰分含量高的煤制备的CMS孔隙结构不均一、吸附容量小^[7]。Yang等^[8]以无烟煤为原料,考察了不同改性CMS对CH₄、N₂的饱和吸附量和分离系数的影响,结果表明:改性前CMS的CH₄、N₂的吸附量分别为5.28和3.96 mmol/g,CH₄/N₂分离系数为1.90;经亲和性的有机试剂改性后的CMS对CH₄和N₂的吸附量分别达到7.52和4.63 mmol/g,CH₄/N₂分离系数为2.12。马蓉等^[9]以无烟煤为原料,硝酸盐与含钾化合物为添加剂制备CMS,结果发现:相同条件下添加质量分数为6%的添加剂(硝酸盐和含钾化合物的质量比为2:1)制备的CMS的微孔容积和总孔容比单纯以煤为原料制备的CMS的都大,微孔孔容从0.1847 mL/g提高到0.3299 mL/g;总孔容从0.2816 mL/g提高到0.5128 mL/g。

1.1.2 以有机高分子聚合物为原料制备碳分子筛(CMS) 有机高分子聚合物是一类由一种或几种分子或分子团(结构单元或单体)以共价键的方式结合成具有多个重复单体单元的大分子^[10-11],如酚醛树脂^[12]、聚酰亚胺^[13]、聚丙烯腈(PAN)^[14]等,其特点是分子结构大,杂质少,所制的CMS性能高,但制备成本较高。Su等^[15]以聚苯乙烯磺酸钠为原料,KOH为活化剂制备一系列掺杂硫的微孔碳材料CKS,通过改变 $n(\text{KOH})/n(\text{CS})$ 和活化温度控制活性炭的结构和化学特性,结果显示: $n(\text{KOH})/n(\text{CS})$ 为4:1时,800℃下活化3h制得的CKS-5比表面积高达2088 m²/g;700℃下活化3h制得CKS-7对CH₄/N₂混合气的选择性达到3.64。Liu等^[16]以聚偏氯乙烯衍生炭为原料,研究前驱体组成和热解条件对CMS性能的影响,结果表明:CMS的有效微孔大小受热解温度、前驱体结晶度、共聚单体类型和含量的控制;另外,由热解温度为1500℃制备的CMS-18与商业材料MSC-4K和沸石4A相比,对C₃H₆/C₃H₈分离系数和工作容量均有所提高。王洪亮等^[12]以酚醛树脂基炭化料为基础,制得CH₄/N₂分离系数大、吸附量大、强度高的CH₄/N₂分离用CMS。

1.1.3 以生物质为原料制备碳分子筛(CMS) 生物质是指利用光合作用形成的生物有机体,具有价格低廉、可再生、低成本、来源广泛、绿色环保等优点,大多数生物质具有挥发分高,灰分低、结构均一等

特点,非常适合作为原料应用于 CMS 的制备。当前,随着社会发展和环保政策的要求,CMS 产品逐渐向高指标、高强度、高堆积密度方向发展,生物质基碳分子筛的制备成为新的研究方向。Demiral 等^[17]以开心果壳为原料,采用化学活化-甲烷气相沉积法,在 800 °C 下制备的 CMS 的比表面积达到 895 m²/g,变压吸附空气分离中产品气 N₂ 体积分数为 98.2%;但脱附气量较高,脱附尾气中 O₂ 浓度较低,N₂ 回收率较低。王禹^[18]自制椰子壳基炭分子筛样品的微孔孔口尺寸仍较大,但微孔容量远大于商品炭分子筛,对气体的吸附容量可达 6.6 mL/g。Tan 等^[19]研究炭化温度对油棕固体废弃物棕榈壳孔结构的影响,结果表明炭化温度过高,CMS 的微孔体积和比表面积下降,这是因为在高温下,孔隙发生收缩和烧结效应,导致一些细小的微孔封闭。Mohamed 等^[20]提出在适宜的条件下,利用木质纤维生物质制备出了比表面积为 1 247 m²/g、微孔体积为 0.51 cm³/g 的 CMS,其中棕榈壳基 CMS 对 O₂/N₂ 分离选择性达到 7.6,椰子壳基 CMS 对 CO₂/CH₄ 分离选择性大于 400。此外,研究发现桉树木材^[21]、云杉^[22]、橡树^[22]、山毛榉木材^[22]、核桃壳^[23-24]、夏威夷坚果壳^[25] 等木质纤维生物质所制的 CMS 均具有较好的结构性能。

1.2 碳分子筛制备工艺

1.2.1 活化法

活化法主要包括物理活化法、化学活化法及物理/化学活化法,物理活化是气体活化剂(O₂、水蒸气和 CO₂)与碳进行化学反应,烧灼炭化物表面产生新孔的同时除去焦油等堵塞孔道的物质(图 1)。其中,蒸汽活化制备的活性炭具有更大的中孔和大孔体积,而 CO₂ 活化形成的活性炭具有更大的微孔体积和更窄的微孔尺寸。Ettish 等^[26]以肉桂废渣为原料,经过两步炭化后在 900 °C 下以 CO₂ 为活化剂进行物理活化,研究发现随着活化时间的增加,BET 比表面积和孔体积减小,活化期间发生了 4 种传播过程,即新孔隙的产生、封闭孔隙的打开、现有孔隙的扩大、孔壁的烧蚀,这些传播过程使其最终合成的碳分子筛比表面积为 894 m²/g,孔体积为 0.49 cm³/g。由于物理活化剂在炭材料颗粒和微域核心部位的扩散能力不足,与化学活化法相比,物理活化的产率和孔隙发育程度较低。Yi 等^[27]针对上述问题,提出了一种新的物理加压活化法,加压过程中增强了炭颗粒向微域的扩散,从而有效地形成孔隙,制得的活性炭具有常规物理活化法活性炭所没有的微孔,其平均孔径为 1.6 nm,比表面积 >2 600 m²/g,孔隙高度发达。

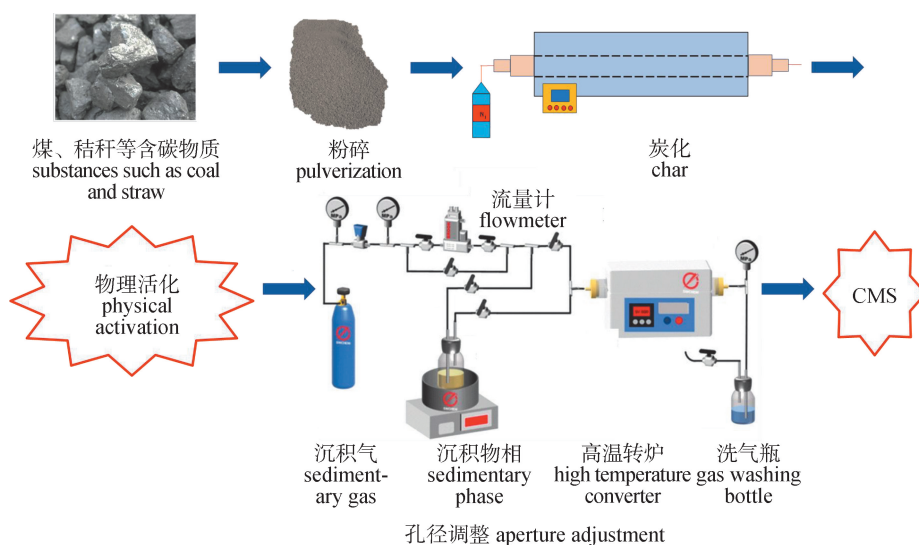


图 1 碳分子筛典型的制备工艺

Fig. 1 Typical preparation process of the carbon molecular sieve

化学活化法是指原料和 ZnCl₂、H₃PO₄、KOH 等活化剂按照一定的比例进行混合,然后在惰性气氛下加热,通过高温炭化活化制得活性炭产品。

KOH 是最常用的活化剂之一^[28]。KOH 活化主要分为 4 个阶段:1) 温度低于 500 °C 时氢氧化钾先

分解,生成 K_2O 和水蒸气;2) 随着温度逐步升高到 $762\text{ }^\circ\text{C}$,生成 CO 和 CO_2 中间体,同时 K_2O 和 CO_2 、 CO 反应生成 K_2CO_3 活性中间体,其对炭基质层空间起到稳定和扩大作用;3) 随后温度达到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成的金属钾达到蒸气沸点,扩散到炭结构内部中使炭结构层分离和降解,形成微孔和中孔结构^[29];4) 高于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时中间体 K_2O 与碳反应生成 CO 进一步扩大孔隙。不同化学活化剂种类及制备的活性炭的活化效果见表1。

表1 不同化学活化剂制备活性炭的活化效果

Table 1 Activation effects of different chemical activators

原料 raw material	活化剂 activator	活化条件 condition		活性炭 activated carbon		文献 ref.
		温度/ $^\circ\text{C}$ temperature	时间/min time	碘值/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ iodine value	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ specific surface area	
油茶壳 oil tea shell	K_2CO_3	900	120	1 100.5	—	[30]
纺织固体废物 textile solid waste	H_3PO_4	500	30	967	1 107.51	[31]
柚子皮 pummelo peel	$ZnCl_2$	600	30	837	—	[32]
竹子 bamboo	KOH	800	20	2 382	2 492	[33]

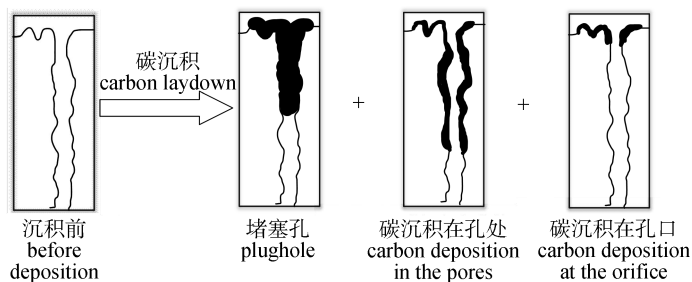
物理/化学活化法指原料先经化学活化剂浸渍,随后在高温下通入气体进行物理活化。Caturla等^[34-35]以核桃壳为原料,用 $ZnCl_2$ 化学活化后再用 CO_2 物理活化,制得了比表面积为 $3\ 000\text{ m}^2/\text{g}$ 的活性炭。不同活化方式对活性炭性能的影响见表2。由表2可知,物理活化法可制得比表面积大的炭基材料,但活化温度和活化时间较长;此外,物理活化也会存在产品得率不高的问题。与物理活化法相比,化学活化法需要的活化温度更低和活化时间更短,且制得的炭具有较大的比表面积和较发达的孔隙结构,但样品活化后需要洗涤,容易产生有毒废水,造成环境污染。不管物理活化剂还是化学活化剂对多孔碳材料进行活化处理都存在利弊。而物理/化学法与前两者相比,利用了物理法的炭化尾气为化学法生产供热,实现了生产过程无燃煤消耗,是一种较有发展前景的生炭基材料生产工艺。

表2 不同活化方式对活性炭性能的影响

Table 2 Effects of different activation methods on activated carbon performance

活化方法 method	原料 raw material	活化剂 activator	活化条件 condition		活性炭 activated carbon		文献 ref.
			温度/ $^\circ\text{C}$ temperature	时间/min time	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ specific surface area	碘值/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ iodine value	
物理 physics	核桃壳 nutshell	CO_2	900	180	1 228	—	[36]
	烟杆 garland	CO_2	900	100	947.81	901.36	[37]
化学 chemistry	杨木木质素 aspen lignin	H_3PO_4	800	120	1 031	—	[38]
	玉米芯木质素 corncob lignin	H_3PO_4	500	60	1 046	—	[39]
	可可豆壳 cocoa bean shell	KOH	800	30	1 800	—	[40]
物理/化学 physics/ chemistry	神府3#煤 Shenfu 3# coal	KOH/水蒸气 KOH/water vapor	700	60	943	837	[41]
	红麻杆 kenaf rod	H_3PO_4 /水蒸气 H_3PO_4 /water vapor	850	120	1 636.94	1 148	[42]

1.2.2 沉积法 沉积法包括气相沉积法和液相沉积法,气相沉积法是指在气体活化的基础上,采用烃类或高分子化合物等作为堵孔剂,使其在高温下裂解,在经气体活化后的多孔材料的孔道内积炭堵孔、调孔^[10]。含烃类的气体包括以甲烷居多的饱和烃和以甲苯、苯居多的不饱和烃。液相沉积法是指多孔材料浸渍到液态烃类或高分子化合物溶液后,在高温条件下再进行碳沉积来调节孔径的过程。常见的液体浸渍剂有苯、酚醛树脂溶液、煤焦油等^[10]。目前用的最多是气相沉积法,其沉积基本原理如图2所示^[43]。

图2 碳沉积基本原理^[43]Fig. 2 Basic principle of carbon deposition^[43]

沉积法的沉积过程由动力学和热力学控制,碳沉积机理和沉积温度有关^[44]。低温时沉积的样品没有扩散限制,碳在孔隙中的扩散速率比反应速率快,使其在整个孔隙表面均匀地附着;随着温度上升,反应速率比扩散速率快,扩散受到限制,反应物不能到达孔隙的内表面,碳沉积主要发生在孔隙入口处;当沉积温度大于第二种情况的温度时,动力学是由传质(外扩散)过程和活性炭外表面碳控制^[45],因此碳沉积发生在颗粒的外表面,从而使孔道堵塞,导致气体分子无法沉积在孔口和孔壁。邱介山等^[46]以5%的有机溶液(油样B)浸渍4h后的灵武煤半焦为原料,700℃下炭化45min后制得碳分子筛对空气中O₂/N₂的选择吸附能力最强;随着碳沉积温度的提高,沉积在孔隙入口处的热解碳缩小了入口直径,阻碍了分子进入孔隙,O₂和N₂的扩散系数减小,但N₂在CMS中的扩散活化能比O₂大,即N₂扩散系数减小的程度比O₂大。张进华等^[47]以煤为原料制备的碳分子筛CMS-1能满足CH₄/N₂变压吸附分离要求。David等^[23]在3.5×10⁻⁴g/mL N₂,热解温度为800℃条件下,采用气相碳沉积法,将苯裂解30min,得到的进料苯入口碳分子筛可适用于气体分离。碳沉积过程中裂缝的控制对沉积位置具有一定的影响,如果裂缝控制不严格,碳沉积的位置发生在孔隙内部或在孔隙入口处,但在孔隙入口处的碳沉积是可控的;此外,焦炭的沉积量与碳氢化合物的性质、结构分子质量大小、不饱和程度、裂解温度、碳氢化合物的浓度、裂解时间等有关。

1.2.3 热缩聚法 热缩聚法可缩小孔径,其是将炭质材料经炭化、活化后,在1000~1200℃的高温条件进一步热处理的过程。查庆芳等^[48]以石油焦为原料,经粉碎、炭化、氢氧化钾活化后,增加了热缩聚步骤,所制备的CMS比表面积大、孔径分布为2~50nm。孙新等^[49]以沥青基碳纤维为原料,经KOH活化、化学气相沉积后制备出孔径均一、微孔率为93%的CMS;在800℃下对CMS热处理1.5h后,CMS中孔率高达85%。Verma等^[50]研究热处理对商业CMS和AC的微孔碳孔隙率的影响,结果显示:CMS在1100K下热处理后,分离O₂、Ar的能力有所提高。

1.2.4 模板法 模板法指以具有不同孔径的其他分子筛为主要模板来制备出碳分子筛,其能有效控制碳材料孔结构和尺寸。刘贵阳等^[51]以糠醇为碳源直接炭化得到的炭比表面积仅为6m²/g,基本上没有孔结构,在沸石模板的作用下模板炭产生了大量的中孔和少量的微孔。模板介孔碳性能的影响因素主要有前驱体的选择、表面活性剂的种类、合成路线以及炭化温度等^[52-53]。Libbrecht团队^[54]研究碳前驱体与表面活性剂(p/s)比例和炭化温度对产品性能的影响,在炭化温度为400~1200℃和p/s比为0.83~0.25条件下制备了可调大孔软模板介孔碳(SMC),所得的SMC具有不同的平均孔径。

综上所述,碳分子筛受原料、活化剂种类、反应温度和时间等因素影响,控制各个因素变量,寻找最佳条件,对制备优良的CMS具有重要影响。CMS制备工艺有炭化法、活化法、碳沉积法、热缩聚法等,其不同的制备工艺的优劣见表3。根据表3可知,炭化法是最简单的制备炭基材料的工艺,但对原料的要求较高;此外,原料在惰性气氛下高温热解生成无序活性炭的同时会产生焦油等物质,残留在孔隙中造成活性炭孔隙堵塞^[55]。物理活化法和化学活化法能够清除经炭化处理后孔隙中残留的焦油和有序碳等物质,制备高比表面积的炭基材料^[56]。但物理活化法能耗高,化学活化法使用大量碱性活化剂,活化后需要对炭基材料进行洗涤,容易产生有毒废水造成环境污染^[57]。碳沉积和模板法都可控制孔

隙开度,使其减小到所需的分子范围,但碳沉积法受碳沉积位置的影响;而模板法需要使用酸性或碱性物质对无机模板进行洗涤使其脱离,也容易产生废水,对环境造成污染。除碳沉积和模板法外,通过对CMS进行改性,减小晶粒尺寸、在分子筛晶体中引入空心或多级孔结构等,也可使孔径分布更集中,一定程度上保留微孔提供的催化活性中心,有效提高反应物分子在分子筛催化剂中的扩散效率,进而扩展分子筛催化剂的适用范围^[58]。周世奇等^[59]以硝酸镁为改性剂对商业CMS进行改性,与未改性前对比,孔径在0.5~0.55 nm之间更加集中,证明了硝酸镁不仅吸附在吸附剂的表面,同时吸附到了吸附剂的微孔孔内,对孔结构进行了优化。

表3 CMS不同制备工艺的优缺点

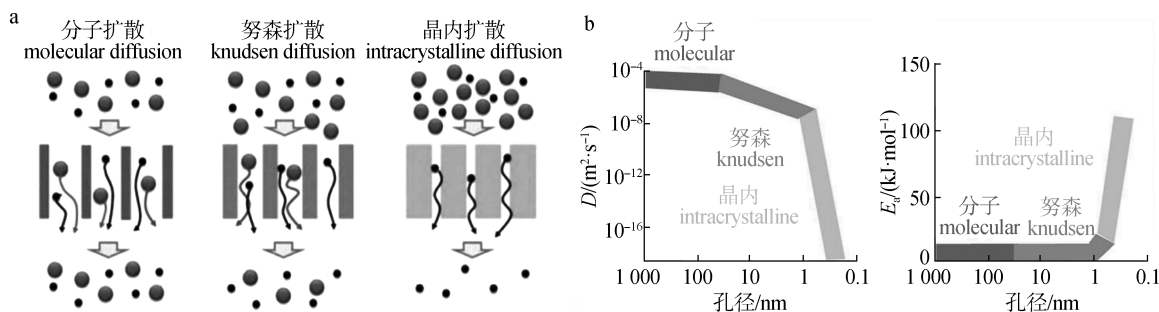
Table 3 Advantages and disadvantages of different preparation processes for CMS

工艺 technology	优点 merit	缺点 demerit
炭化 carbonization	工艺简单 simple process	对原料要求较高 higher requirements for raw materials
物理活化法 physical activation	绿色环保、操作简单 green environmental protection and easy to operate	比表面积差、孔隙率低、能耗高 poor specific surface area, low porosity and high energy consumption
化学活化法 chemical activation	温度低、时间短、碳产量高 low temperature, short time, high carbon yield	碱用量大,易产生有毒废水 alkali consumption high, easy to produce toxic wastewater
苯沉积法 benzene deposition method	制得均匀的微孔 prepare uniform micropores	孔口易堵塞,易污染环境 easy to block orifice and pollute the environment
热缩聚法 thermal polycondensation	工艺简洁、操作简单 simple process and easy to operate	能耗高 higher energy consumption
模板法 template method	可控制孔径结构 controllable aperture structure	反应过程使用酸或碱,易污染环境 use acid or alkali in reaction process, easy to pollute the environment

2 碳分子筛的应用现状

2.1 碳分子筛用于吸附剂

CMS吸附剂主要受物理吸附和化学吸附两种机制的影响。物理吸附由范德华力驱动吸附质向吸附剂表面扩散^[60],化学吸附是由吸附质和吸附剂表面之间的化学作用控制,吸附质和吸附剂表面官能团之间的电子转移形成化学键。CMS吸附机理如图3所示^[61]。

图3 分子筛孔道尺寸对扩散(a)及扩散系数和活化能(b)的影响^[61]Fig. 3 Effect of pore size on diffusion (a), diffusion coefficient and activation energy (b)^[61]

CMS孔径表现为微孔,对 H_2 、 O_2 等小分子气体吸附力强,也可吸附生物油中苯酚、菲、萘等多种有机污染物。严珊珊等^[62]研究不同粒径的松木生物炭对苯酚及生物油的吸附性能,结果表明:不同粒径的生物炭对生物油中的酚类、酮类、醛类吸附效果不同,粒径越大,酚类吸附效果越好;这与生物炭对生物油芳香族化合物的吸附机制有关,生物炭含氧官能团越丰富,越容易通过氢键作用吸附生物油中的有机组分,此外,酚类能和类石墨结构形成 π - π 相互作用,增强生物炭对酚类的吸附能力;生物炭粒径大和微孔孔隙多代表其被填充容量大,同时静电作用也让被吸附在生物炭内部的苯酚及生物油分子在离心分离时

不易分离出来^[63]。郭悦等^[64]研究了洗脱剂(水、稀酸溶液、稀碱溶液、无水乙醇)洗脱生物炭后吸附铜离子的能力,结果表明水洗不改变生物炭性质,只起到溶剂作用,而酸洗或者碱洗虽然能够有效洗去炭表面副产物,但会改变炭的性质,醇洗影响最小。因此一般采用醇洗或水洗处理生物炭表面的副产物。

2.2 碳分子筛用于催化剂

碳分子筛用于吸附剂方面的应用比较成熟,碳分子筛作为催化剂亦是当前主要研究方向,CMS具有大的内表面积,可作为理想的催化剂载体^[65],其不仅可以增加细金属氧化物的分散,在某些情况下还参与了去除过程。CMS是特殊的活性炭,因此,研究活性炭负载金属催化剂对CMS催化剂载体的研究具有一定意义。Du等^[66]以金属含量较高的煤矸石和褐煤为原料,研制了高活性煤焦基催化剂,利用催化剂表面固有的金属氧化物作为活性位点进行生物质焦油催化分解。焦油分解过程中,煤焦基催化剂表面发生了复杂的化学反应,使其结构更加疏松多孔,并且将 Fe_2O_3 还原为 FeO 进一步提高了催化剂的活性。在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下,煤焦基炭载催化剂的焦油转化效率达到 93.5% , H_2 和 CO 的得率显著提高。Tsoncheva等^[67]使用活性炭负载 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 催化工业废料中甲醇原料重整制氢,甲醇转化率达 60% 。Chellappan等^[68]在磺化生物炭中掺入磁性 Fe_3O_4 纳米粒子制成载体热解催化剂,将其对粟米籽油进行热解,在反应时间 45 min 、催化剂质量分数 3% 的最佳条件下,生物炭可有效催化生物质生产生物柴油。An等^[69]以活性炭负载铁做催化剂,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下使用微波方式热解棕榈仁壳并对其产生的蒸气进行催化重整,结果表明: Fe/AC 催化剂促进了轻气体的产率,使用 $1\%-\text{Fe}/\text{AC}$ 催化剂时,气态组分的产率达到 37.09% 。Lin等^[70]以玉米芯为原料,采用磷酸活化法制备生物炭并负载铁制备双功能生物炭催化剂,该催化剂在与低密度聚乙烯的催化共热解中表现出良好的催化活性。

2.3 碳分子筛用于气相色谱

碳分子筛具有很强的吸附选择性、耐腐蚀性、粒度和结构均匀等特点,可以用作气相/液相色谱固定相,提高组分的分辨率,使多组分物质(稀有气体、永久气体、气态低级烃等)能更好地分离出来^[71]。例如正己烷与异辛烷就是通过碳分子筛做气相色谱固定相进行分离^[72],此外,有研究表明利用碳分子筛分离庚烷-三甲基戊烷(体积比 $50:50$)混合物,可使分离得到的每种组分的纯度均在 99% 以上^[72]。黄克权等^[73]以风化煤为原料,经炭化制成比表面积 $1\ 500\text{ m}^2/\text{g}$ 的碳分子筛,其在气相色谱仪中担任固定相,具有流出时间快,分离效率高, O_2 、 N_2 出峰清晰等特点;可在短时间内将 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 及 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 等烃类完全分离。上海高桥化工厂以纯聚偏二氯乙烯为原料,经过热降解反应获得非极性的、高比表面积的碳分子筛单体,研究了其对微量杂质分析的灵敏度和准确度,结果表明:碳分子筛在石油气深冷分离后加氢工艺和国产521触媒的前加氢工艺中都能测定到微量的乙炔^[74]。

3 展望

二氧化碳排放导致全球变暖,利用碳分子筛(CMS)将其捕集并转化为高附加值化学和能源产品,可以解决能源短缺问题同时缓解环境问题。经过原料选择、炭化、活化以及孔径调节等步骤制备出具备众多微小空隙组成、孔径分布均匀、催化性能高的碳分子筛产品是目前研究方向。未来可以从以下方面着手开展研究,主要包括:1)在炭化和活化过程中对温度、时间等因素进行调控以及探讨多因素之间的相互影响,进而选择合适的活化剂种类及用量,再通过活化温度、活化时间等参数调控制备出具有高选择性的分子筛产品;2)在沉积过程中,通过调节沉积时间、沉积温度及沉积剂浓度等参数定向调控使碳沉积位置处于孔口处从而制备出高性能的CMS,沉积物的选择尤为重要。

参考文献:

- [1]周静茹,裴丽霞,张立志.选择性气体吸附剂的研究进展[J].化工新型材料,2012,40(1):18-20,24.
- [2]陆安慧,郑经堂,王茂章,等.炭分子筛的研究进展[J].化工进展,2001,20(4):12-13,18.
- [3]陈焕浩,范晓雷.沸石分子筛催化材料在二氧化碳转化中的应用[J].能源环境保护,2023,37(2):168-177.
- [4]SAMARAS P,DABOU X,SAKELLAROPOULOS G P. Production, characterization and applications of carbon molecular sieves from a high ash

- Greek lignite[J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*,1999,120:425-447.
- [5] ATCHUDAN R, JOO J, PANDURANGAN A. An efficient synthesis of graphenated carbon nanotubes over the tailored mesoporous molecular sieves by chemical vapor deposition[J]. *Materials Research Bulletin*,2013,48(6):2205-2212.
- [6] 郑洪岩,赵子龙,肖鲁青山,等. 分子筛催化纤维素和淀粉转化制糠醛[J]. *燃料化学学报*,2021,49(9):1261-1269.
- [7] 袁英,陈禹嘉,贺安平,等. 碳分子筛吸附剂的制备及其应用研究进展[J]. *天然气化工:C1化学与化工*,2022,47(1):24-32.
- [8] YANG Z Y, WANG D C, MENG Z Y, et al. Adsorption separation of CH_4/N_2 on modified coal-based carbon molecular sieve[J]. *Separation & Purification Technology*,2019,218:130-137.
- [9] 马蓉,张丽芳,张双全,等. 太西无烟煤制备微孔活性炭的试验研究[J]. *新型炭材料*,2004,19(1):57-60.
- [10] 刘佳,姜华,付铁柱. 碳分子筛制备技术研究进展及应用[J]. *化工生产与技术*,2013,20(5):45-49.
- [11] 陈战利,肖安明,刘盛,等. 人工浮岛载体材料选择使用研究[J]. *绿色科技*,2020(22):147-149.
- [12] 王洪亮,胡宏杰,刘红召,等. 甲烷/氮气分离用碳分子筛的制备[J]. *应用化工*,2020,49(4):819-823.
- [13] 蔡铭威,王知,卢小闯,等. 聚酰亚胺碳分子筛气体分离膜的研究进展[J]. *化学通报*,2023,86(2):153-158,152.
- [14] HAMM J, MUNIZ A R, POLLO L D, et al. Experimental and computational analysis of carbon molecular sieve membrane formation upon polyetherimide pyrolysis[J]. *Carbon*,2017,119:21-29.
- [15] SU W, YAO L, RAN M, et al. Adsorption properties of N_2 , CH_4 , and CO_2 on sulfur-doped microporous carbons[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*,2018,63(8):2914-2920.
- [16] LIU J, CALVERLEY E M, MCADON M H, et al. New carbon molecular sieves for propylene/propane separation with high working capacity and separation factor[J]. *Carbon*,2017,123:273-282.
- [17] DEMIRAL H, DEMIRAL L. Preparation and characterization of carbon molecular sieves from chestnut shell by chemical vapor deposition[J]. *Advanced Powder Technology*,2018,29(12):3033-3039.
- [18] 王禹. 变压吸附空分用椰壳基炭分子筛的制备与评价[D]. 大连:大连理工大学,2019.
- [19] TAN J S, ANI F N. Carbon molecular sieves produced from oil palm shell for air separation[J]. *Separation & Purification Technology*,2004,35(1):47-54.
- [20] MOHAMED R A, MOHAMMADI M, DARZIG N. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*,2010,14(6):1591-1599.
- [21] BELLO G, GARCÍA R, ARRIAGADA R, et al. Carbon molecular sieves from Eucalyptus globulus charcoal[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*,2002,56(2):139-145.
- [22] ONYESTYÁK G, BÓTA A. Sorption dynamics of N_2 and O_2 in carbon monoliths from spruce, beech and oak affected by activation[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*,2009,120(1/2):84-90.
- [23] DAVID E, TALAIE A, STANCIU V, et al. Synthesis of carbon molecular sieves by benzene pyrolysis over microporous carbon materials[J]. *Journal of Materials Processing Technology*,2004,157:290-296.
- [24] HU Z H, VANSANT E F. Carbon molecular sieves produced from walnut shell[J]. *Carbon*,1995,33(5):561-567.
- [25] NGUYEN C, DO D D. Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shells[J]. *Carbon*,1995,33(12):1717-1725.
- [26] ETTISH M N, SAYYAD G E, ELSAYED M, et al. Preparation and characterization of new adsorbent from Cinnamon waste by physical activation for removal of Chlorpyrifos [J/OL]. *Environmental Challenges*,2021,5:100208 [2023-09-10]. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100208>.
- [27] YI H, NAKABAYASHI K, YOON S H, et al. Pressurized physical activation: A simple production method for activated carbon with a highly developed pore structure[J]. *Carbon*,2021,183(9):735-742.
- [28] AYGÜL Y, MURAT K. Fast and effective production of industrial grade activated carbon[J]. *Journal Orous Materials*,2022,30(4):1207-1220.
- [29] 于伟琦. 木棉基多孔碳材料的制备、表征及其吸附性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2022.
- [30] 孙龙梅,张丽平,薛建华,等. 活性炭制备方法及应用的研究进展[J]. *化学与生物工程*,2016,33(3):5-8.
- [31] 孙利娜,李登新,高国龙. 磷酸活化纺织固体废物制备活性炭及表征[J]. *环境科学与技术*,2010,33(7):161-164.
- [32] 苑守瑞,朱义年,梁美娜. 氯化锌活化法制备柚子皮活性炭[J]. *环境科学与技术*,2010,33(增刊1):22-25.
- [33] 余梅芳,胡晓斌,王康成,等. KOH活化制备高比表面积竹活性炭研究[J]. *浙江林业科技*,2006,26(3):17-20.
- [34] CATURLA F, MOLINA-SABIO M, RODRÍGUEZ-REINOSO F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl_2 [J]. *Carbon*,1991,29(7):999-1007.
- [35] 耿莉莉,张宏喜,李学琴,等. 生物质活性炭的制备研究进展[J]. *广东化工*,2014,41(12):102-103.
- [36] ZHAO H, YU Q F, LI M, et al. Preparation and water vapor adsorption of “green” walnut-shell activated carbon by CO_2 physical activation [J]. *Adsorption Science & Technology*,2020,38(1/2):60-76.
- [37] 夏洪应,彭金辉,张利波,等. 二氧化碳活化制备烟杆基颗粒活性炭的研究[J]. *黄金*,2006,27(7):38-41.
- [38] 郭奇,许伟,刘军利. 磷酸法木质素基活性炭的制备及其电化学性能研究[J]. *林产化学与工业*,2022,42(2):31-38.
- [39] 蒲瀛州,徐绍平,王克超,等. 磷酸法木质素基活性炭活化过程研究[J]. *大连理工大学学报*,2020,60(4):349-357.
- [40] TSAI W T, BAI Y C, LIN Y Q, et al. Porous and adsorption properties of activated carbon prepared from cocoa pod husk by chemical activation

- [J]. *Biomass Conversion & Biorefinery*, 2019, 10(1): 35–43.
- [41] 杨晓霞, 张亚婷, 杨伏生, 等. 物理-化学耦合活化法制煤基活性炭[J]. *煤炭转化*, 2009, 32(2): 66–70.
- [42] 林星, 林冠烽, 黄彪. 物理化学活化法制备红麻秆基活性炭及其表征[J]. *材料导报*, 2019, 33(1): 198–202.
- [43] HORIKAWA T, HAYASHI J I, MUROYAMA K. Preparation of molecular sieving carbon from waste resin by chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2002, 40(5): 709–714.
- [44] MOHAMED A R, MOHAMMADI M, DARZI G N. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(6): 1591–1599.
- [45] FREITAS M M A, FIGUEIREDO J L. Preparation of carbon molecular sieves for gas separations by modification of the pore sizes of activated carbons[J]. *Fuel Guildford*, 2001, 80(1): 1–6.
- [46] 邱介山, 郭树才. 碳沉积法制空分用炭分子筛的研究[J]. *大连理工大学学报*, 1995, 35(6): 810–814.
- [47] 张进华, 车永芳, 李兰廷, 等. 煤基碳分子筛的制备及 CH_4/N_2 分离性能研究[J]. *洁净煤技术*, 2011, 17(2): 64–67.
- [48] 查庆芳, 张玉贞, 吴明波, 等. 一种由石油焦制备高比表面积纳米孔碳分子筛的方法: CN1631775 [P]. 2005-06-29.
- [49] 孙新, 查庆芳, 吴明铂, 等. 碳分子筛孔结构的控制[J]. *石油学报(石油加工)*, 2004, 20(3): 43–48.
- [50] VERMA S K, WALKER P L. Alteration of molecular sieving properties of microporous carbons by heat treatment and carbon gasification[J]. *Carbon*, 1990, 28(1): 175–184.
- [51] 刘贵阳, 黄正宏, 康飞宇. 以沸石矿为模板和糖醇为炭源制备多孔炭的研究[J]. *炭素*, 2005(2): 3–7.
- [52] LIBBRECHT W, VERBERCKMOES A, THYBAUT J W, et al. Soft templated mesoporous carbons: Tuning the porosity for the adsorption of large organic pollutants[J]. *Carbon*, 2017, 116: 528–546.
- [53] 卢山, 巩冠群, 张英杰, 等. 介孔碳材料的制备研究进展[J]. *应用化工*, 2022, 51(11): 3304–3309.
- [54] LIBBRECHT W, THYBAUT J W, VOORT V D, et al. Tunable large pore mesoporous carbons for the enhanced adsorption of humic acid[J]. *Langmuir*, 2017, 33(27): 6769–6777.
- [55] TSYNTSARSKI B, PETROVA B, BUDINOVA T, et al. Porosity development during steam activation of carbon foams from chemically modified pitch[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2012, 154(1): 56–61.
- [56] PALLARÉS J, GONZÁLEZ-CENCERRADO A, ARAUZO I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 115: 64–73.
- [57] HEIDARINEJAD Z, DEGHANI M H, HEIDARI M, et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(2): 393–415.
- [58] 沈宇, 李明丰, 朱强强, 等. 多级孔分子筛制备方法研究进展[J]. *石油炼制与化工*, 2023, 54(2): 108–116.
- [59] 周世奇, 王涛, 敬方梨, 等. 硝酸镁改性碳分子筛分离氮气/甲烷的性能研究[J]. *无机盐工业*, 2023, 55(9): 1–9.
- [60] 李家鸣. 低浓度瓦斯变压吸附浓缩用碳分子筛的制备[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2012.
- [61] LI K, VALLA J, MARTINEZ J G. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: New opportunities in catalytic cracking[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(1): 46–66.
- [62] 严姗姗, 楚生玺, 许昊, 等. 不同粒径生物炭对苯酚及生物油的吸附性能[J]. *林业工程学报*, 2023, 8(4): 95–101.
- [63] BINGBING Q, QIANNI S, JICHENG S, et al. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges[J/OL]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300: 121925 [2023-09-10]. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121925>.
- [64] 郭悦, 唐伟, 代静玉, 等. 洗脱处理对生物质炭吸附铜离子行为的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(7): 1405–1413.
- [65] 蒋剑春, 孙康. 活性炭制备技术及应用研究综述[J]. *林产化学与工业*, 2017, 37(1): 1–13.
- [66] DU S L, DONG Y C, GUO F Q, et al. Preparation of high-activity coal char-based catalysts from high metals containing coal gangue and lignite for catalytic decomposition of biomass tar[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2021, 46(27): 14138–14147.
- [67] TSONCHEVA T, TSYNTSARSKI B, IVANOVA R, et al. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ modified activated carbons from industrial waste as catalysts for hydrogen production[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 285: 96–104.
- [68] CHELLAPPAN S, APARNA K, CHINGAKHAM C, et al. Microwave assisted biodiesel production using a novel Brønsted acid catalyst based on nanomagnetic biocomposite[J]. *Fuel*, 2019, 246: 268–276.
- [69] AN Y, TAHMASEBI A, ZHAO X, et al. Catalytic reforming of palm kernel shell microwave pyrolysis vapors over iron-loaded activated carbon: Enhanced production of phenol and hydrogen[J/OL]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 123111 [2023-09-10]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123111>.
- [70] LIN X N, LEI H W, HUO E G, et al. Enhancing jet fuel range hydrocarbons production from catalytic co-pyrolysis of Douglas fir and low-density polyethylene over bifunctional activated carbon catalysts-ScienceDirect[J/OL]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 211: 112757 [2023-09-10]. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112757>.
- [71] 王敏辉. 煤基碳分子筛的制备及应用[J]. *化工管理*, 2017, 2(1): 207–208.
- [72] 李占双. 碳分子筛的制备与应用[J]. *炭素*, 1989(2): 21–24.
- [73] 黄克权, 白秀全, 任勇谦. 风化煤制气相色谱固定相 MCMS 碳分子筛[J]. *新型炭材料*, 1993(4): 70–71.
- [74] 上海高桥化工厂. 碳分子筛的制备及其在微量杂质色层分析上的应用[J]. *上海化工*, 1973(6): 39–44.