

## 活性炭载体的改性对钯炭催化剂性能的影响研究进展

栗云彦<sup>1</sup>, 顾永万<sup>1,2\*</sup>, 张云峰<sup>1</sup>, 赵云昆<sup>1</sup>

(1. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106; 2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

**摘要:** 活性炭载体的杂质成分和表面含氧官能团对钯炭催化剂的性能有显著影响。从改性活性炭载体的杂质成分, 增加或去除表面含氧官能团的角度综述了近年来活性炭载体的改性对钯炭催化剂性能的影响。文献分析表明: 活性炭载体的杂质成分一般会对钯炭催化剂的性能产生负面影响, 但在氢化脱氯反应中却起到积极的作用; 活性炭载体在液相和气相中氧化, 能够增加表面含氧官能团的种类和数量, 而惰性气氛下的热处理常被用于选择性的移去或去除一些官能团; 表面官能团的数量和种类决定着贵金属钯前驱体的平衡吸附量, 贵金属钯的分散度以及钯的粒径等, 从而进一步影响所制备的催化剂的性能。

**关键词:** 钯炭催化剂; 活性炭载体; 表面含氧官能团; 化学处理; 热处理

**中图分类号:** TG146.3<sup>+</sup>6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)03-0082-06

### Progress in the Performance of Pd/C Catalyst by the Modification of Activated Carbon

LI Yunyan<sup>1</sup>, GU Yongwan<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Yunfeng<sup>1</sup>, ZHAO Yunkun<sup>1</sup>

(1. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China;

2. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The impurity composition and surface oxygen-containing groups of activated carbon dramatically affect the performance of Pd/C catalyst. From the point of view of modifying the impurity composition, increasing or removing the surface oxygen-containing groups, the recent developments on performance of Pd/C catalyst are discussed. The literature analysis results show that the impurity composition generally have a negative impact on the performance of Pd/C, but in the hydrodechlorination reaction it plays a positive role; the carbon can mainly increase the concentration of surface oxygen groups oxidized by oxidizing gases, while heating under inert atmosphere might be used to selectively remove some of these functions; the amount and species of surface oxygen groups determine the equilibrium uptake of Pd precursor, the Pd dispersion and size, even more the activity and selectivity of the Pd/C catalysts.

**Key words:** Pd/C catalyst; activated carbon support; surface oxygen-containing groups; chemical treatment; thermal treatment

以活性炭为载体所制备的贵金属催化剂已广泛用于精细化工品的制备和生产。活性炭作为贵金属催化剂载体具有比表面积大、价格低、在酸性和碱性介质中稳定性好、表面性质可调、有利于贵金属的分散等特点, 且活性炭表面呈化学惰性, 没有强

酸碱性能, 几乎不会发生载体本身催化引起的副反应, 更重要的是可以通过燃烧催化剂来方便简单回收贵金属, 所以活性炭是一种非常重要的用于负载贵金属催化剂的载体<sup>[1-2]</sup>。不同种类的活性炭所具有的表面物理化学性质不同, 导致所制备的催化活性

收稿日期: 2012-11-06

第一作者: 栗云彦, 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 炭载贵金属催化剂的研究与开发。E-mail: dyy-lyy@163.com

\*通讯作者: 顾永万, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属催化剂的研究与开发。E-mail: guyongwan@163.com

能存在较大的差异<sup>[3-5]</sup>。因而关于活性炭载体的改性对贵金属催化剂性能影响的研究已成为贵金属催化剂制备领域的一个研究热点。

在活性炭载钯催化剂中，活性炭的杂质成分与表面化学性质对金属钯在载体上的分散度、分布状态、钯炭催化剂的活性和选择性有显著影响，另外在某种程度上还利于抑制钯烧结。活性炭的表面含氧官能团是活性炭表面化学性质中对钯炭催化剂性能影响较大的因素之一，它的引入不仅可以降低载体活性炭的疏水性能，增强其对水溶性钯前驱体化合物的吸附能力，还可以作为钯及其前驱体的锚定活性位，进而影响钯在载体活性炭上的分散性能。

以往对于活性炭的改性研究主要集中于活性炭作为吸附剂时的改性，针对的是活性炭在吸附或脱附性能上的改性，关于该方面的国内外综述也较多。但是在活性炭作为负载型贵金属催化剂载体时的改性研究及其改性对催化性能影响的研究方面的综述却很少<sup>[6-7]</sup>。本文分析并综述了近年来国内外活性炭载体的杂质成分和表面含氧官能团对钯炭催化剂性能影响的主要研究成果。

## 1 活性炭载体的杂质成分对钯炭催化剂性能的影响

活性炭的杂质成分主要来源于活性炭的原料和制备过程。如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 等氢氧化物和金属盐，这些物质组成活性炭的杂质成分，直接影响活性炭的质量，改变活性炭的酸碱性能或氧化还原性能<sup>[1]</sup>。采用一定的酸碱预处理，可溶去这些物质，提高活性炭的质量，其中 $\text{HCl}$ 是最常用于活性炭改性的预处理步骤之一<sup>[8-9]</sup>。

酸化处理将对活性炭载体表面起到一定的清洗作用，有利于去除活性炭表面的一些杂质元素或离子，主要去掉活性炭中的金属氧化物，减少这些物质对催化反应的负面影响<sup>[10-11]</sup>。Albers P等<sup>[12]</sup>用 $\text{HCl}$ 对粉状和颗粒状活性炭进行处理，明显降低了活性炭载体的杂质成分，他们认为杂质成分的减少有助于提高活性炭对钯前驱体的吸附性能，增加钯在活性炭上的分散度，形成钯的窄粒径分布，提高钯炭的催化活性。朱红军等<sup>[13]</sup>在对不同原料制备的活性炭用 $\text{HCl}$ 进行处理时发现，未经处理的钯炭催化剂 $\text{Pd}$ 颗粒很大且粒径不均匀，而经处理的钯炭催化剂 $\text{Pd}$ 分布均匀，且粒径范围狭窄，这是由于 $\text{HCl}$ 的处

理使活性炭杂质成分减少的原因。然而对于杂质成分本身就很少的活性炭载体，经 $\text{HCl}$ 处理后，并没有对活性炭造成任何改变，并且对负载后钯炭催化剂的性能也没有明显的影响<sup>[14]</sup>。

另外，碱处理也可以溶去活性炭中一定量的杂质成分。用 $\text{NaOH}$ 或 $\text{NH}_3$ 对椰壳类活性炭进行处理，不仅可以改善活性炭比表面积和孔结构等物理性质，去除其杂质成分，而且能促进其表面化学基团化。碱处理条件下形成的表面化学基团更有助于金属 $\text{Pd}$ 在活性炭表面的分散，在硝基苯加氢反应中表现出的催化性能也更高<sup>[15]</sup>。梁秋霞<sup>[16]</sup>将原料活性炭于323 K经不同浓度的氢氧化钠或氨水浸泡6 h，由该活性炭制备所得的钯炭催化剂中 $\text{Pd}$ 粒径皆有减小，其中氨水预处理后 $\text{Pd}$ 粒径减小较显著。这可能是与不同预处理试剂所引入的杂质元素不同有关。

然而在不同的反应中，杂质成分也有积极的一面。Simagina等<sup>[17]</sup>的研究表明 $\text{Pd}/\text{AG-2000}$ 之所以具有最高的氯苯催化氢化脱氯活性，就是因为 $\text{AG-2000}$ 具有 $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 的氧化物成分，他们认为可能是因为铁等的氧化物是 $\text{Pd}$ 前驱体的锚定位，可以很好的控制活性组分的粒径，或者进入到活性组分的晶格中，形成合金，成为催化剂的第二金属组分，促进催化剂的活性和选择性。Golubina等<sup>[18]</sup>还特别将铁引入到钯炭催化剂中，成为促进钯炭氢化脱氯反应的第二金属，铁的存在明显提高了钯炭催化剂的氢化脱氯性能。他们认为原因有二：一是铁与钯形成了 $\text{PdFe}$ 合金，双金属催化剂明显提高了催化活性；二是在氢化脱氯反应中，脱下来的氯离子首先跟铁生成了 $\text{FeCl}_3$ ，阻止了氯离子与金属钯的结合引起失活。

## 2 载体表面含氧官能团对钯炭催化剂性能的影响

表面含氧官能团不仅可以改变载体的化学性能，还可以降低其疏水性能。活性炭表面官能团的种类和数量通常是通过适当的化学处理和热处理来进行改性的。化学处理通常是采用氧化性试剂( $\text{HNO}_3$ <sup>[19-38]</sup>、 $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[28-29, 38]</sup>等)对活性炭进行浸泡、煮沸等达到改性的目的；热处理用 $\text{H}_2$ <sup>[39-41]</sup>、 $\text{N}_2$ <sup>[9, 42-43]</sup>、 $\text{O}_2$ <sup>[19]</sup>等气体于高温下对活性炭进行改性处理。在液相和气相中氧化，能够增加表面含氧官能团的种类和数量；而在惰性气氛下热处理常被用于选择性地除去一些官能团；同时高温热处理，还可以改变活

性炭载体的孔结构,并使部分载体石墨化,从而进一步影响所制备的催化剂性能。活性炭载体的改性处理,对负载贵金属催化剂的催化性能有一定的影响,如影响贵金属在载体上的分散度、贵金属的粒径、催化活性和催化选择性。

### 2.1 硝酸改性增加活性炭表面含氧官能团

硝酸改性是最常用的增加表面含氧官能团的方法。硝酸改性使得活性炭表面总酸度增加,在活性炭表面引入含氧官能团,尤其会明显增加载体表面的羧基和酮基基团,不仅能够使得活性炭表面的亲水性能增加,而且羧基和酮基还是活性炭用于吸附钯前驱体的强吸附靶位,提高其对钯前驱体的平衡吸附性能,进一步提高钯在活性炭上的分散度,提高钯炭催化剂的催化性能。Chingombe P等<sup>[22]</sup>用化学方法对煤质活性炭进行改性,指出硝酸处理会产生酸性官能团,对键合前驱体化合物有积极作用。

Calvo L和Gilarranz M A等<sup>[25]</sup>用硝酸对载体进行了改性处理,较高浓度的表面含氧基团导致较高的4-氯苯酚转化率。进一步的程序升温脱附(TPD)研究发现,较高的4-氯苯酚转化率与活性炭载体表面羧基和酮基的存在与含量密切相关,当表面羧基和酮基的含量分别达到80和50  $\mu\text{mol/g}$ 时,4-氯苯酚的转化率高达97%。表面的羧基和酮基之所以能够提高4-氯苯酚的转化率很可能是由于其可以提高钯的分散度。他们认为羧基和酮基不仅能提高载体的酸度和亲水性能还可以提供给载体较多的活性靶位,这些都有利于提高钯的分散度,形成窄钯粒径分布。Calvo L等<sup>[36-37]</sup>用硝酸处理活性炭后,引入了表面含氧官能团,增加了载体上的活性锚定位,提高了金属在载体上的分散度。他们认为含氧官能团对选择性的贡献远比催化活性要显著得多,重要得多。表面羧基和酮基的含量决定着催化反应的选择性,而具有高浓度的羧基和酮基的钯炭催化剂对环己醇的转化率是非常低的。

另外,改性试剂的浓度也是影响钯炭催化剂的各项性能关键因素之一。陈莎等<sup>[30]</sup>将活性炭用不同浓度的硝酸进行预处理后发现活性炭表面金属Pd平均粒径随硝酸浓度的提高而逐渐增大,活性炭采用未经稀释(14.9 mol/L)的浓硝酸处理后,其表面金属Pd平均粒径达到最大;3,4-二氯苯胺选择性及钯炭催化剂表面金属钯的平均粒径随预处理硝酸浓度变化呈现完全相同的变化规律。

Li等<sup>[21]</sup>使用不同浓度的硝酸(0.5%~67%)对椰壳类活性炭进行了改性,并将改性后的活性炭用作

钯炭催化剂的载体。研究表明,经2.5%硝酸处理的载体所制备的钯炭具有最高的硝基苯催化氢化活性和最小的Pd粒径。使用较低浓度的硝酸处理活性炭可以有效除去不纯物质,为周围环境创造合适的酸度,从而进一步提高钯在活性炭表面的分散度和钯炭催化剂的催化活性。而较高浓度的硝酸处理大大增加了载体表面含氧官能团的数量,使贵金属前驱体与载体的相互作用增强,然而却不利于贵金属的分散,从而影响其催化活性。

梁秋霞等<sup>[16]</sup>将原料椰壳类活性炭于366 K经不同浓度的硝酸浸泡6 h,所制备的钯炭催化剂中Pd粒径随着硝酸预处理浓度的增大呈现先减小再增大的趋势,当载体使用5%的硝酸溶液预处理时催化剂具有最佳的Pd分散度。

特别值得注意的是,硝酸改性还可以增强金属的抗烧结能力,这与钯在活性炭上的分散度增加有关。Calvo L等<sup>[25]</sup>指出活性炭的表面化学性质是一个决定活性炭表面金属分散度和金属烧结能力的关键因素,这与表面含氧官能团有很大的关系,表面含氧基团影响着金属前驱体与载体之间的相互作用。另一方面,表面含氧基团的羧基可有效降低活性炭表面的疏水性能,从而有效提高活性炭在浸渍过程中对金属前驱体的吸附性能。用硝酸处理活性炭可以增加表面含氧基团的数量,氧化的结果引起钯在活性炭表面的分散度增加,金属的抗烧结能力提高。

### 2.2 其他氧化试剂改性增加表面含氧官能团

除硝酸外,次氯酸钠、过氧化氢等也是较为常用的氧化性改性试剂。过氧化氢对活性炭的孔结构有较大的影响,特别是对具有大分子量的反应物和产物,孔结构的变化会影响催化剂的活性和选择性。Cabiac A等<sup>[29]</sup>使用NaClO、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和不同浓度的 $\text{HNO}_3$ 对活性炭进行了改性,氧化处理使活性炭比表面积和微孔孔径下降,经 $\text{H}_2\text{O}_2$ 处理后尤为明显, $\text{HNO}_3$ 和NaClO改性对孔结构的影响很小。经不同种类不同浓度的氧化剂改性后会产生不同浓度的羧基基团,所产生的羧基含量由大到小的顺序为 $\text{HNO}_3 > \text{NaClO} > \text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{HNO}_3$ 的浓度越高,产生的羧基浓度越大。经氧化过的活性炭所制备的钯炭中钯的粒径在2 nm以下,较未改性的钯的粒径小得多。然而由过氧化氢引入的是弱酸基团与硝酸引入的强酸基团羧基相比,硝酸对钯炭催化剂的催化性能贡献较大。

Cabiac A等<sup>[28]</sup>还用次氯酸钠对L3SA型活性炭进行了改性。发现次氯酸钠有助于引入羧基,羧基是用于离子交换前驱体阳离子(如 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ )的最

好活性位, 使得Pd分散度较好。

### 2.3 气相氧化试剂改性增加表面含氧官能团

常用的气相氧化试剂有 $O_2$ 、 $O_3$ 和 $NO_x$ 等, 但是由于 $O_3$ 会对环境和身体造成一定的损害, 而 $NO_x$ 又会使载体活性炭引入含氮官能团, 因而近十年来这两种气相试剂很少用于活性炭载体的改性。 $O_2$ 一直以来都是最常用的气相氧化试剂。

Kang M等<sup>[42]</sup>采用 $O_2$ (5%  $O_2$ , 698 K分别处理6和10 h)对活性炭进行了改性研究。在 $O_2$ 氧化作用下, 活性炭表面含氧官能团增加, 孔容随着氧化时间的增加而增加。但是较高的氧化程度会导致孔的坍塌, 微孔和中孔孔容降低。使用改性后的活性炭为载体制备的钯炭催化剂中, 钯的分散度随着活性炭表面含氧基团的数量增加而增加, 所得钯炭催化剂的活性也增加。

Farkas G等<sup>[19]</sup>的研究发现,  $O_2$ 的氧化处理可以增加弱酸性基团, 表面酸性也没有经硝酸氧化后的强, 这是因为 $O_2$ 氧化主要使活性炭表面增加了羰基基团, 但是该基团的存在并没有提高氢化异佛乐酮的对应体选择性, 这可能与经氧化产生的羰基与活性炭基体上的羰基竞争有关, 也可能是由于羰基的酸性较弱。

### 2.4 还原性气体或惰性气体改性减少活性炭表面含氧官能团

在氧化性气氛中高温热处理活性炭载体, 可以增加其表面含氧官能团的种类和数量, 而在惰性气氛下热处理活性炭又会选择性除去一些含氧基团。因此热处理常被用于使活性炭载体产生碱性性质。在还原性气体(如 $H_2$ )和惰性气体(如 $N_2$ 、Ar气等)下对活性炭进行热处理, 可以使活性炭载体表面的一些亲水基团分解, 特别是酸性基团, 增加活性炭的疏水性能, 影响催化剂的催化性能<sup>[44]</sup>。

梁秋霞<sup>[16]</sup>将椰壳类活性炭置于1173 K的氢气中高温热处理若干小时, 其表面含氧基团明显减少, 由此活性炭制备的钯炭催化剂其Pd粒径显著减小。Calvo L等<sup>[25]</sup>使用 $N_2$ 于200~900℃对已用硝酸改性的和未改性的载体进行处理, 处理后活性炭的表面含氧基团的含量和种类急剧减少, 尤其是羧基和酮基, 所制备的钯炭对环己烷的选择性降低。

然而, 用 $H_2$ 进行热处理比用其他惰性气体更有效, 这是由于 $H_2$ 可以去除表面氧, 生成稳定的C-H键, 并且可与不稳定的碳原子发生气化反应, 降低其活性位的活性, 稳定活性炭表面。900℃  $H_2$ 热处理可以形成高稳定性的碱性活性炭。相比在惰性气

氛下热处理改性的活性炭, 由 $H_2$ 处理的活性炭表现出对 $O_2$ 和其他化学试剂的惰性, 有利于贵金属在其上形成良好的分散度<sup>[39]</sup>。Dastgheib S A等<sup>[40]</sup>采用真空和 $H_2$ 于900℃对木质活性炭、煤质活性炭进行热处理。经 $H_2$ 处理的活性炭都表现出良好的稳定性。

姜瑞霞等<sup>[41]</sup>用 $H_2$ 于900℃对2种不同来源和性质的活性炭A和B进行了热处理改性, 并对改性的活性炭所制备的钯炭催化剂的催化性能进行了研究。结果显示 $H_2$ 高温处理使活性炭A的表面积和孔容均增大, 而使活性炭B的表面积和孔容均减小, 说明对于不同的活性炭, 相同的处理所造成的影响不同。以高温 $H_2$ 处理后的活性炭为载体, 钯炭催化剂上钯的分散度降低, 微晶含量降低, 钯的平均粒径增大。与处理前相比, 高温 $H_2$ 处理后的活性炭表面含氧官能团数量降低, 这可能是含氧官能团的减少增加了活性炭载体表面的疏水性, 使溶液中的金属前驱体与载体表面难以接近, 从而减少了其在表面的分散, 而且含氧官能团减少会导致金属与载体的相互作用减弱, 促进金属的烧结, 从而降低金属钯的分散度, 最终导致钯炭催化剂对精制粗对苯二甲酸的活性下降。

## 3 结语

液相化学法能够通过浸渍和煮沸方法达到对活性炭载体杂质成分和表面含氧官能团的改性, 从而能够方便地控制贵金属在活性炭上的分散度、粒径以及催化活性, 但该方法使用过程中残留的改性试剂很难清除, 且会对环境造成一定程度的污染; 高温气相改性法避免了液相化学法对环境的影响, 但会降低活性炭的机械强度。这两种方法都各有利弊, 对钯炭催化剂性能的影响各不相同。活性炭载体在液相和气相中氧化, 能够增加表面含氧官能团的种类和数量, 而惰性气氛下的热处理常被用于选择性的除去一些官能团, 表面官能团的数量和种类决定着钯前驱体的平衡吸附量、金属钯的分散度以及粒径等, 从而进一步影响所制备的催化剂性能。目前对于活性炭载体的杂质成分和表面含氧官能团对钯炭催化剂性能影响的研究, 主要集中于基础性影响的研究, 但随着材料科学和催化科学的深入发展, 各种表征手段的不断提升, 对于其的理论定量研究将变成可能, 有望进一步开发出性能优越的钯炭催化剂。

## 参考文献:

- [1] Auer E, Freund A, Pietsch J, et al. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 173(2): 259-271.
- [2] Radovic L R, Moreno C C, Rivera U J. Chemistry and Physics of Carbon[M]. New York: Marcel Dekker, 2000: 101-140.
- [3] Aksoylu A E, Freitas M M A, Figueiredo J L. Bimetallic Pt-Sn catalysts supported on activated carbon: I. The effects of support modification and impregnation strategy [J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 192(1): 29-42.
- [4] Izquierdo M T, Rubio B, Mayoral C, et al. Modifications to the surface chemistry of low-rank coal-based carbon catalysts to improve flue gas nitric oxide removal[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 33(4): 315-324.
- [5] Dawidziuk M B, Carrasco-Marín F, Moreno-Castilla C. Influence of support porosity and Pt content of Pt/carbon aerogel catalysts on metal dispersion and formation of self-assembled Pt-carbon hybrid nanostructures[J]. Carbon, 2009, 47(11): 2679-2687.
- [6] Haydar S, Ferro-García M A, Rivera-Utrilla J, et al. Adsorption of *p*-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations[J]. Carbon, 2003, 41(3): 387-395.
- [7] Shen Wenzhong, Li Zhijie, Liu Yihong. Surface chemical functional groups modification of porous carbon[J]. Recent Patents on Chemical Engineering, 2008, 1(1): 27-40.
- [8] Okhlopko L B, Lisitsyn A S, Likholobov V A, et al. Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides: Influence of pore structure of the support[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 204(2): 229-240.
- [9] Gurrath M, Kuretzky T, Boehm H P, et al. Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface[J]. Carbon, 2000, 38(8): 1241-1255.
- [10] 湛雪辉, 黄艳, 湛含辉. 五氟氯乙烷的钯催化法加氢脱氯反应研究[J]. 环境科学研究, 2003, 16(2): 61-64.  
Zhan Xuehui, Huang Yan, Zhan Hanhui. The research of hydrodechlorination reaction of chloropentafluoroethane by palladium catalysts[J]. Research of Environmental Sciences, 2003, 16(2): 61-64.
- [11] Amorim C, Keane M A. Palladium supported on structured and nonstructured carbon: A consideration of Pd particle size and the nature of reactive hydrogen[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 322(1): 196-208.
- [12] Albers P, Burmeister R, Seibold K, et al. Investigations of palladium catalysts on different carbon supports[J]. Journal of Catalysis, 1999, 181(1): 145-154.
- [13] 朱红军, 王锦堂, 李玉峰. 环氧苯乙烷催化异构为苯乙醛[J]. 南京化工大学学报, 2000, 2(3): 55-57.  
Zhu Hongjun Wang Jintang, Li Yufeng. Study on isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde[J]. Journal of NanJing University of Chemical Technology, 2000, 2(3): 55-57.
- [14] 解强, 张香兰, 李兰廷, 等. 活性炭孔结构调节: 理论与方法与实践[J]. 新型炭材料, 2005, 20(2): 183-190.  
Xie Qiang, Zhang Xianglan, Li Lanting, et al. Porosity adjustment of activated carbon: Theory, approaches and practice[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(2): 183-190.
- [15] 厉嘉云, 马磊, 卢春山, 等. 处理方法对活性炭载体及负载钯催化剂性能的影响[C]// 南京: 第一届全国化学工程与生物化工年会论文摘要集: 上, 2004: 505.  
Li Jiayun, Ma Lei, Lu Chunshan, et al. Influence of treatment on activated carbon support and performance of supported palladium catalyst[C]//Nanjing China: Proceedings of 1<sup>ST</sup> Chinese National Chemical and Biochemical Engineering Annual Meeting, 2004, 505.
- [16] 梁秋霞. Pd/C 催化剂载体表面微环境与前驱体吸附行为研究[D]. 浙江: 浙江工业大学, 2008.  
Liang Qiuxia. Study on carbon surface micro-environment and Pd precursor adsorption behavior of Pd/C catalyst[D]. Zhejiang: Zhejiang University of Technology, 2008.
- [17] Simagina V I, Netskina O V, Tayban E S, et al. The effect of support properties on the activity of Pd/C catalysts in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 379(1): 87-94.
- [18] Golubina E V, Lokteva E S, Lunin V V, et al. The role of Fe addition on the activity of Pd-containing catalysts in multiphase hydrodechlorination[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 302(1): 32-41.
- [19] Farkas G, Hegedűs L, Tungler A, et al. Effect of carbon support properties on enantioselective hydrogenation of isophorone over palladium catalysts modified with (-)-dihydroapovincaminic acid ethyl ester[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 153(1): 215-219.
- [20] Krishna Murthy J, Chandra Shekar S, Siva Kumar V, et al.

- Highly selective zirconium oxychloride modified Pd/C catalyst in the hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane to difluoromethane[J]. *Catalysis Communications*, 2002, 3(4): 145-149.
- [21] Li J, Ma L, Li X, et al. Effect of nitric acid pretreatment on the properties of activated carbon and supported palladium catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(15): 5478-5482.
- [22] Chingombe P, Saha B, Wakeman R J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon[J]. *Carbon*, 2005, 43(15): 3132-3143.
- [23] Calvo L, Gilarranz M A, Casas J A, et al. Effects of support surface composition on the activity and selectivity of Pd/C catalysts in aqueous-phase hydrodechlorination reactions[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(17): 6661-6667.
- [24] Amorim C, Yuan G, Patterson P M, et al. Catalytic hydrodechlorination over Pd supported on amorphous and structured carbon[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 234(2): 268-281.
- [25] Calvo L, Gilarranz M A, Casas J A, et al. Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 67(1): 68-76.
- [26] Díaz E, Mohedano A F, Calvo L, et al. Hydrogenation of phenol in aqueous phase with palladium on activated carbon catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 131(1): 65-71.
- [27] Zhang L, Lee K, Zhang J. Effect of synthetic reducing agents on morphology and ORR activity of carbon-supported nano-Pd-Co alloy electrocatalysts[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(28): 7964-7971.
- [28] Cabiac A, Delahay G, Durand R, et al. The influence of textural and structural properties of Pd/carbon on the hydrogenation of *cis*, *trans*, *trans*-1,5,9-cyclododecatriene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 318(2): 17-21.
- [29] Cabiac A, Delahay G, Durand R, et al. Controlled preparation of Pd/AC catalysts for hydrogenation reactions[J]. *Carbon*, 2007, 45(1): 3-10.
- [30] 陈莎, 马磊, 卢春山, 等. 选择性催化加氢合成3,4-二氯苯胺的Pd/C催化剂研究[J]. *工业催化*, 2007, 15(9): 33-37.  
Chen Sha, Ma Lei, Lu Chunshan, et al. Synthesis of 3,4-dichloroaniline via selective hydrogenation over Pd/C catalyst[J]. *Industrial Catalysis*, 2007, 15(9): 33-37.
- [31] 梁秋霞, 马磊, 郑遗凡, 等. 浸渍法制备Pd/C催化剂过程中 Pd 前驱体的平衡吸附量与吸附态[J]. *催化学报*, 2008, 29(2): 145-152.  
Liang Qiuxia, Ma Lei, Zheng Yifan, et al. Equilibrium uptake and adsorption state of Pd precursor in preparation of Pd/C catalyst by impregnation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, 29(2): 145-152.
- [32] Boyano A, Galvez M E, Moliner R, et al. Carbon based catalytic briquettes for the reduction of NO: Catalyst scale-up[J]. *Catalysis Today*, 2008, 137(2): 209-214.
- [33] Zhang G, Wang L, Shen K, et al. Hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene on a Pd/C catalyst doped with metal oxide nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 141(1): 368-374.
- [34] 许伟锋, 高颖, 郭冰. 炭载体的表面处理对 Pd/C 催化剂电催化活性的影响[J]. *分子科学学报*, 2009, 25(2): 99-102.  
Xu Weifeng, Gao Ying, Wu Bing. The effect on Pd/C electro-catalytic activities by surface-treatment of carbon support[J]. *Journal of Molecular Science*, 2009, 25(2): 99-102.
- [35] Anderson J A, Athawale A, Imrie F E, et al. Aqueous phase hydrogenation of substituted phenyls over carbon nanofibre and activated carbon supported Pd[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 270(1): 9-15.
- [36] Calvo L, Gilarranz M A, Casas J A, et al. Hydrodechlorination of diuron in aqueous solution with Pd, Cu and Ni on activated carbon catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(3): 212-218.
- [37] Zhu Q, Shen B, Ling H, et al. Cumene hydroperoxide hydrogenation over Pd/C catalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1): 646-650.
- [38] 贺红军, 邹旭华, 索掌怀, 等. 烷基苯酚加氢制烷基环己醇的 Pd/C 催化剂的制备[J]. *烟台大学学报: 自然科学与工程版*, 2003, 16(3): 185-189.  
He Hongjun, Zou Xuhua, Suo Zhanhuai, et al. Preparation of Pd/C catalysts for producing alkyl cyclohexanol/cyclohexanone from alkyl phenol[J]. *Journal of Yantai University: Natural Science and Engineering*, 2003, 16(3): 185-189.