



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109589912 A
(43)申请公布日 2019.04.09

(21)申请号 201910087460.5

(22)申请日 2019.01.29

(71)申请人 山东奥福环保科技股份有限公司
地址 251500 山东省德州市临邑经济开发区富民路南首东侧

(72)发明人 邢延岭 潘吉庆 张兆合 刘洪月
黄妃慧 程国园 王勇伟

(74)专利代理机构 北京智桥联合知识产权代理
事务所(普通合伙) 11560
代理人 段啸冉

(51)Int.Cl.
B01J 20/18(2006.01)
B01J 20/30(2006.01)
B01D 53/06(2006.01)

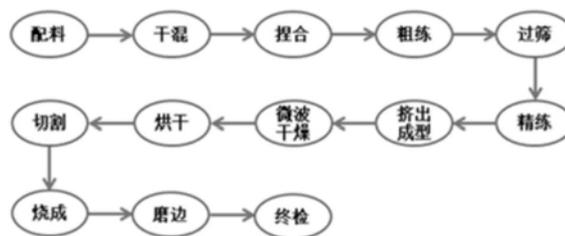
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

一种浓缩转轮吸附材料及其制备方法

(57)摘要

本发明属于吸附材料技术领域,具体涉及一种浓缩转轮吸附材料,还涉及上述的吸附材料的制备方法。该吸附材料包括:基料:高硅型沸石分子筛ZSM-5;无机粘结剂:气相二氧化硅和活性氧化铝前驱体;分散剂:醇醚类,润滑剂:油类;有机粘合剂:醇类和/或纤维素类;纯净水。本发明的有益效果在于,采用本发明的原料以及工艺制备所获得的吸附材料具有高分子筛含量、高强度、高比表面积、高吸脱附比、低比热容、低风阻等优点,解决了传统分子筛吸附材料吸附效率低、强度低、热稳定性不佳、使用周期短等问题。



1. 一种浓缩转轮吸附材料,其特征在于,该吸附材料包括:
基料:高硅型沸石分子筛ZSM-5;
无机粘结剂:气相二氧化硅和活性氧化铝前驱体;
分散剂:醇醚类;
润滑剂:油类;
有机粘合剂:醇类和/或纤维素类;
纯净水。
2. 如权利要求1所述的一种浓缩转轮吸附材料,其特征在于,该吸附材料中,各原料的重量份数如下:
高硅型沸石分子筛ZSM-5:75~95份;
无机粘结剂:无机粘结剂与高硅型沸石分子筛ZSM-5的重量比为1:3~1:5;其中,气相二氧化硅和活性氧化铝前驱体的重量比为1:1~1:2;
分散剂:醇醚类;1.5~3.5份;
润滑剂:油类;1~5份;
有机粘合剂:3~8份;
纯净水:10~30份。
3. 如权利要求1所述的一种浓缩转轮吸附材料,其特征在于,该浓缩转轮吸附材料的孔密度100~400cpsl,壁厚5~20mil。
4. 如权利要求1所述的一种浓缩转轮吸附材料,其特征在于,纤维素类为甲基纤维素或PVA、PET中的至少一种;油类为豆油或黄油中的至少一种。
5. 如权利要求1所述的一种浓缩转轮吸附材料,其特征在于,活性氧化铝前驱体的D50为0.5~1.0 μm 。
6. 如权利要求1所述的一种浓缩转轮吸附材料,其特征在于,气相二氧化硅D50为8~9.5 μm ,比表面积120~400 m^2/g 。
7. 如权利要求1所述的一种浓缩转轮吸附材料,其特征在于,有机粘合剂为纤维素类;优选的为醇类和纤维素类,且醇类和纤维素类的重量比为1:1~1:3。
8. 如权利要求1所述的一种浓缩转轮吸附材料的制备方法,包括下述的步骤:干混、捏合,真空练泥,挤制,获得分子筛分子筛转轮样块,干燥,焙烧,得成品浓缩转轮吸附材料。
9. 如权利要求8所述的一种浓缩转轮吸附材料的制备方法,其特征在于:挤制步骤中,挤制成40×40×130mm、400孔/平方英寸、壁厚7mil的分子筛转轮样块。
10. 如权利要求8所述的一种浓缩转轮吸附材料的制备方法,其特征在于:
焙烧步骤中,工艺条件如下:
吸附水脱附:温控区间:室温-105 $^{\circ}\text{C}$,升温速率120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$,时间53min;
保温:105 $^{\circ}\text{C}$ 至120 $^{\circ}\text{C}$ 范围保温120min;
有机物分解:温控区间:105-550 $^{\circ}\text{C}$,升温速率120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$,时间223min;
保温焙烧:550 $^{\circ}\text{C}$ 至600 $^{\circ}\text{C}$ 范围保温240min。

一种浓缩转轮吸附材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于吸附材料技术领域,具体涉及一种浓缩转轮吸附材料,还涉及上述的吸附材料的制备方法。

背景技术

[0002] 工业生产过程排放的可挥发性有机物VOCs直接或间接构成大气灰霾,是大气污染治理重点限排污染物。随着环保法规的日益严格,化工、机械、建材、家具、光电、印刷、涂装、食品、医药、农药等行业排放的VOCs呈现低浓度、大风量的特点,传统治理方法,如吸附、吸收、蓄热氧化燃烧(RTO/RCO)、冷凝、膜分离、生物氧化、等离子体等,无法实现低运行成本下的高效治理,为降低尾气治理设备运行成本提高治理效率,对低浓度VOCs进行浓缩预处理,是VOCs污染治理的关键工艺步骤。

[0003] 低浓度VOCs的浓缩预处理方法有两种:活性炭断续吸附和浓缩转轮连续吸附,活性炭使用温度低且定期更换产生固废,使用范围日渐萎缩。以分子筛为吸附材料的浓缩转轮技术,具有吸附脱附效率高、连续运行、耐高温(超过1000℃)、耐腐蚀、易再生、无固废等特点,成为工业低浓度或超低浓度VOCs排放治理的最优预处理工艺技术。

[0004] 分子筛具有均匀的微孔,其孔径与一般分子大小相当的一类物质。常用分子筛为结晶态的硅酸盐或硅铝酸盐,由硅氧四面体或铝氧四面体通过氧桥键相连而形成分子尺寸大小的孔道和空腔体系,因吸附分子大小和形状不同而具有筛分大小不同的流体分子的能力。市场上使用的浓缩转轮分子筛吸附材料,大多以瓦楞状陶瓷纤维纸为基体,采用一定技术将分子筛均匀涂覆于陶瓷纤维纸上,制成分子筛浓缩转轮,这种方法制备的吸附材料,分子筛组分含量低,直接影响到VOCs的吸附效率,且由于吸附材料强度不足,在实际使用过程中受高空速气流的频繁机械冲击和热冲击,分子筛极易剥落,吸附材料使用寿命不高。

[0005] 因此,需要针对上述的缺陷进行改进,发明一种耐机械冲击和热冲击、不易剥落、使用寿命高的吸附材料。

发明内容

[0006] 为了解决上述的技术问题,本发明针对浓缩转轮吸附材料制作技术现状,以高硅型沸石分子筛ZSM-5为基料,配置无机粘结剂、分散剂、润滑剂、有机粘合剂,按照蜂窝材料制备工艺,采用整体挤制方法,制备获得了蜂窝结构浓缩转轮吸附材料,该吸附材料耐机械冲击和热冲击、不易剥落、使用寿命长;本发明解决了分子筛转轮在吸脱附过程中效率低,稳定性低的问题,降低了生产成本,提高了生产效率。

[0007] 本发明的无机粘结剂为气相二氧化硅和活性氧化铝前驱体。气相二氧化硅具有粒径小、比表面积高(150-380m²/g,附图2、附图3为气相二氧化硅微观结构)、钾钠含量低、烧结强度高,且与活性氧化铝前驱体低温下(550-600℃)反应生成稳定的铝硅尖晶石,无机粘结剂的晶相变化,使ZSM-5分子筛颗粒之间具有非常高的结合强度。

[0008] 本发明中,基料与无机粘结剂为最佳配比,使浓缩转轮具有高吸脱附比、吸附性能

优良的特点,适用性大大增强。

[0009] 本发明是通过下述的技术方案来实现的:

[0010] 一种浓缩转轮吸附材料,包括:基料:高硅型沸石分子筛ZSM-5;无机粘结剂:气相二氧化硅和活性氧化铝前驱体;分散剂:醇醚类,润滑剂:油类;有机粘合剂:醇类和/或纤维素类;纯净水。

[0011] 上述的吸附材料中,各原料的重量份数如下:

[0012] 高硅型沸石分子筛ZSM-5:75~95份;

[0013] 无机粘结剂:无机粘结剂与高硅型沸石分子筛ZSM-5的重量比为1:3~1:5;其中,气相二氧化硅和活性氧化铝前驱体的重量比为1:1~1:2;

[0014] 有机粘合剂:3~8份;

[0015] 分散剂:醇醚类;1.5~3.5份;

[0016] 润滑剂:油类;1~5份;

[0017] 纯净水:10~30份。

[0018] 上述的吸附材料的孔密度100-400cpsi,壁厚5-20mil。

[0019] 优选的,纤维素类为甲基纤维素或PVA、PET等,油类为豆油或黄油等。

[0020] 活性氧化铝前驱体的D50为0.5~1.0 μm 。

[0021] 气相二氧化硅D50为8~9.5 μm ,比表面积120-400 m^2/g 。

[0022] 有机粘合剂为纤维素类;优选的为醇类和纤维素类,且醇类和纤维素类的重量比1:1~1:3。

[0023] 上述的一种浓缩转轮吸附材料的制备方法,包括下述的步骤:干混、捏合,真空练泥,挤制,获得分子筛分子筛转轮样块,干燥,焙烧,得成品浓缩转轮吸附材料。

[0024] 挤制步骤中,挤制成40×40×130mm、400孔/平方英寸、壁厚7mil的分子筛转轮样块。

[0025] 优选的,焙烧步骤中,工艺条件如下:

[0026] 吸附水脱附:温控区间:室温-105 $^{\circ}\text{C}$,升温速率120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$,时间53min;

[0027] 保温:105 $^{\circ}\text{C}$ 至120 $^{\circ}\text{C}$ 范围保温120min;

[0028] 有机物分解:温控区间:105-550 $^{\circ}\text{C}$,升温速率120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$,时间223min;

[0029] 保温焙烧:550 $^{\circ}\text{C}$ 至600 $^{\circ}\text{C}$ 范围保温240min。

[0030] 本发明的有益效果在于,采用本发明的原料以及工艺制备所获得的吸附材料具有高分子筛含量、高强度、高比表面积、高吸脱附比、低比热容、低风阻等优点,解决了传统分子筛吸附材料吸附效率低、强度低、热稳定性不佳、使用周期短等问题。

附图说明

[0031] 图1为本发明的工艺流程图;

[0032] 图2为×100气相二氧化硅SEM图;

[0033] 图3为×10.0k气相二氧化硅SEM图;

[0034] 图4为实例2外观影像测量图;

[0035] 图5为对照样外观影像测量图;

[0036] 图6为实例2×1.0k SEM图;

- [0037] 图7为对照样×1.0k SEM图；
 [0038] 图8为实例2×5.0k SEM图；
 [0039] 图9为对照样×5.0k SEM图。

具体实施方式

[0040] 下面结合具体实施例对本发明作更进一步的说明,以便本领域的技术人员更了解本发明,但并不因此限制本发明。

[0041] 实施例1

[0042] 制备浓缩转轮吸附材料的工艺步骤如下:

[0043] (1) 准备原料:

[0044] 无机粉料的重量百分比:75%的高硅型沸石分子筛ZSM-5(以下简称为ZSM-5)、12.5%的D50=0.98 μ m的活性氧化铝前驱体、12.5%的气相二氧化硅(D50=9.23 μ m、比表面150m²/g)。

[0045] 以无机粉料为100重量份计,取8重量份的甲基纤维素、2.67重量份的的聚醚多元醇、2.67重量份的的豆油、30重量份的的水,混合;

[0046] (2) 经充分干混、捏合,真空练泥,挤制成40×40×130mm、400孔/平方英寸、壁厚7mil的分子筛转轮样块,干燥后,使用表1分子筛转轮快烧曲线,经550℃、保温4小时焙烧,烧成收缩为2.1%。

[0047] 焙烧步骤中,工艺条件如下:

[0048] 吸附水脱附:温控区间:室温-105℃,升温速率120℃/h,时间53min;

[0049] 保温:105℃保温120min;

[0050] 有机物分解:温控区间:105-550℃,升温速率120℃/h,时间223min;

[0051] 保温焙烧:550℃保温240min。

[0052] 浓缩转轮吸附材料性能为:容重为0.35g/cm³,热膨胀系数为1.32×10⁻⁶/℃(室温-800℃),A轴(垂直于孔道)抗压强度为1.21MPa,比表面积为326m²/g。

[0053] 浓缩转轮吸附材料的静态吸附性能:水为6.3%、甲苯为11.5%、丙酮为16.5%,吸脱附比为16:1。700℃废气冲击未见损坏。

[0054] 表1分子筛转轮烧成曲线

温度区间/℃	升温速率/℃/h	升温时间/min	备注
室温-105	120	53	吸附水脱附
105	0	120	保温
105-550	120	223	有机物分解
550	0	240	保温焙烧
合计		636	

[0056] 实施例2

[0058] (1) 准备原料:

[0059] 无机粉料的重量百分比:将80%的ZSM-5、10%的D50=0.98 μ m的活性氧化铝前驱体、10%的D50=9.23 μ m、比表面积是380m²/g的气相二氧化硅混合;

[0060] 以无机粉料为100重量份计,取8重量份的甲基纤维素、2.67重量份的聚醚多元醇、2.67重量份的豆油、30重量份的水,混合均匀;

[0061] (2) 经充分干混、捏合,真空练泥,挤制成40 \times 40 \times 130mm、400孔/平方英寸、壁厚7mil的分子筛转轮样块,干燥后,使用表1:分子筛转轮快烧曲线,经550 $^{\circ}$ C、保温4小时焙烧(焙烧的工艺参数见实施例1,以下实施例均同,无如特殊说明),烧成收缩为2.1%。

[0062] 浓缩转轮吸附材料性能为:容重为0.38g/cm³,热膨胀系数为1.20 \times 10⁻⁶/ $^{\circ}$ C(室温-800 $^{\circ}$ C),A轴(垂直于孔道)的抗压强度为1.85MPa,比表面积为363m²/g。

[0063] 浓缩转轮吸附材料的静态吸附性能:水为8.7%、甲苯为12.6%、丙酮为17.1%,吸脱附比为15:1,700 $^{\circ}$ C废气冲击未见损坏。

[0064] 实施例3

[0065] (1) 准备原料:

[0066] 无机粉料的重量百分比:将90%的ZSM-5、5%的D50=0.98 μ m的活性氧化铝前驱体、5%的D50=9.23 μ m、比表面积是220m²/g的气相二氧化硅混合;

[0067] 以无机粉料为100重量份计,取8重量份的甲基纤维素、2.67重量份的聚醚多元醇、2.67重量份的豆油,30重量份的水,混合均匀;

[0068] (2) 经充分干混、捏合,真空练泥,炼制捏合泥料成泥段;

[0069] (3) 将具有塑性的泥段挤出成40 \times 40 \times 130mm,400孔/平方英寸、壁厚7mil的蜂窝状结构分子筛转轮样块,然后进行微波;

[0070] (4) 微波后的坯体切割成固定高度,然后烘干、烧成曲线见表1,烧成收缩为2.0%,烧制具体工艺参数见实施例1;

[0071] 浓缩转轮吸附材料性能为:容重为0.39g/cm³,热膨胀系数为1.30 \times 10⁻⁶/ $^{\circ}$ C(室温-800 $^{\circ}$ C),A轴(垂直于孔道)的抗压强度为0.96MPa,比表面积为384m²/g。

[0072] 浓缩转轮吸附材料的静态吸附性能:水为9.5%、甲苯为10.9%、丙酮为15.2%,吸脱附比为18:1,700 $^{\circ}$ C废气冲击未见损坏。

[0073] 实施例4

[0074] (1) 准备原料:

[0075] 无机粉料的重量百分比:将80%的ZSM-5,10%的D50=0.98 μ m的活性氧化铝前驱体,10%的D50=9.23 μ m、比表面积是380m²/g的气相二氧化硅混合;

[0076] 以无机粉料为100重量份计,取6重量份的甲基纤维素、2.67重量份的聚醚多元醇、2.67重量份的豆油,30重量份的水,混合均匀;

[0077] (2) 经充分干混、捏合,真空练泥,炼制捏合泥料成泥段;

[0078] (3) 将具有塑性的泥段挤出成40 \times 40 \times 130mm,400孔/平方英寸、壁厚7mil的蜂窝状结构分子筛转轮样块,然后进行微波干燥;

[0079] (4) 微波后的坯体切割成固定高度,然后烘干、烧成曲线见表1,烧成收缩为2.1%。完毕后进行材料性能检测,检测材料性能,容重为0.39g/cm³,热膨胀系数(CTE)为1.26 \times 10⁻⁶/ $^{\circ}$ C(室温-800 $^{\circ}$ C),A轴(垂直于孔道)的抗压强度为1.03MPa,比表面积为346m²/g,静态吸

附性能:水为8.3%、甲苯为10.1%、丙酮为14.5%,吸脱附比为16:1,700℃结构未损坏。

[0080] 实施例5

[0081] (1) 需干混粉料:采用干法混合90%重量的ZSM-5,5%重量的D50=0.98 μ m的活性氧化铝前驱体,5%重量的D50=9.23 μ m、比表面是150m²/g的气相二氧化硅,占无机粉料重量6%的甲基纤维素;

[0082] (2) 将混合完毕的粉料置于捏合机器中,加入占无机粉料重量2.67%的聚醚多元醇、2.67%的豆油、30%重量的水进行捏合17分钟;

[0083] (3) 炼制步骤(2)中捏合的泥料成泥段;

[0084] (4) 将具有塑性的泥段挤出成40×40×130mm,400孔/平方英寸、壁厚7mil的蜂窝状结构分子筛转轮样块,然后进行微波干燥;

[0085] (5) 微波后的坯体切割成固定高度,然后烘干、烧成曲线见表1,烧成收缩为2.0%。

[0086] 完毕后进行材料性能检测,检测材料性能,容重为0.38g/cm³,热膨胀系数(CTE)为1.25×10⁻⁶/℃(室温-800℃),A轴(垂直于孔道)的抗压强度为0.95MPa,比表面积为351m²/g,静态吸附性能:水为8.7%、甲苯为10.3%、丙酮为13.5%,吸脱附比为17:1,700℃结构未损坏。

[0087] 实施例6

[0088] (1) 需干混粉料:采用干法混合90%重量的ZSM-5,5%重量的D50=0.98 μ m的活性氧化铝前驱体,5%重量的D50=9.23 μ m、比表面积是220m²/g的气相二氧化硅,占无机粉料重量4%的甲基纤维素;

[0089] (2) 将混合完毕的粉料置于捏合机器中,加入占无机粉料重量2.67%的聚醚多元醇、2.67%的豆油、30%的水进行捏合17分钟;

[0090] (3) 炼制步骤(2)中捏合的泥料成泥段;

[0091] (4) 将具有塑性的泥段挤出成40×40×130mm,400孔/平方英寸、壁厚7mil的蜂窝状结构分子筛转轮样块,然后进行微波干燥;

[0092] (5) 微波后的坯体切割成固定高度,然后烘干、烧成曲线见表1,烧成收缩为2.0%。完毕后进行材料性能检测,检测材料性能,容重为0.37g/cm³,热膨胀系数(CTE)为1.25×10⁻⁶/℃(室温-800℃),A轴(垂直于孔道)的抗压强度为0.86MPa,比表面积为342m²/g,静态吸附性能:水为8.6%、甲苯为10.9%、丙酮为12.5%,吸脱附比为17:1,700℃结构未损坏。

[0093] 实施例7

[0094] (1) 需干混粉料:采用干法混合80%重量的ZSM-5,10%重量的D50=0.98 μ m的活性氧化铝前驱体,10%重量的比表面积是380m²/g、D50=9.23 μ m的气相二氧化硅,占无机粉料重量4%的甲基纤维素;

[0095] (2) 将混合完毕的粉料置于捏合机器中,加入占无机粉料重量2.67%的聚醚多元醇、2.67%的豆油、30%的水进行捏合17分钟;

[0096] (3) 炼制步骤(2)中捏合的泥料成泥段;

[0097] (4) 将具有塑性的泥段挤出成40×40×130mm,400孔/平方英寸、壁厚7mil的蜂窝状结构分子筛转轮样块,然后进行微波干燥;

[0098] (5) 微波后的坯体切割成固定高度,然后烘干、烧成曲线见表1,烧成收缩为2.1%。

[0099] 完毕后进行材料性能检测,检测材料性能,容重为0.36g/cm³,热膨胀系数(CTE)为

$1.16 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (室温-800 $^{\circ}\text{C}$), A轴(垂直于孔道)的抗压强度为1.04MPa,比表面积为362m²/g,静态吸附性能:水为7.9%、甲苯为10.5%、丙酮为11.5%,吸脱附比为16:1,700 $^{\circ}\text{C}$ 结构未损坏。

[0100] 比较例1

[0101] 取75%重量的ZSM-5、25%重量的D50=14.93 μm 的高岭土,以无机粉料的重量为100%,外加8%的甲基纤维素、2.67%的聚醚多元醇、2.67%的豆油、30%的水,经充分干混、捏合,真空练泥,挤制成40 \times 40 \times 130mm、400孔/平方英寸、壁厚7mil的分子筛转轮样块,干燥后,使用表1:分子筛转轮快烧曲线,经550 $^{\circ}\text{C}$ 、保温4小时焙烧,烧成收缩为2.2%。

[0102] 制得的堇青石蜂窝陶瓷载体的性能为:容重为0.375g/cm³,热膨胀系数(CTE)为 $1.25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (室温-800 $^{\circ}\text{C}$), A轴(垂直于孔道)的抗压强度为0.86MPa,比表面积为286m²/g,静态吸附性能:水为3.1%、甲苯为10.1%、丙酮为10.5%,吸脱附比为16:1,700 $^{\circ}\text{C}$ 结构未损坏。

[0103] 比较例2

[0104] 取80%重量的ZSM-5、20%重量的D50=46.96 μm 的膨润土,以无机粉料重量为100%,外加8%的甲基纤维素、2.67%的聚醚多元醇、2.67%的豆油、30%的水,经充分干混、捏合,真空练泥,挤制成40 \times 40 \times 130mm、400孔/平方英寸、壁厚7mil的分子筛转轮样块,干燥后,使用表1:分子筛转轮快烧曲线,经550 $^{\circ}\text{C}$ 、保温4小时焙烧,烧成收缩为2.2%。

[0105] 制得的堇青石蜂窝陶瓷载体的性能为:容重为0.47g/cm³,热膨胀系数(CTE)为 $1.35 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (室温-800 $^{\circ}\text{C}$), A轴(垂直于孔道)的抗压强度为1.6MPa,比表面积为324m²/g,静态吸附性能:水为8.7%、甲苯为10.7%、丙酮为11.3%,吸脱附比为16:1,700 $^{\circ}\text{C}$ 结构未损坏。

[0106] 比较例3

[0107] 将80%重量的ZSM-5、10%重量的D50=46.96 μm 的膨润土,10%重量的D50=14.93 μm 的高岭土,以无机粉料重量为100%,外加8%的甲基纤维素、2.67%的聚醚多元醇、2.67%的豆油、30%的水,经充分干混、捏合,真空练泥,挤制成40 \times 40 \times 130mm、400孔/平方英寸、壁厚7mil的分子筛转轮样块,干燥后,使用表1:分子筛转轮快烧曲线,经550 $^{\circ}\text{C}$ 、保温4小时焙烧,烧成收缩为2.0%。

[0108] 制得的堇青石蜂窝陶瓷载体的性能为:容重为0.39g/cm³,热膨胀系数(CTE)为 $1.25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (室温-800 $^{\circ}\text{C}$), A轴(垂直于孔道)的抗压强度为1.6MPa,比表面积为328m²/g,静态吸附性能:水为8.5%、甲苯为9.8%、丙酮为10.3%,吸脱附比为16:1,700 $^{\circ}\text{C}$ 结构未损坏。

[0109] 表2实施例1-7与对比例的产品物理性能比较表

[0110]

实施例	收缩比/%	容重/g/cm ³	CTE/ $\times 10^{-6}$ / °C	A 轴抗压 /MPa	比表面积 /m ² /g
1	2.1	0.35	1.32	1.21	326
2	2.1	0.38	1.20	1.85	363
3	2.0	0.39	1.30	0.96	384
4	2.1	0.39	1.26	1.03	346
5	2.0	0.38	1.25	0.95	351
6	2.0	0.37	1.25	0.86	342
7	2.1	0.36	1.16	1.04	362
比较例	收缩比/%	容重/g/cm ³	CTE/ $\times 10^{-6}$ / °C	A 轴抗压 /MPa	比表面积 /m ² /g
1	2.2	0.375	1.25	0.86	286
2	2.2	0.47	1.35	1.6	324
3	2.0	0.39	1.25	1.6	328

[0111] 表3实施例1-7与对比例的产品吸脱附性能比较表

[0112]

实施例	静态吸附性能	吸脱附比	性能是否
-----	--------	------	------

[0113]

	水/%	甲苯/%	丙酮/%		满足要求
1	6.3	11.5	16.5	16:1	满足
2	8.7	12.6	17.1	15:1	满足
3	9.5	10.9	15.2	18:1	满足
4	8.3	10.1	14.5	16:1	满足
5	8.7	10.3	13.5	17:1	满足
6	8.6	10.9	12.5	17:1	满足
7	7.9	10.5	11.5	16:1	满足
比较例	静态吸附性能			吸脱附比	性能是否 满足要求
	水/%	甲苯/%	丙酮/		
1	3.1	10.1	10.5	16: 1	满足
2	8.7	10.7	11.3	16:1	满足
3	8.5	9.8	10.3	16:1	满足

[0114] 通过表2的实验结果比较可以看出,实例1至实例3中,随着分子筛原粉占比的增加,分子筛转轮的静态吸附性能不是呈线性增加的,分子筛含量为80%时,分子筛的静态吸附能力达到顶峰,吸脱附比也为最低,A轴抗压也达到最大值,因此得出实验结论,分子筛与粘结剂最好的搭配比例为实例2所示。

[0115] 实例4和实例5通过减少2%的有机纤维素,并使用不同的分子筛与粘结剂搭配比例,得出分子筛转轮的性能在实例2的基础上有所下降的结论,说明降低甲基纤维素的含量对整体式分子筛性能影响较大;

[0116] 实例6和实例7中,继续降低甲基纤维素的含量,产品性能下降明显。

[0117] 在比较例中,采用高岭土、膨润土及高岭土和膨润土各占50%的无机粘结剂中,抗压和静态吸附等性能与实施例中的结果有较大差异。在SEM扫描电镜图中可以看出,整体式分子筛的分子筛含量高,结晶体较好,而在陶瓷纤维纸上附着分子筛的方法则含量少且易脱落。

[0118] 本发明人还做过如下的实验,但是其效果并不理想,具体的实验步骤如下:

[0119] (1) 需干混粉料:采用干法混合90%重量的ZSM-5,5%重量的 $D50=0.98\mu\text{m}$ 的活性氧化铝前驱体,5%重量的比表面积是 $380\text{m}^2/\text{g}$ 、 $D50=9.23\mu\text{m}$ 的气相二氧化硅,占无机粉料重量2%的甲基纤维素;

[0120] (2) 将混合完毕的粉料置于捏合机器中,加入占无机粉料重量2.67%的聚醚多元醇、2.67%的豆油、30%的水进行捏合17分钟;

[0121] (3) 炼制步骤(2)中捏合的泥料成泥段;

[0122] (4) 将具有塑性的泥段挤出成 $40\times 40\times 130\text{mm}$,400孔/平方英寸、壁厚7mil的蜂窝状结构分子筛转轮样块时实验失败。这是因为炼制的泥料太硬,加入的MC含量较少难以挤出成型。

[0123] 通过以上实施例和比较例的对比,可以看出,本发明吸附材料的原料不是任意选择的,而是通过本发明人付出了创造性的劳动所得到的,调整分子筛的用量,会导致产品的吸脱附效果发生变化,分子筛与粘结剂必须以一定的配比结合,才达使后续的产品达到最佳的效果。

[0124] 本发明中,有机纤维素的用量及选择,也是一个重要影响因素,会对产品的性能产生影响。

[0125] 关于有机粘合剂,本发明人还做过如下的实验:

[0126] 实施例8

[0127] 与实施例2不同在于,本实施例中,将有机粘合剂选择纤维素类和醇类;

[0128] (1) 准备原料:

[0129] 无机粉料的重量百分比:将80%的ZSM-5、10%的 $D50=0.98\mu\text{m}$ 的活性氧化铝前驱体、10%的 $D50=9.23\mu\text{m}$ 、比表面积是 $380\text{m}^2/\text{g}$ 的气相二氧化硅混合;

[0130] 以无机粉料为100重量份计,取6重量份的甲基纤维素和2重量份的乙醇、2.67重量份的聚醚多元醇、2.67重量份的豆油、30重量份的水,混合均匀;

[0131] (2) 经充分干混、捏合,真空练泥,挤制成 $40\times 40\times 130\text{mm}$ 、400孔/平方英寸、壁厚7mil的分子筛转轮样块,干燥后,使用表1:分子筛转轮快烧曲线,经 550°C 、保温4小时焙烧(焙烧的工艺参数见实施例1,以下实施例均同,无如特殊说明),烧成收缩为2.1%。

[0132] 浓缩转轮吸附材料性能为:容重为 $0.38\text{g}/\text{cm}^3$,热膨胀系数为 $1.20 \times 10^{-6}/\text{C}$ (室温- 800C),A轴(垂直于孔道)的抗压强度为 1.85MPa ,比表面积为 $363\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0133] 浓缩转轮吸附材料的静态吸附性能:水为 8.7% 、甲苯为 12.6% 、丙酮为 17.1% ,吸脱附比为 $15:1$, 700C 废气冲击未见损坏。

[0134] 实施例9

[0135] 与实施例8不同的是,以无机粉料为100重量份计,取6重量份的甲基纤维素和2重量份的甲醇、2.67重量份的聚醚多元醇、2.67重量份的豆油、30重量份的水,混合均匀;其余步骤与实施例1相同;

[0136]

实施例	收缩比/%	容重/ g/cm^3	CTE/ $\times 10^{-6}/\text{C}$	A轴抗压 /MPa	比表面积 / m^2/g
8	2.1	0.37	1.22	1.76	332
9	2.1	0.37	1.23	1.78	334

[0137] 从以上的数据比较可以看出,实施例8、9与实施例2中的产品性能相差无几,这说明纤维素类与醇类作为有机粘合剂也可以达到与实施例2几乎相同的效果。

[0138] 本发明的优点在于解决了传统分子筛吸附材料吸附效率低、强度低、热稳定性不佳、使用周期短等问题,利用气相二氧化硅与活性氧化铝前驱体低温下($550-600\text{C}$)反应生成稳定的铝硅尖晶石的反应机理,整体式挤出分子筛转轮,使吸附材料具有高分子筛含量、高强度、高比表面积、高吸脱附比、低比热容、低风阻等优点,本行业领域极少甚至从未出现过以气相二氧化硅和活性氧化铝前驱体作为无机粘结剂整体式挤出分子筛转轮的先例。

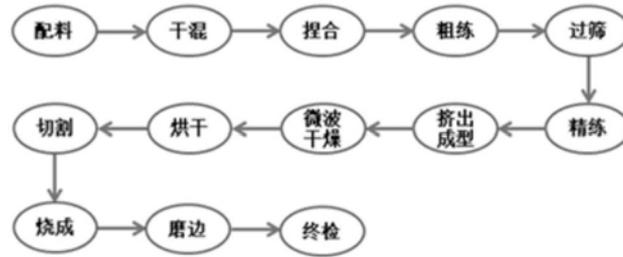


图1

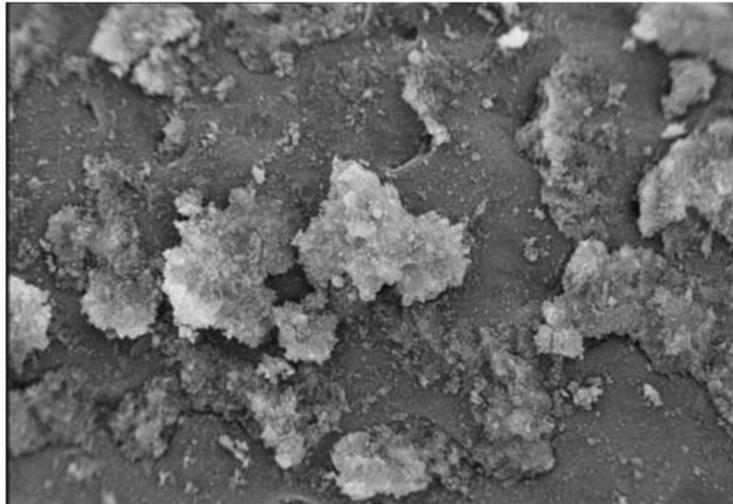


图2

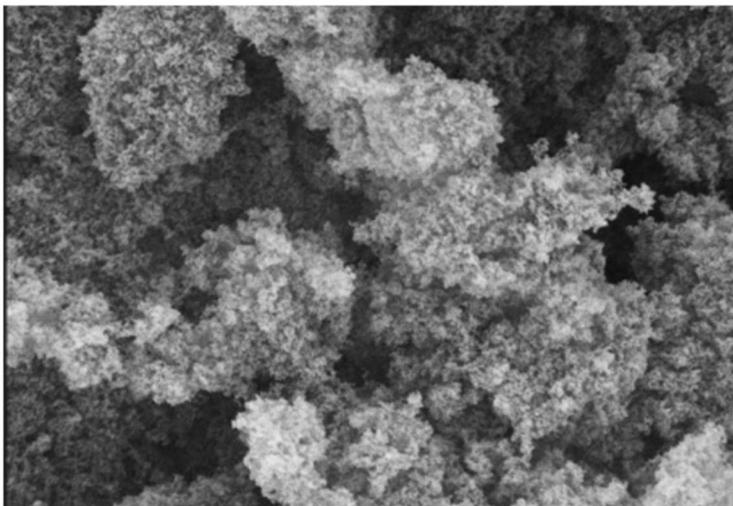


图3

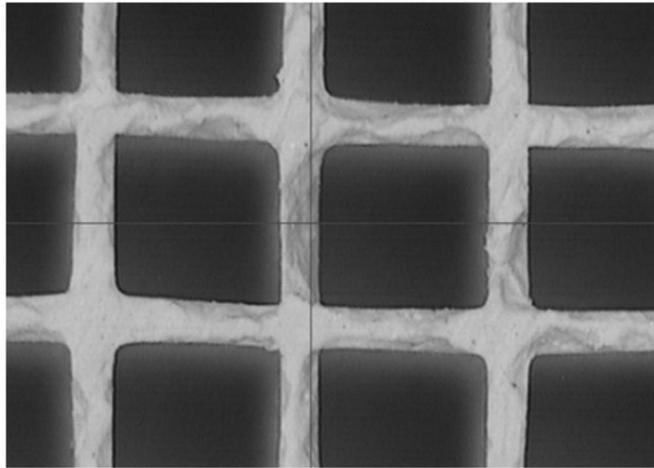


图4

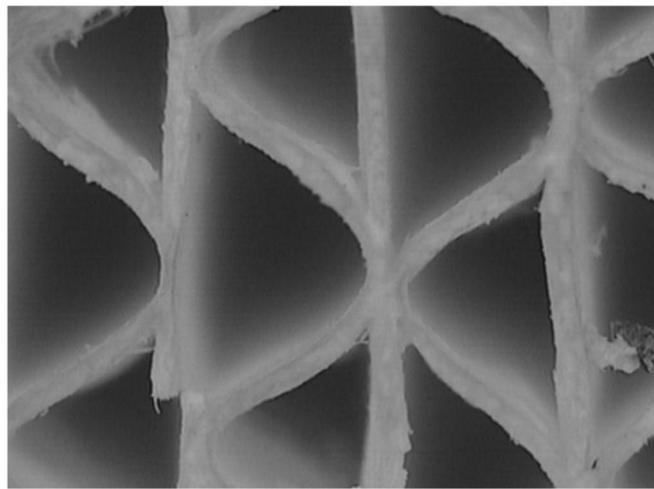


图5

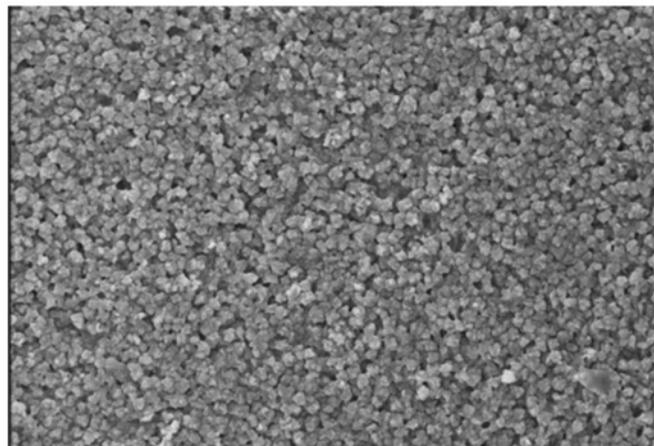


图6

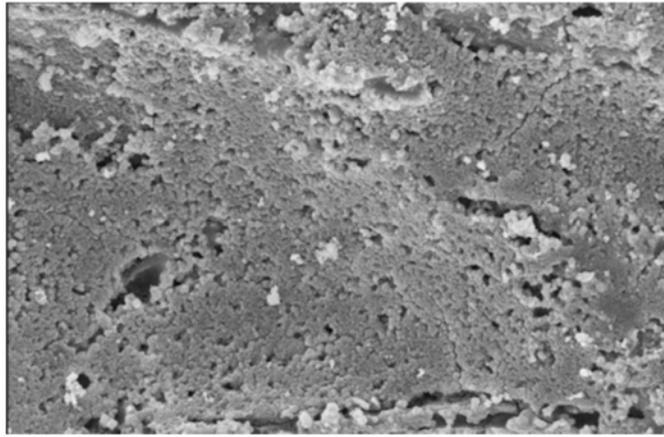


图7

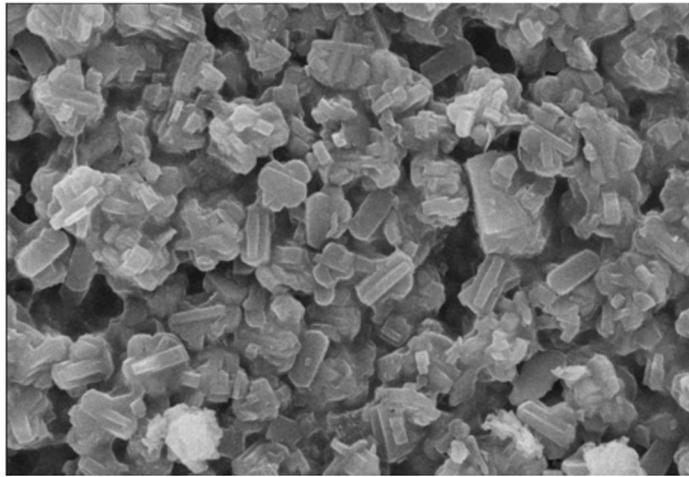


图8

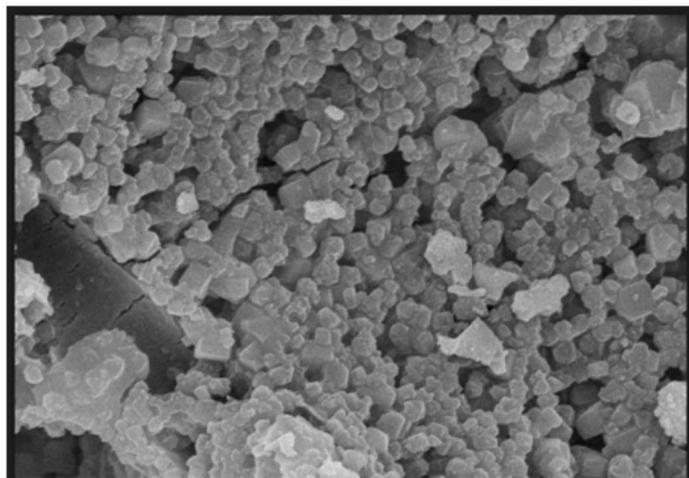


图9