

# 碳罐用活性炭的制备及应用进展

李旋坤<sup>1</sup>, 司知鑫<sup>1</sup>, 刘丽萍<sup>1</sup>, 翁端<sup>1,2</sup>, 吴晓东<sup>1,2</sup>, 冉锐<sup>2</sup>, 康飞宇<sup>1</sup>

1. 清华大学深圳研究生院, 深圳 518055

2. 清华大学材料科学与工程学院; 教育部先进材料重点实验室, 北京 100084

**摘要** 随着汽车排放标准的日益严格和汽车尾气净化技术的成熟应用, 燃油蒸发在整车排放中的比例逐渐提高。碳罐是汽油车燃油蒸发控制的关键部件, 其核心材料是汽油吸附用成型活性炭。碳罐技术要求成型活性炭具有高的比表面积、大的有效孔容(2~5 nm 孔的孔容)和高强度, 具有快速吸附和脱附汽油的性能。化学法和化学物理耦合的办法是制备高比表面积和大孔容活性炭的有效途径, 成型活化一体化是成型活性炭制备的发展趋势。本文综述碳罐用成型活性炭的性能要求、表征方法、制备技术及原理和在未来 VOCs 净化中的应用。

**关键词** 碳罐; 成型活性炭; 燃油蒸发控制

汽油在储存, 运输和使用过程中, 都会存在油品蒸发损耗的问题。在汽油车的排放污染物中, 排气系统、燃油系统及曲轴箱排出的污染物分别约占 60%、20% 和 20%。随着机动车尾气排放标准的日益严格, 汽车尾气排放占整车污染排放的比例越来越小, 而燃油箱和化油器产生的污染物所占比例日益凸显。燃油箱和化油器产生的污染物主要为挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs), 是导致 PM<sub>2.5</sub> 的主要污染物之一, 要解决中国的 PM<sub>2.5</sub> 污染问题, 必须对机动车的 VOCs 排放加以控制。中国从 20 世纪 80 年代开始重视油气回收这一领域, 到目前为止, 中国油气回收技术有了一定的发展, 但不管是相关技术的成熟程度还是应用广度相比国外还有很大差距。目前吸附法是油气回收中普遍使用的方法<sup>[1]</sup>, 该技术的关键材料是活性炭<sup>[2]</sup>。活性炭作为一种多孔性含碳物质, 具有高度发达的孔隙结构和特殊的表面特性, 是一种优良吸附剂, 在油气回收领域的应用十分广泛, 如汽车燃油蒸发的控制和 VOCs 的回收等。

以碳罐活性炭为核心的燃油蒸发装置(evaporative loss control device, ELCD), 能够将逸出的油气通过吸附储存在碳罐的活性炭中, 并通过脱附过程将这部分油气重新使用, 起到节能环保的作用。碳罐用成型活性炭与普通吸附用活性炭不同, 要求对油气同时具有良好的吸附和脱附性能, 必须具有合适的孔径结构(2~5 nm), 多为化学法活化制备的木质成型活性炭。经过活化后的活性炭的表面具有大量非极性吸附位点, 对 VOCs 中的非极性有机物有较好的吸附能力, 在 VOCs 吸附净化领域同样具有广泛应用前景。本文综述碳罐

专用活性炭的性能要求及表征方法、制备技术、原理及其在 VOCs 吸附的拓展应用。

## 1 碳罐用活性炭的性能要求及检测方法

燃油蒸发装置主要由装填活性炭的碳罐、吸附控制阀、脱附控制阀和连接管路组成, 其工作原理如图 1 所示。

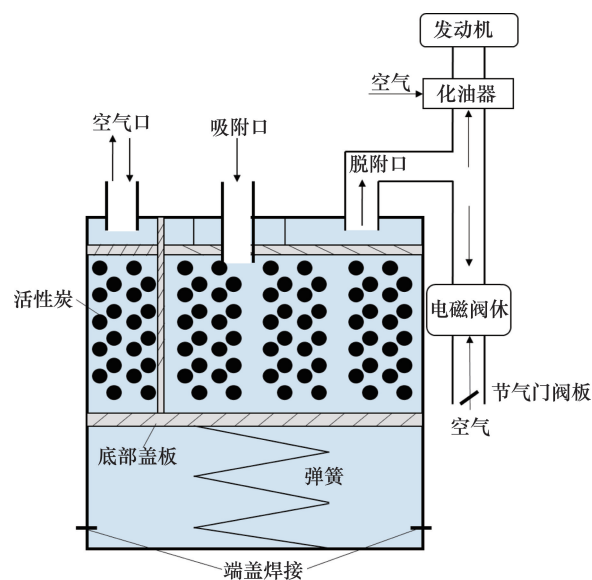


图 1 活性炭罐工作示意

Fig. 1 Schematic of canister

收稿日期: 2015-11-27; 修回日期: 2016-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51202126)

作者简介: 李旋坤, 硕士研究生, 研究方向为环境功能材料, 电子信箱: lxx14@mails.tsinghua.edu.cn; 司知鑫(通信作者), 讲师, 研究方向为环境催化材料和环境功能材料, 电子信箱: si.zhichun@sz.tsinghua.edu.cn

引用格式: 李旋坤, 司知鑫, 刘丽萍, 等. 碳罐用活性炭的制备及应用进展[J]. 科技导报, 2016, 34(9): 86-95; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.09.011

当汽车油箱温度较高时,从油箱蒸发出来的汽油蒸汽经管路进入吸附罐被活性炭吸附;汽车启动后,化油器产生负压,新鲜空气进入活性炭层,汽油从活性炭上脱附后与空气混合进入化油器,从而减少甚至完全阻断汽油蒸发损失及由此带来的污染问题。由此可见,ELCD的性能主要取决于碳罐用活性炭的性能。

中国从1996年已开始制定法规,新出厂的汽车都要求安装ELCD装置,中国已有几家生产汽车燃油蒸发器碳罐的合资和民营企业,典型碳罐外观如图2所示。由于中国生产的活性炭性能较差,不能满足汽车燃油蒸发控制的要求,目前市场上碳罐用活性炭主要为美德维实伟克公司(MeadWestvac)垄断,而属于中国自主知识产权的碳罐用活性炭专利技术仍为空白。



图2 不同类型的活性炭罐  
Fig. 2 Different kinds of canisters

由于碳罐必需保证一定的通气性,因此碳罐用活性炭为成型活性炭。成型活性炭根据形貌可以分为球形碳、柱状炭和无定型碳,如图3所示。柱状炭和球形碳多为黏结成型,无定型碳多为破碎炭。汽车用成型活性炭的正丁烷(*n*-Butane)工作容量和强度为其主要性能参数,确保活性炭具有高的汽油吸附量和寿命。

表1 商用碳罐专用活性炭性能参数

Table 1 Properties of the commercial motivated activated carbons

制造厂商	材质	丁烷工作容量 (g/100 g)/ (g/100 mL)	丁烷持附性 (g/100 g)/(g/100 mL)	比表面积 BET/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容积 $V_{tot}$ /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	介孔容积 $V_{mes}$ /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	介孔率/%
奇瑞下属子公司	木质	33.1/12.2	4.50/1.66	1390	1.028	0.747	72.7
福建省鑫森炭业股份有限公司 <sup>[4]</sup>	木质	32.1/9.63	9.11/2.73	1342	0.939	0.358	38.1

## 1.2 强度

由于碳罐需要安装在车辆上运行,必须保证与车辆保持相同的寿命,最新碳罐用活性炭寿命有望提高至24万km,因此碳罐用活性炭除需要高的*n*-Butane工作容量外,还要具有高强度。活性炭强度检测标准参见国家标准《GB/T 20451—2006 活性炭球盘法强度测试方法》。

## 2 碳罐用活性炭的性能影响因素

### 2.1 活性炭的孔结构

*n*-Butane在活性炭表面的吸附热较小,因此活性炭对*n*-



图3 球形碳(左)、柱状碳(中)、无定形碳形貌(右)  
Fig. 3 The morphology of formed spherical (left), columnar (middle) and irregular activated carbon (right)

### 1.1 工作容量

由于汽车空间有限,要求碳罐在一定体积内具有更高的汽油吸附容量。研究表明<sup>[3]</sup>,活性炭的*n*-Butane的吸附容量与其汽油吸附容量成正比,而*n*-Butane成分单一,更容易对活性炭的工作容量进行定量,因此一般用单位体积或单位质量活性炭的*n*-Butane有效吸附工作容量来评价碳罐的汽油吸附容量,在研究活性炭的汽油吸附特性时也往往采用*n*-Butane作为探针。根据国家标准《GB/T 20449—2006 活性炭丁烷工作容量测试方法》,可以得到活性炭*n*-Butane工作容量(BWC)和*n*-Butane持附性(BR)等汽油吸附性能参数。

随着机动车排放标准的日趋严格,碳罐用活性炭的*n*-Butane工作容量标准也越来越高,满足国家第四阶段机动车污染物排放标准的碳罐用活性炭的*n*-Butane工作容量必须大于9 g/100 cm<sup>3</sup>,而满足国家第五阶段机动车污染物排放标准则需要达到12 g/100 cm<sup>3</sup>以上,第六阶段以上标准则需要碳罐用活性炭的*n*-Butane工作容量达到15 g/100 cm<sup>3</sup>以上。由于碳罐吸附的汽油必须在特定条件下及时脱附进入发动机燃烧掉,因此碳罐用活性炭必须同时对汽油具有优良的吸附性能和脱附性能,因此需要将*n*-Butane在活性炭上的吸附力控制在一定范围。表1给出了目前国内市场上商用碳罐用活性炭的主要数据。

Butane的吸附起主要作用的是物理吸附,因此活性炭的*n*-Butane工作容量取决于其比表面积和孔容积(其是介孔容积)<sup>[3-5]</sup>。孔容相同时,孔径越大,活性炭的比表面积就越低,可利用的吸附面就越少,所以一般在尽量获得高比表面活性炭的同时提高活性炭的有效孔容。

从表2<sup>[6]</sup>活性炭比表面积和孔容参数对*n*-Butane吸附量的影响可以看出,活性炭的比表面积和孔容越大其*n*-Butane吸附量就越大。但对于同样的活性炭,提高成型活性炭的密度可以有效提高单位体积活性炭的*n*-Butane吸附量,从表2中40/N-40(整体式)和RB-3(颗粒碳)的比较可以看出,40/

N-40 整体式活性炭比表面积更大,但孔容和密度均小于 RB-3 颗粒碳,导致单位体积 40/N-40 整体式活性炭的 *n*-Butane 吸附量仅为 RB-3 颗粒碳的 1/3 左右。

表 2 活性炭比表面积和孔容对其 *n*-Butane 吸附量的影响  
Table 2 The effect of surface area and pore volume of automotive activated carbon on *n*-Butane adsorption

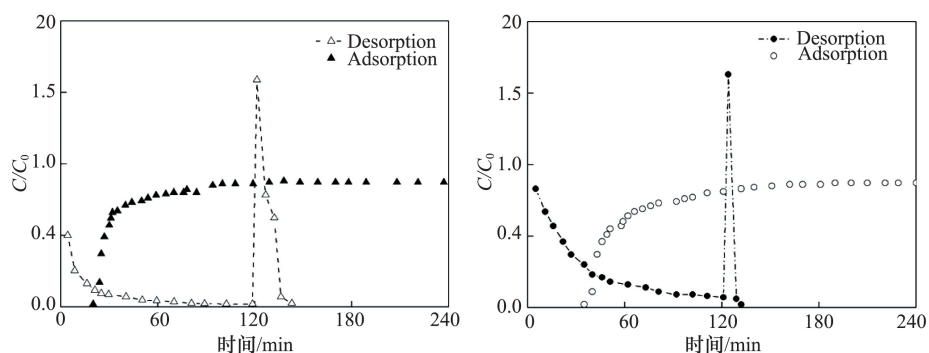
编号	N <sub>2</sub> (-196℃)		<i>n</i> -Butane (30℃)	
	S <sub>BET</sub> / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> <sup>a</sup> / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	<i>n</i> -Butane 吸附量 (g·g <sup>-1</sup> )/(g·cm <sup>-3</sup> )
0/N-0(整体式)	148	0.05	0.04	2.45/0.6
12/N-12(整体式)	810	0.27	0.27	15.3/3.4
21/N-21(整体式)	973	0.31	0.32	18.6/3.9
30/N-30(整体式)	1222	0.41	0.38	22.1/4.2
40/N-40(整体式)	1306	0.47	0.46	26.4/4.8
RB-3(颗粒碳)	1220	0.50	0.47	26.8/12.6

蒋剑春等<sup>[7]</sup>和 Tolles<sup>[8]</sup>的研究发现,2~6 nm 介孔的孔体积为 *n*-Butane 的有效孔体积,这部分介孔的孔容决定了活性炭的工作容量。李冰等<sup>[9]</sup>和陈进富等<sup>[10]</sup>从吸附分子与活性炭孔

道相互作用的角度研究了活性炭孔径对其汽油吸附效果的影响,发现当活性炭孔径为烃分子直径的 4~5 倍时,活性炭对油气的吸附效果最佳。油气中 C<sub>2</sub>~C<sub>3</sub> 分子直径为 4~5 Å; C<sub>4</sub>~C<sub>6</sub> 烃分子直径为 5~9 Å,因此最有利于汽油吸附的活性炭孔径为 2~5 nm(介于介孔与微孔的过渡区域),与专利的报道相符。根据 1993 年 Tolles 等<sup>[11]</sup>的专利报道,活性炭产品的介孔容积率分别达到 50%、60%和 70%时,活性炭的 *n*-Butane 工作容量分别可以达到 15~25、17~25、19~25 g/100mL,说明孔径 2~5 nm 的介孔容积是活性炭工作容量的主要影响因素。

汽油蒸汽组成成分中由高到低排列依次如下: C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub> (24.1%), 丁烷(22.8%), 异戊烷(18.8%), 正戊烷(9.6%), 异丁烷(7.6%), 甲苯(3.0%), 苯(2.4%), 2-甲基-1-丁烯(2.1%), 二甲苯(1.6%), 1-丁烯异丁烯(1.5%), 反式-2-戊烯(1.3%), 反式-2-丁烯(1.1%), 顺式-2-丁烯(0.9%), 1-戊烯(0.5%), 乙苯(0.4%), 顺式-2-戊烯(0.2%)<sup>[12]</sup>。

活性炭中的大孔往往作为汽油吸附/脱附的快速通道,而微孔由于孔径较小,孔壁对正 *n*-Butane 的吸附力之间产生叠加,因而对吸附汽油的结合力较强。汽油在微孔内吸附会发生毛细凝聚作用,往往造成汽油的持续吸附而无法及时脱附<sup>[3,11,13-16]</sup>。Wang 等<sup>[3]</sup>采用汽油的吸附曲线和脱附曲线比较了 DP-1(平均孔径:22.86 nm)和 Car-115(平均孔径:24.26 nm)样品的汽油吸附性能,如图 4 所示,DP-1 和 Car-115 样品的汽油吸附曲线相似,说明两个样品的汽油吸附总量类似,但 Car-115 样品由于孔径更大因而强吸附的汽油(升温脱附的汽油)更少,说明此样品具有更好的汽油脱附性能,因此更适合作为车用碳罐活性炭。



注:1)吸附条件:温度 298.15 K, C<sub>0</sub>=6.03 mol/m<sup>3</sup>;2)脱附条件:N<sub>2</sub>吹扫 2 h,升温至 573.15 K。

图 4 DP-1(左)样品和 Car-115(右)的汽油的吸附和解吸曲线<sup>[9]</sup>

Fig. 4 Adsorption and desorption breakthrough curves of gasoline vapor on DP-1 and Car-115

提高制备活性炭工艺的烧失量,可以减少活性炭的微孔,增加介孔和大孔的孔容<sup>[15]</sup>。采用木质纤维素为原料制备的活性炭介孔孔容往往在 50%以上,不同的是通过化学法制备的木质活性炭的大孔孔容往往超过 20%,而物理法制备的木质活性炭的大孔孔容往往小于 20%<sup>[11]</sup>。需指出的是,由于微孔的吸附力较强,有利于活性炭吸附超低浓度的 VOCs<sup>[14]</sup>。

*n*-Butane 的浓度对其在活性炭的吸附有显著影响。根据 Foster 等<sup>[14]</sup>的研究,当正 *n*-Butane 浓度较高时,活性炭的吸附容量为孔容的函数;当 *n*-Butane 浓度较低时,活性炭的吸附容量取决于孔径分布,孔径小、分布窄的活性炭的 *n*-Butane 吸附量大。

活性炭的孔体积越大,其机械强度也会相对降低,所以要制备同时具有高 *n*-Butane 工作容量和强度的成型活性炭

具有很高的技术难度<sup>[17]</sup>。专利 US5039651 报道了利用椰壳经低温塑化然后挤出和热处理制备的活性炭在保证工作一定强度的同时工作容量达到 15 g/100 mL<sup>[18]</sup>。

## 2.2 活性炭表面基团

活性炭表面原子存在不饱和性,它们将以化学形式结合碳成分以外的原子和原子集团,形成多种表面功能团,如图 5 所示。活性炭的表面总碱度越大,*n*-Butane 吸附性能越小;羧基、内酯基浓度越小,酚羟基浓度越大,活性炭的 *n*-Butane 吸附性能越好<sup>[19]</sup>。Huang 等<sup>[20]</sup>通过在活性炭孔道生成硅胶 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 的办法对活性炭进行改性,发现随着  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  浸渍量的增加(质量分数 < 10%),活性炭的 *n*-Butane 的吸附量成增大趋势,他们此效应归结于活性炭微孔体积的增大,未对活性炭的表面性质进行分析。明显的是,负载硅胶将改变活性炭的表面状态,硅胶改性提升活性炭 *n*-Butane 吸附量的效应更可能来自于活性炭表面酸度的提高。

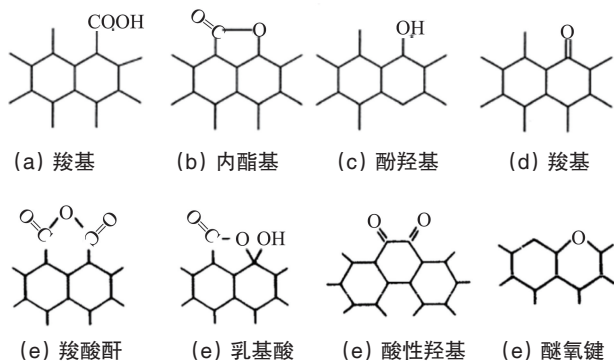


图 5 活性炭表面主要含氧官能团

Fig. 5 Oxygen containing functional group on surface of activated carbon

活性炭表面集团以含氧官能团为主,如羧基、酚羟基、醌羰基醚键、过氧化键、酯基、内酯基、羧酸酐等<sup>[21]</sup>,其化学性质会影响活性炭的成型,Qiao 等<sup>[22]</sup>通过研究发现,椰壳基和焦油基活性炭粉末在相同的成型条件下,焦油基活性炭比椰壳基活性炭的强度要高出 68.5%,焦油基活性炭的机械强度为 4.97 MPa,椰壳基的活性炭机械强度为 2.95 MPa,原因在于焦油基活性炭比椰壳基活性炭的表面含氧官能团的数量更多。

活性炭经过修饰和改性可以增加表面含氧官能团的种类和数量,对吸附行为进行调控。梅凡明等<sup>[23]</sup>采用  $\text{HNO}_3$  修饰活性炭,活性炭表面的羧基、内酯基和酚羟基的浓度明显增多;采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  对活性炭进行处理可以明显增加其表面酚羟基的浓度;采用  $\text{NaOH}$  处理活性炭,随着  $\text{NaOH}$  浓度的增加,活性炭表面酚羟基、羰基和内酯基的浓度呈现先增多后减少的趋势。活性炭的酚羟基具有与苯酚相似的化学性质,能够与甲醛反应,并提高活性炭吸附甲醛的效果。宋剑飞<sup>[24]</sup>通过化学氧化改性和热复合氧化改性协同作用制备高比表面积、大微孔容积和高表面氧含量的功能活性炭,氧气与活性炭表面反应生成酸性基团,可以显著提高活性炭吸附甲苯的性能。

根据 Villacañas 等<sup>[25]</sup>的研究,活性炭对芳香族化合物的吸附主要取决于其表面的色散力和静电力,而表面的化学性质有对这两种力的相互作用有显著的影响,如氧化改性可以降低电荷密度和增加含氧官能团,热处理则会起到相反的作用。

活性炭表面官能团的增加,使得活性炭的极性、亲水性、表面电荷和骨架电子密度改变,进而对活性炭吸附性能产生影响,其中含氧官能团作为活性中心,起到了主要的油气吸附活性位点作用。含氧官能团中酸碱性集团占比的不同会影响其化学吸附的性能,当酸性含氧基团占比较多时,活性炭对极性物质吸附的效率更高;当碱性官能团占比较高时,其对非极性物质的吸附能力更强,因此通过调节活性炭表面酸性和碱性基团的数量可以有效调控活性炭油气吸附容量及吸附脱附速率。

## 2.3 $\text{H}_2\text{O}$ 的影响

由于空气中往往含有一定量的水蒸气,而水蒸气含量会对活性炭的汽油吸附产生明显的影响。Marbán<sup>[26]</sup>的研究表明,当相对湿度低于 25% 时,水蒸气对活性炭 *n*-Butane 吸附的影响几乎可以忽略不计,但更高的水蒸气分压会导致水分子在活性炭表面酸性位凝聚进入微孔,导致 *n*-Butane 吸附容量急剧下降。

## 3 汽油回收专用活性炭的制备方法

### 3.1 粉状活性炭的制备

碳罐专用活性炭从形状上主要为圆柱形活性炭、球形活性炭和无定型活性炭,生产原料主要为含木质纤维素的原料如:棉杆、果壳和木料等。木材是可再生资源,本身具有多孔性的毛细管体系,灰分低、杂质少、容易活化,微孔结构也容易调整,可利用树枝、木屑和果壳等废弃物为原料。因此,目前木质活性炭占有相当大的比重,约占中国活性炭总量的 40%。

木质活性炭的制备方法主要有化学活化法<sup>[27-47]</sup>,物理活化法<sup>[48-50]</sup>及化学物理耦合法<sup>[51]</sup>。化学活化法是将原料与化学药品以一定比例混合、浸渍一段时间后得到活化剂浸渍的前驱体,然后将前驱体在一定气氛和温度条件下经碳化、活化过程制备活性炭的方法,通常使用的活化剂有  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  及  $\text{KOH}$  等。化学活化法的工艺特点是活化温度低(一般  $\text{ZnCl}_2$  为 400~600°C,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为 300~500°C,  $\text{KOH}$  为 700~900°C),易通过碳化温度、活化温度和活化时间等参数对产品的孔隙结构进行调整。表 3 给出了以生物质材料为前驱体在不同活化剂下制备出的活性炭的表面物理结构。木质活性炭的比表面积、介孔率和平均孔径受到木质原料、活化剂及用量和活化工艺的影响, $\text{ZnCl}_2$  法和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  法均能制备高介孔率的木质活性炭。氯化锌活化法制得的活性炭收率高,中孔发达<sup>[52]</sup>,但由于其生产过程挥发氯化氢气体和氯化锌气体,对环境造成污染,并且回收困难,耗能大,所以此种方法逐渐被淘汰。磷酸法对设备的腐蚀性比较大,并且制得的活性炭灰分偏高,所以生产过程中要严格控制灰分。

汽油回收活性炭主要为  $\text{H}_3\text{PO}_4$  法生产的木质活性炭。

表 3 不同活化剂制备活性炭表面物理结构的比较  
Table 3 Comparison of physical structures of activated carbon with different active agents

前驱体	活化剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	介孔率/%	平均孔径 / nm	文献
玉米茎	KOH/ $\text{K}_2\text{CO}_3$	729	31.6	2.08	[28]
谷壳	$\text{H}_3\text{PO}_4$	2028	41.3	2.64	[31]
棉杆	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1736	22.3	1.92	[34]
商用活性炭	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1726	—	—	[36]
柚木	$\text{ZnCl}_2$	585	—	—	[37]
咖啡豆荚	$\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2$	900	—	—	[38]
椰子壳	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1441	15.1	12.0	[40]
水葫芦	$\text{H}_3\text{PO}_4$	424	93.9	7.3	[42]
中药渣	$\text{ZnCl}_2$	925	82.3	—	[43]
木质素	$\text{H}_3\text{PO}_4$	918	76.0	—	[44]
汉麻秆	$\text{H}_3\text{PO}_4$	695	5.2	—	[45]
橄榄壳	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1250	57.8	—	[44]
罗望子木	$\text{ZnCl}_2$	1322	—	2.60	[45]
红蓼	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1398	82.5	5.3	[46]
杏核	$\text{H}_2\text{SO}_4$	393.2	—	4.4	[47]

文献[53]报道,提高  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的浸渍量,特别是磷酸浓度超过 50% 时,溶液中磷酸分子通过氢键相互结合成大的分子 ( $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ) 进入樱桃核前驱体使木质素产生溶胀和分离,不但可以提高磷酸浸渍前驱体的产率,而且可以增大最终活性炭产品的介孔和大孔孔径;降低浸磷酸的浓度,可以获得微孔分布相对集中的活性炭样品。磷酸浸渍前驱体的碳化温度越高,活性炭中介孔含量越大,磷酸浸渍樱桃核的碳化温度为 500℃ 时,制备的活性炭的比表面积达到  $1688 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,微孔、介孔和大孔孔径分别达到 0.55、0.78、0.49  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。杨加赢等<sup>[54]</sup>以树叶为碳源,用磷酸法制备出比表面积为  $774.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、微孔面积为  $148.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、酸性官能团占总量的 95.3%、等电点为 5.33 的活性炭。El-Sayed 等<sup>[55]</sup>以玉米芯为碳源,利用磷酸活化法,制备出甲基蓝吸附量为 28.65 mg/g 的碳源,且该吸附符合 Langmuir 模型单分子层吸附。活化剂在木质活性炭制备中的作用可分为 3 个阶段:第一个阶段是浸渍时原料的润胀作用;第二个阶段是炭化活化时在 150℃ 以上的催化脱水作用,磷酸作为酸催化剂促进了纤维素和纤维素间糖苷键的水解和木质素上芳香基团的断裂;第三个阶段在 400℃ 左右及更高的温度下的造孔作用,磷酸与原材料中的无机盐生成磷酸盐起到骨架作用,因此活化剂的用量决定了活化程度和孔隙结构。

化学活化法生产木质活性炭的产率较高,一般在 30%~50%,存在的主要问题有:1) 由于活化剂均具有一定的腐蚀性,因此化学活化法生产木质活性炭需要耐腐蚀性能强的设

备;2) 由于活化剂在加热和洗涤等工序中会产生水和大气污染,需要对化学试剂所产生的污染进行处理;3) 活性炭需要经过洗涤等后续处理才能降低活性炭的灰分,增加了制备工艺的复杂性。表 3 中列出了不同活化剂制备出的活性炭孔结构参数。

物理法制备粉状活性炭的制造过程如图 6<sup>[48]</sup>所示,先将原料在 300~600℃ 左右碳化,即含碳有机物在热的作用下发生分解,非碳元素以挥发分的形式逸出,生成富碳的固体热解产物,然后在 600~1200℃ 下通入  $\text{CO}_2$ 、水蒸气等对碳化物进行活化。物理活化法工艺特点是活化温度高(一般在 900℃ 左右),但对环境污染较小。物理法制备活性炭的碳化温度一般为 600℃,活化温度一般在 800~900℃<sup>[48-50]</sup>。Lua 等<sup>[50]</sup>用开心果壳作为原料,采用  $\text{CO}_2$  活化法制备出比表面积为  $778 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  产率达 30% 的活性炭,随着活化温度的升高,活性炭与焦油的产量都会降低。



图 6 物理活化法的流程示意

Fig. 6 Flow diagram of physical activated methods

物理法制备木质活性炭的机理大多认为,水蒸气或者  $\text{CO}_2$  等进入到碳结构内部,并通过高温下碳与水蒸气或者二氧化碳的反应将不稳定的碳原子以  $\text{CO}$  或  $\text{CO}_2$  的形式脱去<sup>[48]</sup>,从而留下发达的孔隙结构。此活化反应为吸热反应,应由外部供热,故多用过热水蒸气,在 750~1000℃ 和隔绝氧的条件下完成,由于部分碳以  $\text{CO}_2$  的形式排放掉,所以用水蒸气活化法制得的活性炭产率较低,目前国内多采用物理活化法制备煤基活性炭。

物理活化所涉及反应的实质是碳的氧化反应,但碳的氧化反应不是在碳的整个表面均匀地进行,而仅发生在“活性点”上,即与活化剂亲和力较大的部位才发生反应,如在微晶的边角和有缺陷的位置上的碳原子。活化反应在活性炭微孔形成过程中有开孔,扩孔及活性炭表面某些结构经选择性活化而生成新孔作用<sup>[53]</sup>。

在化学活化法的基础上,使用物理活化法对活性炭基体进行进一步活化的方法叫做化学物理耦合法。这种方法制备的活性炭,相比较化学活化法具有孔结构发达、孔径分布集中、微孔孔径宽化的特点,适合 *n*-Butane 等气体的吸附。Kouotou 等<sup>[51]</sup>将油棕壳作为原料,将原料在 800℃ 的  $\text{N}_2$  中进行碳化,再与磷酸混合干燥,并用通入水蒸气在高温进行物理活化,通过化学物理耦合活化法制备出碘吸附值为 697.86  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和甲基蓝吸附值为 346.25  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  的活性炭。代晓东等<sup>[57]</sup>将石墨焦作为原料,用  $\text{KOH}$  活化法和水蒸气物理活化法耦合法制备出比表面积为  $2249 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  微孔体积为  $0.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  的活性炭,比表面积比只用  $\text{KOH}$  活化法提升 16.9%。

活性炭制备方法优缺点的比较见表 4。总的来说,化学

法制备活性炭的温度较低,容易制备高比表面的活性炭,但需要水洗等工序,制备工艺复杂,容易产生废水废气;物理法制备活性炭需要在较高温度活化,但产生的废水废气较少,受到了越来越多的关注。

表 4 活性炭制备方法的比较

Table 4 Compare of different kinds of activated methods

活化方法	活化剂	优点	缺点
化学活化法	1) 碱性物质 (KOH 等)	活性炭微孔结构丰富,而且可以增加活性炭表面的非极性,增强对有机物的吸附	活化温度相对较高,其他化学法较高,收得率较低,废水排放量大
	2) 酸性物质 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	活化温度低、容易制备介孔丰富的活性炭,而且增加活性炭表面的酸性和极性,增强对极性物质的吸附,产率较高	容易腐蚀设备,废水排放量大
	3) ZnCl <sub>2</sub> 等	活化温度低、活性炭比表面积大,容易制备介孔活性炭,产品率高	废水、废气排放严重,容易腐蚀设备
物理活化法		制备工艺较为简单,可热处理,水以达到工业化生产,可避免后续洗涤工序,废水废气排放少	产率低,生产成本较高,设备投资大
化学物理活化法	化学活化与物理活化的组合	孔隙结构更容易控制,可在活性炭表面引入官能团,可避免后续洗涤工序,废水废气排放少	产率高,生产成本较低,设备投资大

### 3.2 活性炭的成型

由于碳罐用活性炭均为成型活性炭,因此在粉末活性炭制备完成之后,还需要对其进行成型,制成圆柱状或者颗粒状的活性炭。虽然在成型过程中,活性炭的单位质量比表面积减少,但是由于其密度的增加,单位体积的比表面积要远远高于粉末活性炭。成型活性炭的优势就在于它具有一定的强度和较高的密度,在使用和储运的过程中不会造成粉尘的污染,能够满足不同行业的多种用途。目前按成型活性炭的制备方法有前躯体活化之前成型和粉状炭黏结成型,参见图7所示。

#### 3.2.1 在前躯体活化之前成型

在活化前成型主要是指:1) 直接将具有设定形状和尺寸的木材等天然植物碳化、活化<sup>[59,60]</sup>;2) 直接将易成型的碳质前躯体挤压成型后再碳化和活化<sup>[18,52,62]</sup>;3) 用黏结剂将碳质前躯体原料黏结成型,然后碳化和活化的一步成型活性炭制备技术。

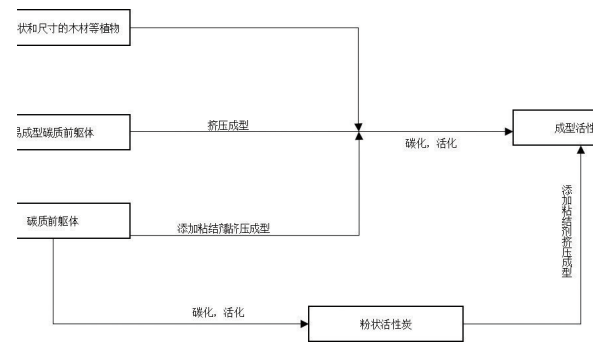


图 7 成型活性炭制备工序

Fig. 7 Formed activated carbon process

在活化工艺前成型虽为活性炭的制备过程带来了简化,但是后续的活化、洗涤等处理会导致其机械强度降低,耐磨损度较差,因此目前该方法无法做到在保证机械强度较高的条件下,同时制备出高比表面积的成型活性炭。Usmani 等<sup>[52]</sup>以用碱去除灰分后的稻壳为原料,在不额外添加黏结剂的情况下,采用氯化锌法制备颗粒活性炭。结果表明,以 75% 氯化锌作为活化剂可以制得强度较高,微孔、中孔和大孔结构发达的颗粒活性炭。Kosaka<sup>[18,62]</sup>等采用 50% 的氯化锌浸泡干燥锯末,然后将温度控制在 90~160℃ 间进行热处理,再将生成的样品压制成扁平型,在 600℃ 煅烧 3 h 以活化,煅烧产品用盐酸清洗,再水洗除去氯化锌干燥制得, BET 比表面积为 1000~1300 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。并从纤维原料如椰壳、木屑、锯末等通过在较低温度下加热,然后压出、煅烧、炭化可得 12.3 g·g<sup>-1</sup> 的 *n*-Butane 工作空量。Molina-Sabio 等<sup>[59,60]</sup>也指出利用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 及 ZnCl<sub>2</sub> 活化法活化锯末等废材,可以通过加热和加压在免黏结的情况下制备成型活性炭。

#### 3.2.2 在前躯体活化之后成型

将高比表面积粉状活性炭通过加入黏结剂再进行挤压成型的制备方法是目前制备成型活性炭最主要方法。通过该方法可以通过调控成型的温度、压力和黏结剂的种类及添加量最大限度的平衡孔径结构和活性炭机械性能,制备出性能优异的成型活性炭。常见的黏结剂如表5所示,有机类的黏结剂使用的比较多,特点是与碳材料的结合能力较强,但有机黏结剂在碳化处理时容易分解,导致成型活性炭的强度低于无机黏结剂;无机类的黏结剂优势是可以制备出高强度的成型活性炭,但成型活性炭的比表面积下降较大,抗水性能不足。

黏结剂的种类及其含量也决定了成型活性炭的微观结构,黏结剂对粉状活性炭不同孔径的孔的堵塞情况也不同。高尚愚等<sup>[63,64]</sup>的研究表明,黏结剂的胶接作用会导致原料用活性炭的比表面积、孔容及平均孔径减少,孔隙结构越发达的活性炭,胶接过程中孔隙的堵塞程度越小,而黏结剂的分子量越小,对活性炭微孔的堵塞越严重,反之亦然。

粉状活性炭成型除了受到黏结剂影响之外,还会受到添加剂的种类和成型工艺的影响<sup>[73]</sup>。常见的添加剂有交联剂和

表 5 常用黏结剂的分类  
Table 5 Classification of blinder

分类	名称	机械强度/ 抗压强度	性能
有机类	腐植酸及其钠盐 <sup>[65]</sup>	0.15 MPa	298 K、3.5 MPa 甲烷体积吸附量 85 倍( $V_{\text{活性炭}}/V_{\text{甲烷}}$ )
	黏结性木质素 <sup>[66]</sup>	6.4 MPa	298 K、3.6 MPa 甲烷体积吸附量 167.9 倍( $V_{\text{活性炭}}/V_{\text{甲烷}}$ )
	煤焦油 <sup>[67]</sup>	110 N	—
	聚乙烯醇及其衍生物 <sup>[68]</sup>	>5 MPa	比表面积 $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
	酚醛树脂 <sup>[69]</sup>	8.5 MPa	比表面积 $1398 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
无机类	斑脱土 <sup>[70]</sup>	—	比表面积 $1554 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
	硅酸盐物质 <sup>[71,72]</sup>	17.2~40.6 MPa	比表面积 $631\sim 732 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

致孔剂,交联剂的作用是连接多个线性分子,使其形成网状结构,增加了黏结剂的稳定性和固化性,加强成型活性炭的机械强度<sup>[68]</sup>;致孔剂不仅有造孔作用,也可以防止活性定表面的孔道被黏结剂堵塞。苏芳等<sup>[74]</sup>以酚醛树脂为基体,在其中加入聚乙烯二醇或聚乙烯醇缩丁醛做为致孔剂,可以将酚醛树脂基热解碳的平均孔径从 2.1 nm 增大到 6.8 nm。

成型工艺对成型的影响也是至关重要的,李建刚等<sup>[75]</sup>以羧甲基纤维素(CMC)为黏结剂和比表面积为  $2325 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的粉状活性炭为原料,考察成型活性炭的制备及其对甲烷吸附的影响,得出影响甲烷吸附量的因素从大到小分别为:成型压力>热处理温度>热处理时间。

#### 4 活性炭在 VOCs 吸附中的应用

VOCs 是主要污染物的一种,它来自于石油加工、工业溶剂生产、化工产品生产,及有机物料的储运等过程。VOCs 的定义有多种,美国标准 ASTM D3960-98 将 VOCs 定义为任何能参加大气光化学反应的有机化合物;世界卫生组织(WHO, 1989)对总挥发性有机化合物(TVOCs)的定义为,熔点低于室温而沸点在  $50\sim 260^\circ\text{C}$  的挥发性有机化合物的总称。VOCs 排放会损害生物健康,导致光化学反应及  $\text{PM}_{2.5}$  超标。活性炭吸附是解决 VOCs 排放的有效途径之一,而且可以回收经济价值高的 VOCs。以油品为例,中国每年蒸发损失的轻质油约 47 万 t,如果进行油气回收可以减少损失约合人民币 2 亿元<sup>[76]</sup>。

根据 VOCs 的组成主要分为以下几类,芳香烃、脂肪烃、卤代烃、醇类、醛类、酮类、醚类和酯类等,活性炭对这些物质的吸附都有显著的效果。Qian 等<sup>[77]</sup>研究制备了比表面积为  $1104 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的活性炭微球,活性炭的孔径以  $0.4\sim 1.5 \text{ nm}$  的微孔为主,对卤代甲烷的吸附容量可以达到  $0.88 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Chiang 等<sup>[78]</sup>研究臭氧氧化对活性炭吸附 VOCs 的影响,臭氧处理将活性炭的比表面积从  $783 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  提高至  $851 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,但对

活性炭的大孔和介孔没有明显影响; $\text{O}_3$  处理可以在活性炭表面引入更多的稳定性含氧官能团( $\sim 350^\circ\text{C}$ ),对苯等 VOCs 起到更好的吸附效果。汤进华等<sup>[79]</sup>通过  $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  对活性炭浸渍进行改性,增加活性炭表面含氧官能团的数量,活性炭表面  $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$  等官能团的增加有利于甲醛气体的吸附。Gil 等<sup>[80]</sup>以蔬菜鞣革废料为碳源,利用碱式化学活化法,制备出比表面积高达  $2719 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,对 VOCs 的吸附效果显著,甲苯  $700 \text{ mg}/\text{活性炭 g}$ 。Yakout<sup>[81]</sup>利用谷壳作为碳源,利用磷酸法制备出甲苯吸附量为  $365 \text{ mg}/\text{g}$  的活性炭,且该吸附与二级动力学方程式拟合度高,表明其以化学吸附为主。

除了活性炭本身对 VOCs 的具有较强的吸附性能之外,活性炭也可作为载体,制备出性能更加优异的 VOCs 吸附剂,Abdelouahab-Reddam 等<sup>[82]</sup>将铂负载在二氧化铈上,并将其分散在活性炭的表面,利用了活性炭高比表面积、强吸附性能和疏水性,优化了对 VOCs 的催化和吸附性能。

#### 5 结论

采用碳罐技术回收汽油具有重要的经济社会价值,活性炭为该技术的核心。碳罐要求成型活性炭具有高的比表面积、大的有效孔容( $2\sim 5 \text{ nm}$  孔的孔容)和高的结构强度。化学法和化学物理耦合的办法是制备高比表面和大孔容活性炭的有效途径,而中国的化学法制备高性能活性炭的技术仍然停留在实验室研发阶段,很多高质量活性炭的制备及黏结成型技术仍然需要进口,开发适用于碳罐的高性能成型活性炭制备技术是中国活性炭产业迫切需要解决的课题之一。

#### 参考文献(References)

- [1] 刘勇峰, 吴明, 吕露. 油气回收技术发展现状及趋势[J]. 现代化工, 2001, 31(3): 21-23.  
Liu Yongfeng, Wu Ming, Lü Lu. Development status and trend of VOCs recovery technology[J]. Modern Chemical Industry, 2001, 31(3): 21-23.
- [2] 刘静, 李自立, 孙云峰, 等. 国内外油气回收技术的研究发展[J]. 油气储运, 2010, 29(10): 726-729.  
Liu Jing, Li Zili, Sun Yunfeng, et al. Development status of oil-gas recovery technology[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2010, 29(10): 726-729.
- [3] Wang G S, Lee J W, Moon H. Performance evaluation of carbon adsorbents for automobile canisters[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 1998, 15(15): 297-303.
- [4] 郭昊. 活性炭吸附回收 VOCs 的过程研究与工程设计[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2014.  
Guo Hao. Study on recovery process of volatile organic compounds by activated carbon adsorption and engineering design[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2014.
- [5] Fiani E, Perier-Cambry L, Thomas G. Non-isothermal modelling of hydrocarbon adsorption on a granulated active carbon[C]// Computer Supported Activity Coordination. Springer Berlin Heidelberg, 2006: 3-12.
- [6] Fuertes A B, Marbún G, Nevskaja D M. Adsorption of volatile organic compounds by means of activated carbon fibre-based monoliths[J]. Carbon, 2003, 41(1): 87-96.

- [7] 蒋剑春, 王志高, 邓先伦, 等. 丁烷吸附用颗粒活性炭的制备研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(3): 5-8.  
Jiang Jianchun, Wang Zhigao, Deng Xianlun, et al. Study on preparation of granular activated carbon for *n*-Butane adsorption[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2005, 25(3): 5-8.
- [8] Tolles E D. Preparation for high activity high density carbon: US, US 5206207 A[P]. 1993.
- [9] 李冰, 叶险峰. 油气回收活性炭评选研究[J]. 化学与黏合, 2012, 34(2): 36-9.  
Li Bing, Ye Xianfeng. The selection study on the activated carbon adsorbent for recovery of oil vapor[J]. Chemistry and Adhesion, 2012, 34(2): 36-9.
- [10] 陈进富, 艾春华. 轻烃在KL吸附剂上的吸附与脱附性能研究[J]. 石油与天然气化工, 1999, 2(2): 95-7.  
Chen Jinfu, Ai Chunhua. Study on Adsorption and desorption performance of light hydrocarbon in KL adsorbant[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 1999, 2(2): 95-7.
- [11] Tolles E D, Dimitri M S, Matthews C C. High activity, high density activated carbon: EP, EP 0557208 A1[P]. 1993.
- [12] 李芥春. 碳氢化合物污染及其对策[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 225-227.  
The Chemical Society of Japan. The pollution and solution of hydrocarbon[M]. Beijing: Science Press, 1987: 225-227.
- [13] Derbyshire F, Jagtoyen M, Andrews R, et al. Carbon materials in environmental applications[J]. Chemistry & Physics of Carbon, 2000, 27: 1-66.
- [14] Foster K L, Fuerman R G, Economy J, et al. Adsorption characteristics of trace volatile organic compounds in gas streams onto activated carbon fibers[J]. Chemistry of Materials, 1992, 4(5): 1068-1073.
- [15] Allen J L, Gatz J L, Eklund P C. Applications for activated carbons from used tires: butane working capacity[J]. Carbon, 1999, 37(9): 1485-1489.
- [16] Boki K, Tanada S, Tsutsui S, et al. Characterization of adsorption of nitrogen and *n*-butane in microporous activated carbon[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1987, 115(1): 286-287.
- [17] 司知鑫, 李旋坤, 翁端. 一种活性炭颗粒及其制备方法及其碳罐: 中国, 201510629711[P]. 2015.  
Si Zhichun, Li Xuankun, Weng Duan. The preparation of one kind of activated carbon and the canister: Chian, 201510629711[P]. 2015.
- [18] Kosaka H, Hirota H, Iwashima Y. Chemically activated shaped carbon, process for producing same and use thereof: US, US 5039651 A[P]. 1991.
- [19] 刘晓敏, 邓先伦, 郭昊, 等. 浸渍改性活性炭对正丁烷吸附性能的研究[J]. 可再生能源, 2013, 1(1): 60-65.  
Liu Xiaomin, Deng Xianlun, Guo Hao, et al. The study on the adsorption performance of Butane by impregnated activated carbon[J]. Renewable Energy Resources, 2013, 1(1): 60-65.
- [20] Huang H, He Z, Yuan H, et al. Evaluation of *n*-Butane gas adsorption performance of composite adsorbents used for carbon canister[J]. Procedia Engineering, 2011, 18: 78-85.
- [21] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. Carbon, 1994, 32(5): 759-769.
- [22] Qiao W, Korai Y, Mochida I, et al. Preparation of an activated carbon artifact: oxidative modification of coconut shell-based carbon to improve the strength[J]. Carbon, 2002, 40(3): 351-358.
- [23] 梅凡民, 傅成诚, 杨青莉, 等. 活性炭表面酸性含氧官能团对吸附甲醛的影响[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(3): 18-22.  
Mei Fanmin, Fu Chengcheng, Yang Qingli, et al. The effect of add functional groups of modified activated carbon formaldehyde absorption [J]. Environmental Pollution and Control, 2010, 32(3): 18-22.
- [24] 宋剑飞. 活性炭吸附VOCs及其构效关系研究[D]. 中南大学, 2014.  
Song Jianfei. Studies on the adsorption of VOCs by activated carbons and the structure-function relationship[D]. Central South University, 2014.
- [25] Villacañas F, Pereira M F R, Figueiredo J L. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2006, 293(1): 128-136.
- [26] Marbán G, Fuertes A B. Co-adsorption of *n*-butane/water vapour mixtures on activated carbon fibre-based monoliths[J]. Carbon, 2004, 42(1): 71-81.
- [27] C arvalho A P, Cardoso B, Pires J, et al. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH[J]. Carbon, 2003, 41(14): 2873-2876.
- [28] Hui D, Li G, Yang H, et al. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(3): 373-381.
- [29] Njoku V O, Foo K Y, Asif M, et al. Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 250(6): 198-204.
- [30] Wu F C, Wu P H, Tseng R L, et al. Preparation of novel activated carbons from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 708-713.
- [31] Chen Y, Zhai S R, Liu N, et al. Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation[J]. Bioresource Technology, 2013, 144(3): 401-409.
- [32] Jagtoyen M, Derbyshire F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation[J]. Carbon, 1998, 36(7-8): 1085-1097.
- [33] Kılıç M, Apaydın-Varol E, Pütün A E. Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>[J]. Applied Surface Science, 2012, 261(5): 247-254.
- [34] Li K, Zheng Z, Ye L. Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(s1-3): 440-447.
- [35] M.A.Lillo-Ródenas, D.Cazorla-Amorós, A.Linares-Solano. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism[J]. Carbon, 2003, 41(2): 267-275.
- [36] Martín-Gullón I, Marco-Lozar J P, Cazorla-Amorós D, et al. Analysis of the microporosity shrinkage upon thermal post-treatment of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated carbons[J]. Carbon, 2004, 42(7): 1339-1343.
- [37] Mohanty K, Das D, Biswas M N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 115(s1-2): 121-131.
- [38] Oliveira L C A, Pereira E, Guimaraes I R, et al. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(s1-3):

- 87-94.
- [39] Pereira R G, Veloso C M, Silva N M D, et al. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using  $H_3PO_4$  and  $ZnCl_2$  as activating agents for BSA and  $\alpha$ -lactalbumin adsorption[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 126(126): 476-486.
- [40] Rios R B, Silva F W M, Torres A E B, et al. Adsorption of methane in activated carbons obtained from coconut shells using  $H_3PO_4$  chemical activation[J]. Adsorption- journal of the International Adsorption Society, 2009, 15(3): 271-277.
- [41] Yorgun S, Vural N, Demiral H. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by  $ZnCl_2$  activation[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2009, 122(s1-3): 189-194.
- [42] Yang H, Li S, Chen J, et al. Adsorption of Pb(II) on mesoporous activated carbons fabricated from water hyacinth using  $H_3PO_4$  activation: Adsorption capacity, kinetic and isotherm studies[J]. Applied Surface Science, 2014, 293(3): 160-168.
- [43] Kılıç M, Çisem Kırbıyık, Özge Çepelioğullar, et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis[J]. Applied Surface Science, 2013, 283(14): 856-862.
- [44] Liang S, Guo X, Tian Q. Adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  from aqueous solutions by sulfured orange peel[J]. Desalination, 2011, 275(1-3): 212-216.
- [45] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Gómez-Serrano V, et al. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 187(s1-3): 1-23.
- [46] Rosas J M, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, et al. Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons [J]. Carbon, 2012, 50(4): 1523-1537.
- [47] Rosas J M, Bedia J, Rodríguez-Mirasol J, et al. HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid[J]. Fuel, 2009, 88(1): 19-26.
- [48] 黄律先. 木材热解工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996: 70-159. Huang Lǜxian. The technology of wood pyrolysis[M]. Beijing: China Forestry Publishing, 1996: 70-159.
- [49] Ismadji S, Sudaryanto Y, Hartono S B, et al. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: Pore structure development and characterization[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(12): 1364-1369.
- [50] Lua A C, Yang T. Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics of activated carbons derived from pistachio-nut shells [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2004, 276(2): 364-72.
- [51] Kouotou D, Manga H N, Baçaoui A, et al. Optimization of activated carbons prepared by  $H_3PO_4$  and steam activation of oil palm shells[J]. Plos One, 2015, 10(7): 1735-1740.
- [52] Usmani T H, Ahmad T W, Yousufzai A H K. Preparation and liquid-phase characterization of granular activated-carbon from rice husk[J]. Bioresource Technology, 1994, 48(1): 31-35.
- [53] Olivares-Marín M, Fernández-González C, Macías-García A, et al. Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(5): 2942-2949.
- [54] 杨加赢, 赖文峰, 张安平, 等. 树叶活性炭的制备及表征[J]. Advances in Material Chemistry, 2015, 3: 45-52. Yang Jiaying, Lai Wenfeng, Zhang Ping'an, et al. Preparation and Characterization of Leaves Activated Carbon[J]. Advances in Material Chemistry, 2015, 3: 45-52.
- [55] El-Sayed G O, Yehia M M, Asaad A A. Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid[J]. Water Resources & Industry, 2014(s7-8): 66-75.
- [56] 王增辉, 高晋生. 碳素材料[M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1991: 220-228. Wang Zenghui, Gao Jinsheng. Carbon Material[M]. Shanghai: The Press of East China University of Science and Technology, 1991: 220-228.
- [57] 代晓东, 刘欣梅, 钱岭, 等. 化学物理耦合活化法制备活性炭[J]. 炭素技术, 2008, 4(4): 30-34. Dai Xiaodong, Liu Xinmei, Qian ling, et al. Activated carbon prepared by coupling approach of physical and chemical activation[J]. Carbon Techniques, 2008, 4(4): 30-34.
- [58] Vilaplana-Ortego E, Lillo-Ródenas M A, Alcañiz-Monge J, et al. Isotropic petroleum pitch as a carbon precursor for the preparation of activated carbons by KOH activation[J]. Carbon, 2009, 47(8): 2141-2142.
- [59] Molina-Sabio M, Almansa C, Rodríguez-Reinoso F. Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption[J]. Carbon, 2003, 41(11): 2113-2119.
- [60] Almansa C, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F. Adsorption of methane into  $ZnCl_2$ -activated carbon derived discs[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2004, 76(1-3): 185-191.
- [61] Ramos-Fernández J M, Martínez-Escandell M, Rodríguez-Reinoso F. Production of binderless activated carbon monoliths by KOH activation of carbon mesophase materials[J]. Carbon, 2008, 46(2): 384-386.
- [62] Kosaka H, Hirota H, Iwashima Y. Process for recovering a hydrophobic organic compound by absorption and desorption with a chemically activated shaped carbon: US, US 5118329 A[P]. 1992.
- [63] 高尚愚, 安部郁夫, 周建斌, 等. 胶接过程对活性炭孔隙结构影响的研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 20(3): 60-64. Gao Shangyu, Ikuo Abe, Zhou Jianbin, et al. Study on the effect of the gluebond process upon the pore structure of activated carbon[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2004, 20(3): 60-64.
- [64] 左宋林, 高尚愚. 胶粘剂及其用量对活性炭炭混合物液相吸附性能的影响[J]. 林产化工通讯, 2005, 39(3): 5-9. Zuo Zonglin, Gao Shangyu. Influence of bonding process on the adsorption capacity of activated carbon composite in aqueous phase[J]. Journal of Chemical Industry of Forest Products, 2005, 39(3): 5-9.
- [65] Lozano-Castello D, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A, et al. Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder[J]. Carbon, 2002, 40(15): 2817-2825.
- [66] 李建刚, 李开喜, 凌立成, 等. 成型活性炭的制备及其甲烷吸附性能的研究[J]. 新型炭材料, 2004, 19(2): 114-118. Li Jiangan, Li Kaixi, Ling licheng, et al. The preparation and methane adsorption of formed activated carbon[J]. New Carbon Materials, 2004, 19(2): 114-118.
- [67] 袁爱军, 查庆芳, 李兆丰, 等. 天然气储存用多孔炭的研究 II. 粉状多孔炭的成型及其二次活化[J]. 炭素, 2004, 23(1): 1-5. Yuan Aijun, Zha Qingfang, Li Zhaofeng, et al. Study of porous carbons for storage of natural gas II. Molding of Porous Carbon and Re-activation[J]. Carbon Techniques, 2004, 23(1): 1-5.
- [68] Qiao W, Korai Y, Mochida I, et al. Preparation of an activated carbon artifact: factors influencing strength when using a thermoplastic polymer as binder[J]. Carbon, 2001, 39(15): 2355-2368.
- [69] 宋燕, 凌立成, 李开喜, 等. 成型活性炭对甲烷吸附性能研究[J]. 新

- 型炭材料, 2000, 15(4): 13-16.
- Song Yan, Ling Licheng, Li Kaixi, et al. Adsorption behavior of methane on formed activated carbon[J]. *New Carbon Materials*, 2000, 15(4): 13-16.
- [70] Nguyen-Thanh D, Bandosz T J. Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide[J]. *Carbon*, 2005, 43(2): 359-367.
- [71] Yates M, Blanco J, Avila P, et al. Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2000, 37(1): 201-208.
- [72] Yates M, Blanco J, Martin-Luengo M A, et al. Vapour adsorption capacity of controlled porosity honeycomb monoliths[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2003, 65(s2-3): 219-231.
- [73] 闫新龙, 刘欣梅, 乔柯, 等. 成型活性炭制备技术研究进展[J]. *化工进展*, 2008, 12(12): 1868-1872.
- Yan Xinlong, Liu Xinmei, Qiao Ke, et al. Research progress of preparation technique of activated carbon monolith[J]. *Chemical industry and engineering progress*, 2008, 12(12): 1868-1872.
- [74] 苏芳, 孟庆函, 宋怀河. 添加致孔剂制备树脂基活性炭及电容性能研究[J]. *功能材料*, 2007, 1: 97-100.
- Su Fang, Meng Qinghan, Song Huaihe. Study on the performance of activated carbon prepared by carbonization polymer blends made of PF with PVB and PEG for EDLC[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 1: 97-100.
- [75] 李建刚, 李开喜, 凌立成, 等. 成型活性炭的制备及其甲烷吸附性能的研究[J]. *新型炭材料*, 2004, 2(2): 114-118.
- Li Jiangan, Li Kaixi, Ling Licheng, et al. The preparation and methane adsorption of formed activated carbon[J]. *New Carbon Materials*, 2004, 2(2): 114-118.
- [76] 张湘平, 刘洁波. 吸收法和吸附法油气回收技术的联合应用[J]. *石油化工环境保护*, 2006, 3(3): 57-61.
- Zhang Xiangping, Liu Jiebo. Absorption method and adsorption method combing applied to oil and gas recovery[J]. *Environmental Protection in Petrochemical Industry*, 2006, 3(3): 57-61.
- [77] Qian Q, Gong C, Zhang Z, et al. Removal of VOCs by activated carbon microspheres derived from polymer: a comparative study[J]. *Adsorption-journal of the International Adsorption Society*, 2015, 21(4): 333-341.
- [78] Chiang H L, Chiang P C, Huang C P. Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene[J]. *Chemosphere*, 2002, 47(3): 267-275.
- [79] 汤进华, 梁晓峰, 龙东辉, 等. 活性炭孔结构和表面官能团对吸附甲醛性能影响[J]. *炭素技术*, 2007, 26(3): 21-25.
- Tang Jinhua, Liang Xiaoyi, Long Donghui, et al. Effects of micropore and functional groups of activated carbon on adsorption behavior of formaldehyde[J]. *Carbon Techniques*, 2007, 26(3): 21-25.
- [80] Gil R R, Ruiz B, Lozano M S, et al. VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 245(6): 80-88.
- [81] Yakout S M. Removal of the hazardous, volatile, and organic compound benzene from aqueous solution using phosphoric acid activated carbon from rice husk[J]. *Anaerobe*, 2014, 8(1): 1-7.
- [82] Abdelouhab-Reddam Z, Mail R E, Coloma F, et al. Platinum supported on highly-dispersed ceria on activated carbon for the total oxidation of VOCs[J]. *Applied Catalysis A General*, 2015, 494: 87-94.

## Preparation and progress of active carbon for canister

LI Xuankun<sup>1</sup>, SI Zhichun<sup>1</sup>, LIU Liping<sup>1</sup>, WENG Duan<sup>1,2</sup>, WU Xiaodong<sup>1,2</sup>, RAN Rui<sup>2</sup>, KANG Feiyu<sup>1</sup>

1. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China

2. Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education; School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract** With the increasingly stringent exhaust emission standard and the mature application of exhaust treatment technics, fuel evaporation has become the main source of vehicle emission. Canister containing formed active carbon is the key part of automotive fuel evaporator to reduce emission and reuse fuel vapor significantly. Formed active carbon needs to have a large surface area and large effective pore volume (pore size of 2~5nm) for high working capacity, high structural strength, fast adsorption and desorption of fuel, which are typically obtained by chemical and physical-chemical activation methods. Chemical and physical methods are common in preparation of activate carbon, chemical activation may produce pollution, which leads to environment problems, although to develop a preferable structure of pore, the physical activation costs a large amount of energy and investment, and the pore structure by this method is relatively poor. Chemi-physical methods can combine the benefits of both physical and chemical activations to decrease the pollution and produce high quality activate carbon. Activation and formation are the main processes for preparation of formed activate carbon; the precursor can change into activate carbon through the activation, and then have the solid shape and structural strength after formation. The integration of formation and activation is the development trend of preparation of formed activated carbon. The performance, characterization, preparation and related mechanisms, and the application in VOCs removal of formed active carbon are reviewed.

**Keywords** canister; formed active carbon; evaporative loss control

(编辑 田恬)