



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112705167 A

(43) 申请公布日 2021.04.27

(21) 申请号 202011255092.X

B01D 53/02 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.11

(71) 申请人 北京飞燕石化环保科技发展有限公司

地址 102500 北京市房山区燕山燕房路22号

(72) 发明人 孙桂芳 徐传海 刘太奇 徐长忠 申静 邢光建 赵燕 吴锦程

(74) 专利代理机构 北京凯特来知识产权代理有限公司 11260

代理人 郑立明 赵镇勇

(51) Int. Cl.

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

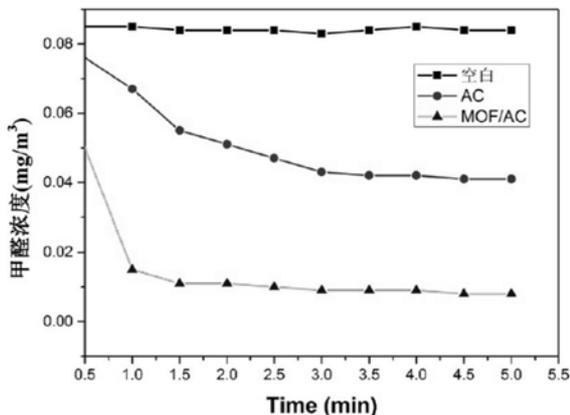
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

MOF改性活性炭砖的制备方法及其在大风量空气过滤中的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种MOF改性活性炭砖的制备方法及其在大风量空气过滤中的应用,其方法步骤如下:将制备MOF的原材料分散到合适溶剂中,分散均匀后,将多孔块体活性炭砖浸入到上述分散液后,于一定温度下进行MOF的制备反应,反应完成后经过干燥得到MOF改性的多孔块体活性炭砖空气滤材。本发明提供的方法简单,可操作性强。得到的活性炭砖空气滤材具有MOF的高吸附性能,又克服了活性炭滤材风阻过大的缺点,适用于大风量空气过滤用。



1. 一种MOF改性活性炭砖的制备方法,其特征在于,包括步骤:  
把制备MOF的原材料加入到溶剂中溶解,并搅拌使其分散均匀,制得分散液;  
把多孔块体活性炭砖浸入到上述的分散液中;  
加热使得活性炭中的活性集团与MOF络合,所述活性集团包括羰基、羧基、内酯基和/或羟基;  
反应一定时间后,在常温条件下静置一段时间,将负载有MOF的多孔块体活性炭砖取出;  
将负载MOF的多孔块体活性炭砖用去离子水清洗3-5次,放入烘箱中在一定温度下干燥一段时间后得到MOF改性的多孔块体活性炭砖。
2. 根据权利要求1所述的MOF改性活性炭砖的制备方法,其特征在于,所述MOF为ZIF、UIO、MIL中的一种或多种。
3. 根据权利要求2所述的MOF改性活性炭砖的制备方法,其特征在于,所述制备MOF的原材料包括有机配体、可溶性金属盐以及添加剂。
4. 根据权利要求3所述的MOF改性活性炭砖的制备方法,其特征在于:  
制备ZIF的原材料包括氯化钴和2-甲基咪唑;  
制备UIO的原材料包括 $ZrCl_4$ 和2-氨基对苯二甲酸;  
制备MIL的原材料包括 $Cr(NO_3)_3$ 、对苯二甲酸和乙酸钠。
5. 根据权利要求4所述的MOF改性活性炭砖的制备方法,其特征在于,所述多孔块体活性炭为具有蜂窝结构的防水活性炭砖,孔径为1-20mm。
6. 根据权利要求5所述的MOF改性活性炭砖的制备方法,其特征在于,所述加热反应温度为30-200度,所述干燥温度为50-180度。
7. 一种权利要求1至6任一项所制备的MOF改性活性炭砖的应用,其特征在于,用于在大风量空气过滤中吸附VOCs。

## MOF改性活性炭砖的制备方法及其在大风量空气过滤中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种空气滤材,尤其涉及一种MOF改性活性炭砖的制备方法及其在大风量空气过滤中的应用。

### 背景技术

[0002] 随着经济的发展和工业化进程的加速,日益严重的空气污染成为目前急需解决的一个重要问题。活性炭吸附过滤技术是目前处理空气污染的一个重要手段。活性炭材料一般是将木材、果壳、椰壳等在一定高温和压力条件下经过加工处理得当的无定形碳,因具有较大的比表面积和独特的孔隙结构,而呈现出较强的吸附能力,因而广泛应用于空气吸附净化领域。但是,普通成分和结构的活性炭滤芯材料对于一些化工厂需要大风量空气过滤时则出现吸附效率低,吸附量小,尤其是风阻较大,因此限制了其在大风量快速空气过滤领域中的应用。

[0003] 金属有机骨架材料(MOF)作为近十年来发展迅速一种三维多孔材料,相对于传统的活性炭和沸石等多孔材料,MOF结构多样、制备条件简单、可设计性好,因而在吸附、催化和分离等众多领域发挥着越来越重要的作用。在众多的MOF中,ZIF、MIL、BUT等材料对空气中的VOC具有极强的吸附作用,去除性能优异且稳定性好,是非常理想的吸附材料。

[0004] 中国专利CN2017110842749.4公开了一种石墨烯改性的活性炭空气滤材的制备方法,将活性炭粉碎后与石墨烯分散至溶剂中形成混合液,然后将混合液利用喷雾或者水热法进行处理,得到石墨烯改性的活性炭空气滤材。此方法虽然工艺简单,但是所用活性炭为粉末状态,用作空气滤材时风阻较大,不适宜于大风量空气过滤用。

[0005] 中国专利201910399936.9公开了一种石墨烯-活性炭复合滤芯的制备方法,将活性炭和石墨烯分体与其他组分在一定温度下进行接枝共混制备而成,随后使用石墨烯无纺布进行碳棒包裹,封装。通过加入石墨烯与活性炭进行接枝改性,使得原来的微孔更加细化,增强过滤效果。但是此种滤芯主要应用在生活和工业过滤净水设备中。

[0006] 中国专利201811396279.4公开了一种氧化石墨烯改性活性炭及其制备方法,将氧化石墨烯、助剂、偶联剂及水混合后制得氧化石墨烯的水体分散液;然后将颗粒活性炭浸入氧化石墨烯的水体分散液,通过高速搅拌和加热反应制得氧化石墨烯改性活性炭。该活性炭虽然提高了对重金属离子、极性有机物的滤除效能,但是主要应用于各类水净化产品中。

[0007] 中国专利201510770753.5提供了一类金属有机框架复合结构吸附材料、制备方法及其甲烷分离应用。该类复合结构吸附剂是异质包覆结构,以金属有机矿建材料为包覆层,以多孔活性炭、分子筛或分子筛与活性炭复合物为内部被包覆层。该类吸附剂虽然具有优良的 $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 、 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 吸附分离性能,可以用于甲烷提纯吸附材料,但是对于其他气体的吸附性能没有提及。

[0008] 中国专利201811318102.2公开了一种铝基金属有机骨架@活性炭复合材料的制备方法及应用。该发明利用活性炭本身的孔隙结构和表面的含氧官能团与MOFs材料的结晶过

程,能够在活性炭与MOFs晶体单元间产生新的晶型,并且形成新的孔道。该方法制备得到的复合材料具有较大的比表面积,在吸附去除VOCs方面,相比于单独的MOFs和活性炭具有更优异的性能。该发明是针对粉末状活性炭进行的,同样不能用于大风量空气过滤中。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种MOF改性活性炭砖的制备方法及其在大风量空气过滤中的应用。

[0010] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0011] 本发明的MOF改性活性炭砖的制备方法,包括步骤:

[0012] 把制备MOF的原材料加入到溶剂中溶解,并搅拌使其分散均匀,制得分散液;

[0013] 把多孔块体活性炭砖浸入到上述的分散液中;

[0014] 加热使得活性炭中的活性集团与MOF络合,所述活性集团包括羰基、羧基、内酯基和/或羟基;

[0015] 反应一定时间后,在常温条件下静置一段时间,将负载有MOF的多孔块体活性炭砖取出;

[0016] 将负载MOF的多孔块体活性炭砖用去离子水清洗3-5次,放入烘箱中在一定温度下干燥一段时间后得到MOF改性的多孔块体活性炭砖。

[0017] 所制备的MOF改性活性炭砖,用于在大风量空气过滤中吸附VOCs。

[0018] 由上述本发明提供的技术方案可以看出,本发明实施例提供的MOF改性活性炭砖的制备方法及其在大风量空气过滤中的应用,方法简单,可操作性强。得到的活性炭砖空气滤材具有MOF的高吸附性能,又克服了活性炭滤材风阻过大的缺点,适用于大风量空气过滤用。

### 附图说明

[0019] 图1为本发明实施例的MOF改性活性炭砖空气滤材实际照片。

[0020] 图2为未改性前多孔块体活性炭砖表面SEM照片。

[0021] 图3为MOF改性的多孔块体活性炭砖空气滤材的扫描电镜图片,可清晰看出MOF颗粒分布在活性炭上。

[0022] 图4为大风量条件下(>1000m<sup>3</sup>/h)活性炭与MOF改性活性炭对甲醛吸附性能对比,可以看出活性炭经过MOF改性后对甲醛气体的吸附能力及快速响应能力进一步提升。

### 具体实施方式

[0023] 下面将对本发明实施例作进一步地详细描述。本发明实施例中未作详细描述的内容属于本领域专业技术人员公知的现有技术。

[0024] 本发明的MOF改性活性炭砖的制备方法,其较佳的具体实施方式是:

[0025] 包括步骤:

[0026] 把制备MOF的原材料加入到溶剂中溶解,并搅拌使其分散均匀,制得分散液;

[0027] 把多孔块体活性炭砖浸入到上述的分散液中;

[0028] 加热使得活性炭中的活性集团与MOF络合,所述活性集团包括羰基、羧基、内酯基

和/或羟基；

[0029] 反应一定时间后,在常温条件下静置一段时间,将负载有MOF的多孔块体活性炭砖取出；

[0030] 将负载MOF的多孔块体活性炭砖用去离子水清洗3-5次,放入烘箱中在一定温度下干燥一段时间后得到MOF改性的多孔块体活性炭砖。

[0031] 所述MOF为类沸石咪唑骨架材料ZIF、二羧酸配体锌的化合物UIO、莱瓦希尔骨架MIL材料中的一种或多种。

[0032] 所述制备MOF的原材料包括有机配体、可溶性金属盐以及添加剂。

[0033] 制备ZIF的原材料包括氯化钴和2-甲基咪唑；

[0034] 制备UIO的原材料包括 $ZrCl_4$ 和2-氨基对苯二甲酸；

[0035] 制备MIL的原材料包括 $Cr(NO_3)_3$ 、对苯二甲酸和乙酸钠。

[0036] 所述多孔块体活性炭为具有蜂窝结构的防水活性炭砖,孔径为1-20mm。

[0037] 所述加热反应温度为30-200度,所述干燥温度为50-180度。

[0038] 所制备的MOF改性活性炭砖的应用,用于在大风量空气过滤中吸附VOCs。

[0039] 本发明的MOF改性多孔块体活性炭砖空气滤材的制备及其应用,将多孔块体活性炭砖与MOF相结合,过程简单,可重复性好,吸附能力高,适用于大风量空气过滤用。

[0040] 具体包括以下步骤：

[0041] a) 把制备MOF的原材料按照合适的比例加入到合适的溶剂中溶解,并搅拌使其分散均匀；

[0042] b) 把多孔块体活性炭砖浸入到步骤a)中的分散液中；

[0043] c) 将步骤b)中的分散液加热升温到一定温度进行MOF的合成反应,反应一定时间,然后在常温条件下静置一段时间后,将负载有MOF的多孔块体活性炭砖取出；

[0044] d) 将负载MOF的多孔块体活性炭砖用去离子水清洗3-5次,放入烘箱中在一定温度下干燥一段时间后得到MOF改性的多孔块体活性炭砖。

[0045] 石墨烯-MOF改性的多孔块体活性炭砖空气滤材应用在大风量空气过滤中吸附VOCs。

[0046] 与现有技术相比,本发明具有如下的有益效果：

[0047] 本发明制备的复合滤材采用多孔结构的活性炭砖,可有效降低空气过滤时的风阻,使得大风量空气能快速通过。同时,本发明的滤芯材料结合了MOF吸附量大及多孔活性炭砖孔隙大的优点,能够保证大风量空气在快速通过的同时把其中的VOCs等吸附。

[0048] 具体实施例,如图1至图4所示：

[0049] 实施例1

[0050] 本实施例提供了MOF改性的多孔块体活性炭砖空气滤材的制备方法,包括如下步骤：

[0051] 1) 把制备ZIF的氯化钴和2-甲基咪唑原料溶于甲醇中并分散均匀；

[0052] 2) 把多孔块体活性炭砖放入到步骤1)中的分散液中；

[0053] 3) 将步骤2)中的分散液及其中的多孔块体活性炭砖加热至50℃进行反应12小时,然后在常温条件下静置4小时,将多孔块体活性炭砖取出；

[0054] 4) 将改性后的多孔块体活性炭砖用去离子水清洗3-5次,80℃干燥后得到ZIF改性

的多孔块体活性炭砖。

[0055] 实施例2

[0056] 本实施例提供了一种MOF改性的多孔块体活性炭砖空气滤材的制备方法,包括如下步骤:

[0057] 1) 把制备UIO材料的 $ZrCl_4$ 和2-氨基对苯二甲酸溶于二甲基甲酰胺中分散均匀;

[0058] 2) 把多孔块体活性炭砖放入到步骤1)中的分散液中;

[0059] 3) 将步骤2)中的分散液及其中的多孔块体活性炭砖加热至 $120^{\circ}C$ 进行反应24小时,然后在常温条件下静置5小时,将多孔块体活性炭砖取出;

[0060] 4) 将改性后的多孔块体活性炭砖用去离子水清洗3-5次, $60^{\circ}C$ 干燥后得到UIO改性的多孔块体活性炭砖。

[0061] 实施例3

[0062] 本实施例提供了一种MOF改性的多孔块体活性炭砖空气滤材的制备方法,包括如下步骤:

[0063] 1) 把制备MIL材料的 $Cr(NO_3)_3$ 、对苯二甲酸和乙酸钠加入到去离子水溶液中分散均匀;

[0064] 2) 把多孔块体活性炭砖放入到步骤1)中的分散液中;

[0065] 3) 将步骤2)中的分散液及其中的多孔块体活性炭砖加热至 $140^{\circ}C$ 进行反应12小时,然后再在常温条件下静置3小时,将多孔块体活性炭砖取出;

[0066] 4) 将改性后的多孔块体活性炭砖用去离子水清洗3-5次, $70^{\circ}C$ 干燥后得到MIL改性的多孔块体活性炭砖。

[0067] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。

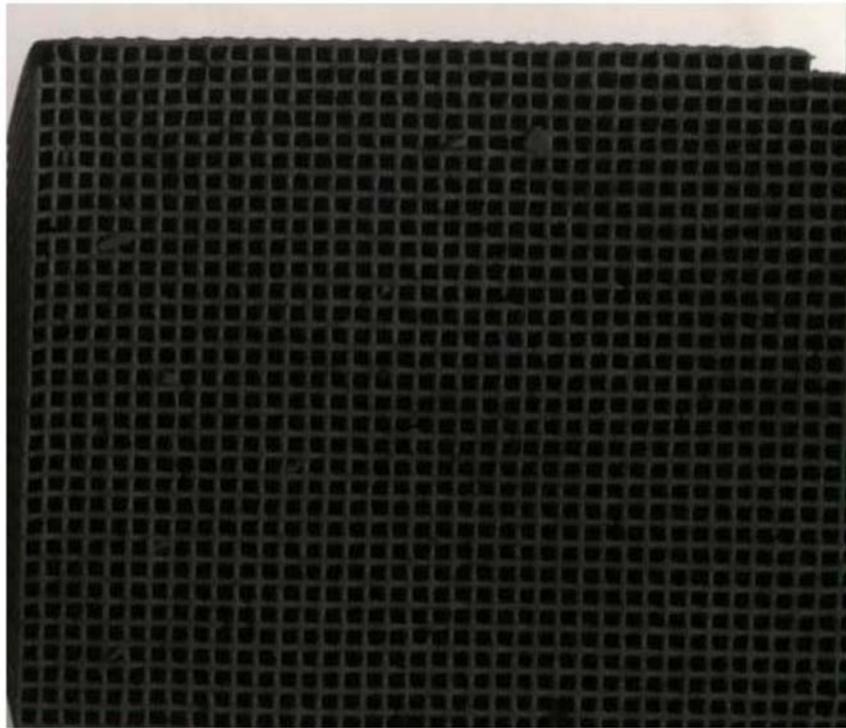


图1

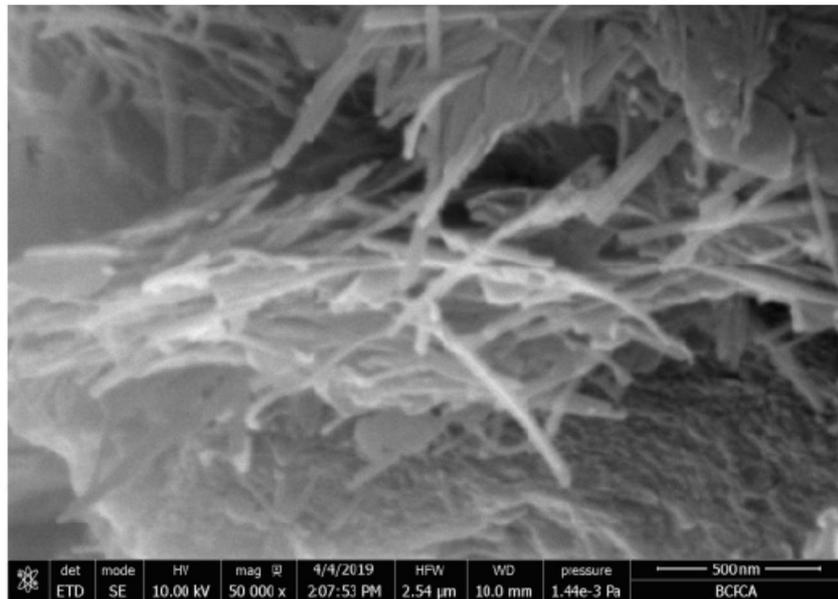


图2

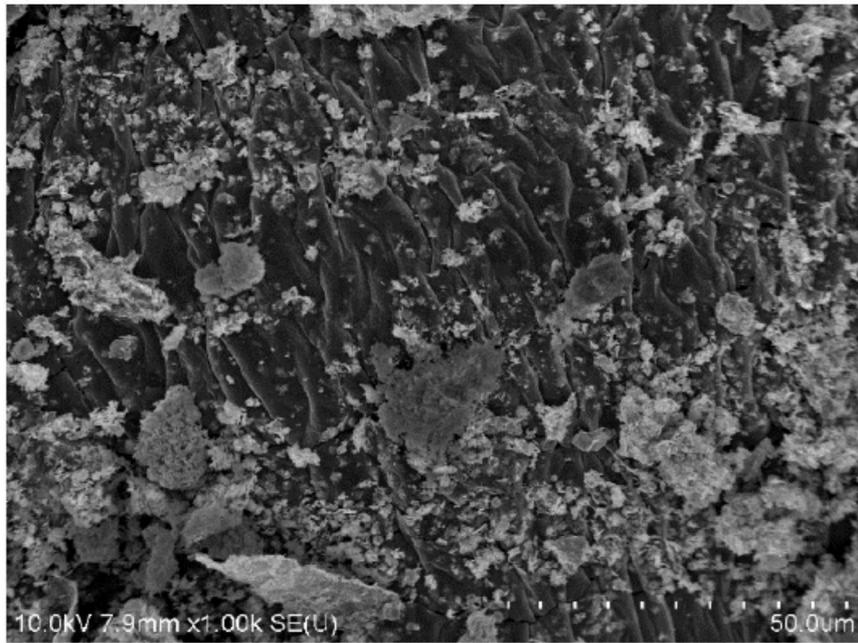


图3

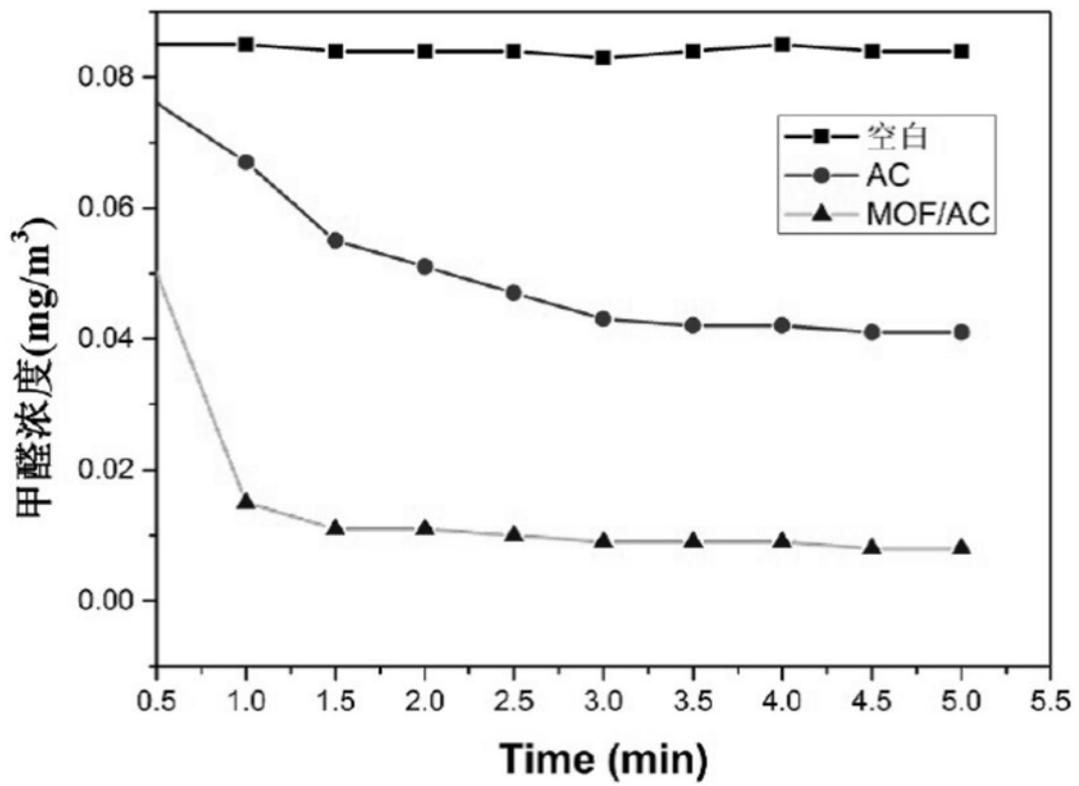


图4