



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108262013 A

(43)申请公布日 2018.07.10

(21)申请号 201810069828.0

C02F 101/38(2006.01)

(22)申请日 2018.01.24

(71)申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区100084信箱82
分箱清华大学专利办公室

(72)发明人 蹇伟中 多尼 杨周飞 杨逸风
尹泽芳

(74)专利代理机构 西安智大知识产权代理事务
所 61215

代理人 段俊涛

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01D 53/02(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C01B 32/162(2017.01)

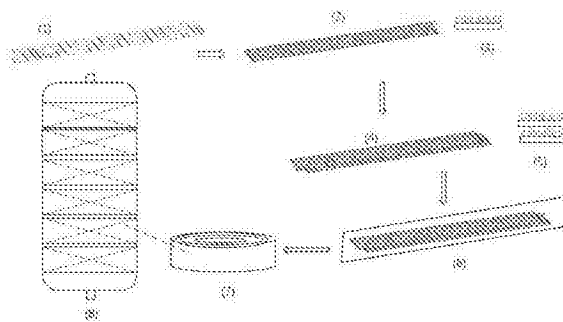
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

碳纳米管吸附构件、制备方法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种碳纳米管吸附构件、制备方法及应用,该碳纳米管吸附构件的碳纳米管生长在金属丝网带的一侧,该侧由金属丝网带没有碳的一侧进行间隔排列形成带状结构;带状结构上下外层为过滤布包装,整体呈现带状,能够卷曲盘绕;盘绕成圆柱结构时,高径为比为1:1-1:5;碳纳米管吸附构件应用的碳纳米管吸附装置,吸附装置内全部装填碳纳米管吸附构件,构件床层空隙率为70-95%,装置内没有气体或液体分配装置;本发明还公开了碳纳米管吸附构件的制备方法及碳纳米管吸附装置的安装方法;碳纳米管吸附装置不用再设置独立的气体或液体分配装置,可用于吸附废水或气体中的有机物,并可快速脱附;具有结构牢固、使用寿命长,通量大,制备成本低、处理能耗低等优点。



1. 一种碳纳米管吸附构件,其特征在于:碳纳米管生长在金属丝网带的一侧,该侧由金属丝网带没有碳的一侧进行间隔排列形成带状结构;带状结构上下外层为过滤布包装,整体呈现带状,能够卷曲盘绕;盘绕成圆柱结构时,高径为比为1:1-1:5。

2. 权利要求1所述碳纳米管吸附构件的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(a) 将金属丝网带一面喷涂可生长碳纳米管的催化剂,放置在反应器中,在预设温度与压力下,通入含碳工艺气体反应,含碳工艺气体被裂解后,在金属丝网带的一面形成致密的碳纳米管阵列层;

(b) 停止反应后,将带有碳纳米管阵列层的金属丝网带取出;

(c) 将两个或多个带有碳纳米管阵列层的金属丝网带堆叠,形成金属网没有沉积碳纳米管的一侧与沉积有碳纳米管的另一侧相临排列的带状结构;将该带状结构捆扎固定后,在外侧再用过滤布包装备用。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述含碳工艺气体的来源为纯净碳源、废水处理后的浓缩液或含有VOC的废气;碳源的碳原子数为1-16,种类为CO、烃、醇、醚、酮和酯中的一种或多种。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述催化剂为铁、镍、钴中的一种或多种。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤(a)所述的温度为150-700℃,压力为0.1-2MPa绝对压力,反应时间为1秒至4小时。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述金属丝网带为不锈钢、铁、铜、锌、铝中的一种或其合金。

7. 一种碳纳米管吸附装置,其特征在于:吸附装置内全部装填碳纳米管吸附构件,构件床层空隙率为70-95%,装置内没有气体或液体分配装置。

8. 权利要求7所述碳纳米管吸附装置的安装方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 根据吸附装置的内径,将碳纳米管吸附构件的带状结构件紧紧盘绕成直径比吸附装置的柱状容器内径大2-4cm的圆柱结构件,进行捆扎固定;

(2) 将捆扎固定后的带过滤布的圆柱结构件依次装填在吸附装置的柱状容器内,形成中间的吸附剂段,吸附剂段上下两侧采用支撑板固定。

(3) 将该吸附装置的柱状容器垂直固定,然后将带上下管口的法兰与中间的吸附剂段连接密封。

9. 权利要求7所述的碳纳米管吸附装置对气体或废水中有机物的吸附与脱附性能,其特征在于:能够在-40-100℃下吸附气体或废水中4-200ppm的完全非极性的有机物或部分非极性的有机物;能够在50-200℃下,用吸附有机物质量0.1-2倍的气体或水蒸汽进行脱附。

10. 根据权利要求9所述的碳纳米管吸附装置对气体或废水中有机物的吸附与脱附性能,其特征在于:所述完全非极性的有机物为烃类,部分非极性的有机物为含芳环或杂环的酚类、胺类、酯类或酸类。

碳纳米管吸附构件、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于碳纳米材料技术领域,具体涉及一种碳纳米管吸附构件、制备方法及应用。

背景技术

[0002] 碳纳米管是一种具有比表面积大,化学稳定性好,表面呈非极性的新型纳米材料,可以有效吸附气体或液体中的非极性有机物且吸附有机物的重量可以是自身重量的10-100倍,显示出比传统活性炭材料更加好的性能。另外,也可以基于极性与非极性的原理,吸附水中的非极性有机物,比如有用碳纳米管吸附水中汽油,柴油或苯酚等的报道。

[0003] 但是,碳纳米管中吸附大量有机物,并不适用于低浓度有机物的废水与废气。有报道将碳纳米管成型,形成颗粒,以加强在废水与废气中的稳定性。一方面使其能够吸附有机物,另一方面又不至于被大量流动的液体或气体带走,造成巨大的经济损失。然而,颗粒状吸附剂在吸附有机物时,由于毛细作用力,也吸附了大量的水,使得脱附时需要消耗大量的能源将吸附的水也蒸发。变得非常耗时与耗能,不经济,同时处理量不能满足大流量废水或废液的处理要求。

[0004] 另外有报道,将碳纳米管生长在金属丝网宏观体的表面,用于废水吸附。但长时间的流体冲刷,会导致碳纳米管损失,吸附性能下降。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术存在的不足,本发明的目的在于提供一种碳纳米管吸附构件、制备方法及应用,以达到良好使用的效果。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种碳纳米管吸附构件,碳纳米管生长在金属丝网带的一侧,该侧由金属丝网带没有碳的一侧进行间隔排列形成带状结构;带状结构上下外层为过滤布包装,整体呈现带状,能够卷曲盘绕;盘绕成圆柱结构时,高径比为1:1-1:5。

[0008] 所述碳纳米管吸附构件的制备方法,包括如下步骤:

[0009] (a) 将金属丝网带一面喷涂可生长碳纳米管的催化剂,放置在反应器中,在预设温度与压力下,通入含碳工艺气体反应,含碳工艺气体被裂解后,在金属丝网带的一面形成致密的碳纳米管阵列层;

[0010] (b) 停止反应后,将带有碳纳米管阵列层的金属丝网带取出;

[0011] (c) 将两个或多个带有碳纳米管阵列层的金属丝网带堆叠,形成金属网没有沉积碳纳米管的一侧与沉积有碳纳米管的另一侧相临排列的带状结构;将该带状结构捆扎固定后,在外侧再用过滤布包装备用。

[0012] 所述的制备方法中,所述含碳工艺气体的来源为纯净碳源、废水处理后的浓缩液或含有VOC的废气;碳源的碳原子数为1-16,种类为CO、烃、醇、醚、酮和酯中的一种或多种。

[0013] 所述的制备方法中,所述催化剂为铁、镍、钴中的一种或多种。

[0014] 所述的制备方法中,步骤(a)所述的温度为150-700℃,压力为0.1-2MPa绝对压力,反应时间为1秒至4小时。

[0015] 所述的制备方法中,所述金属丝网带为不锈钢、铁、铜、锌、铝中的一种或其合金。

[0016] 一种碳纳米管吸附装置,吸附装置内全部装填碳纳米管吸附构件,构件床层空隙率为70-95%,装置内没有气体或液体分配装置。

[0017] 所述碳纳米管吸附装置的安装方法,包括如下步骤:

[0018] (1) 根据吸附装置的内径,将碳纳米管吸附构件的带状结构件紧紧盘绕成直径比吸附装置的柱状容器内径大2-4cm的圆柱结构件,进行捆扎固定;

[0019] (2) 将捆扎固定后的带过滤布的圆柱结构件依次装填在吸附装置的柱状容器内,形成中间的吸附剂段,吸附剂段上下两侧采用支撑板固定。

[0020] (3) 将该吸附装置的柱状容器垂直固定,然后将带上下管口的法兰与中间的吸附剂段连接密封。

[0021] 所述的碳纳米管吸附装置对气体或废水中有机物的吸附与脱附性能,能够在-40-100℃下吸附气体或废水中4-200ppm的完全非极性的有机物或部分非极性的有机物;能够在50-200℃下,用吸附有机物质量0.1-2倍的气体或水蒸汽进行脱附。

[0022] 所述完全非极性的有机物为烃类,部分非极性的有机物为含芳环或杂环的酚类、胺类、酯类或酸类。

[0023] 与已有技术相比,本发明具有如下有益之处或改进:

[0024] (1) 碳纳米管只生长在金属丝网的一面,并在构件结构件不互相接触,达到了结构牢固,不易跑损,使用周期延长2倍的目的。且使得碳纳米管不能互相形成堆集体,减少水份的吸附,可使脱附能耗降低90%。

[0025] (2) 用过滤布包装的结构件,更换方便。由于其有弹性,可以安装时能够贴紧吸附装置的柱状容器内壁。吸附装置内不使用气体与液体分配装置,使设备成本下降20-30%,且由于不使用气体与液体分配装置使得空间利用率高,进而吸附量大。

附图说明

[0026] 图1为吸附构件的制作过程以及吸附装置的示意图。

[0027] 其中:(1) 金属丝网带,(2) 一面长有碳纳米管阵列的金属丝网带,(3) 碳纳米管阵列与金属丝带的正向剖面图,(4) 将两层长有碳纳米管阵列的金属丝网带堆叠,(5) 两层堆叠的金属丝网带中碳纳米管阵列与金属丝带排列方式的正向剖面图,(6) 用过滤布将两层堆叠的金属丝网带捆扎的带状结构件,(7) 将带状结构件盘绕及捆扎形成的圆柱形结构件。(8) 装填有圆柱形结构件的吸附装置。

具体实施方式

[0028] 为了助于理解本发明,特提供如下实施例,但不限于如下范围的实施例;

[0029] 实施例1

[0030] 将铜丝网带的一面喷涂可生长碳纳米管的镍基催化剂,经过热处理后,放置在反应器中。在温度为320℃,压力为0.1MPa,通入160PPm二甲苯的氮气,反应时间为60分钟。含碳工艺气体被裂解后,在金属丝网的一面形成致密的碳纳米管阵列层;停止反应后,将带有

碳纳米管阵列层的铜丝网带取出。将两层碳纳米管阵列层都向内的结构件互插、形成铜丝网带没有沉积碳纳米管的一侧将沉积有碳纳米管的另一侧相隔断的带状结构。将该带状结构捆扎固定后,在外侧再用过滤布包装备用。

[0031] 根据吸附装置的柱状容器的内径,将带状结构件紧紧盘绕成直径比吸附装置的柱状容器内径大2cm的结构件,高径为比为1:1,进行捆扎固定。将带过滤布的圆柱结构件依次装填在吸附装置的柱状容器内,形成中间的吸附剂段,空隙率90%。吸附剂段上下两侧采用支撑板固定。将该吸附装置的柱状容器垂直固定,然后将带上下管口的法兰与中间的吸附剂段连接密封。

[0032] 可在90℃吸附150PPm的含环己烷环的有机胺的废水。吸附后,用170℃、质量为1.5倍的蒸汽,将含环己烷环的有机胺脱附。

[0033] 实施例2

[0034] 将铜丝网的一面喷涂可生长碳纳米管的镍基催化剂,经过热处理后,放置在反应器中。在温度为500℃,压力为1MPa,,含20%甲烷的氢气,反应时间为4小时。含碳工艺气体被裂解后,在铜丝网带的一面形成致密的碳纳米管阵列层;停止反应后,将带有碳纳米管阵列层的铜丝网带取出。将三个带有碳纳米管阵列层的铜丝网带堆叠,形成铜丝网带没有沉积碳纳米管的一侧与沉积有碳纳米管的另一侧相间隔排列的带状结构。将该带状结构捆扎固定后,在外侧再用过滤布包装备用。

[0035] 根据吸附装置的柱状容器的内径,将带状结构件紧紧盘绕成直径比吸附装置的柱状容器内径大2cm的结构件,高径为比为1:1,进行捆扎固定。将带过滤布的圆柱结构件依次装填在吸附装置的柱状容器内,形成中间的吸附剂段,空隙率95%。吸附剂段上下两侧采用支撑板固定。将该吸附装置的柱状容器垂直固定,然后将带上下管口的法兰与中间的吸附剂段连接密封。

[0036] 可在50℃吸附含30PPm甲苯的废水。吸附后,用120℃、质量为0.3倍的蒸汽,将甲苯脱附。

[0037] 实施例3

[0038] 将不锈钢丝网带的一面喷涂可生长碳纳米管的钴基催化剂,经过热处理后,放置在反应器中。通入含6%CO与30%异丙醇的混合气,温度为400℃,压力为0.5MPa,反应时间为2小时。含碳工艺气体被裂解后,在金属丝网带的一面形成致密的碳纳米管阵列层;停止反应后,将带有碳纳米管阵列层的不锈钢丝网带取出。将四个带有碳纳米管阵列层的不锈钢丝网带堆叠,形成不锈钢网带没有沉积碳纳米管的一侧与沉积有碳纳米管的另一侧相间隔排列的带状结构。将该带状结构捆扎固定后,在外侧再用过滤布包装备用。

[0039] 根据吸附装置的柱状容器的内径,将带状结构件紧紧盘绕成直径比吸附装置的柱状容器内径大3cm的结构件,高径为比为1:2,进行捆扎固定。将带过滤布的圆柱结构件依次装填在吸附装置的柱状容器内,形成中间的吸附剂段,空隙率80%。吸附剂段上下两侧采用支撑板固定。将该吸附装置的柱状容器垂直固定,然后将带上下管口的法兰与中间的吸附剂段连接密封。

[0040] 可在-40℃吸附含60PPm汽油的废水。吸附后,用200℃、质量为0.1倍的蒸汽,将汽油脱附。

[0041] 实施例4

[0042] 将铝锌丝网带的一面喷涂可生长碳纳米管的镍基催化剂,经过热处理后,放置在反应器中。通入含20%苯乙烯与80%丁醇的混合气,温度为480℃,压力为0.2MPa,反应时间为5分钟。含碳工艺气体被裂解后,在铝锌网带的一面形成致密的碳纳米管阵列层;停止反应后,将带有碳纳米管阵列层的铝锌丝网带取出。将两个带有碳纳米管阵列层的铝锌丝网带堆叠,形成铝锌丝网带没有沉积碳纳米管的一侧与沉积有碳纳米管的另一侧相间排列的带状结构。将该带状结构捆扎固定后,在外侧再用过滤布包装备用。

[0043] 根据吸附装置的柱状容器的内径,将带状结构件紧紧盘绕成直径比吸附装置的柱状容器内径大3cm的结构件,高径为比为1:2.5,进行捆扎固定。将带过滤布的圆柱结构件依次装填在吸附装置的柱状容器内,形成中间的吸附剂段,空隙率93%。吸附剂段上下两侧采用支撑板固定。将该吸附装置的柱状容器垂直固定,然后将带上下管口的法兰与中间的吸附剂段连接密封。

[0044] 可在0℃吸附含4PPm苯的废气。吸附后,用50℃、质量为0.1倍的氮气,将苯脱附。

[0045] 实施例5

[0046] 将铜丝网带的一面喷涂可生长碳纳米管的钴基催化剂,经过热处理后,放置在反应器中。通入含30%乙醇与70%大豆油的混合气,温度为700℃,压力为0.3MPa,反应时间为25分钟。含碳工艺气体被裂解后,在铜丝网的一面形成致密的碳纳米管阵列层;停止反应后,将带有碳纳米管阵列层的铜丝网取出。将五个带有碳纳米管阵列层的铜丝网带堆叠,形成铜丝网带没有沉积碳纳米管的一侧与沉积有碳纳米管的另一侧相间排列的带状结构。将该带状结构捆扎固定后,在外侧再用过滤布包装备用。

[0047] 根据吸附装置的柱状容器的内径,将带状结构件紧紧盘绕成直径比吸附装置的柱状容器内径大4cm的结构件,高径为比为1:3,进行捆扎固定。将带过滤布的圆柱结构件依次装填在吸附装置的柱状容器内,形成中间的吸附剂段,空隙率85%。吸附剂段上下两侧采用支撑板固定。将该吸附装置的柱状容器垂直固定,然后将带上下管口的法兰与中间的吸附剂段连接密封。

[0048] 可在25℃吸附含100PPm乙酰水杨酸的废水。吸附后,用150℃、质量为0.6倍的蒸汽,将乙酰水杨酸脱附。

[0049] 实施例6

[0050] 将铁锌丝网带的一面喷涂可生长碳纳米管的钴基催化剂,经过热处理后,放置在反应器中。通入含60%二甲醚、20%丙酮与20%乙烯的混合气,温度为550℃,压力为0.1MPa,反应时间为1秒。含碳工艺气体被裂解后,在铁锌丝网带的一面形成致密的碳纳米管阵列层;停止反应后,将带有碳纳米管阵列层的铁锌丝网带取出。将两个或多个带有碳纳米管阵列层的铁锌丝网带堆叠,形成铁锌丝网带没有沉积碳纳米管的一侧与沉积有碳纳米管的另一侧相间排列的带状结构。将该带状结构捆扎固定后,在外侧再用过滤布包装备用。

[0051] 根据吸附装置的柱状容器的内径,将带状结构件紧紧盘绕成直径比吸附装置的柱状容器内径大3cm的结构件,高径为比为1:5,进行捆扎固定。将带过滤布的圆柱结构件依次装填在吸附装置的柱状容器内,形成中间的吸附剂段,空隙率90%。吸附剂段上下两侧采用支撑板固定。将该吸附装置的柱状容器垂直固定,然后将带上下管口的法兰与中间的吸附剂段连接密封。

[0052] 可在-20℃吸附含120PPm苯乙酸的废水。吸附后,用140℃、质量为1.3倍的蒸汽,将苯乙酸脱附。

[0053] 实施例7

[0054] 将铝丝网带的一面喷涂可生长碳纳米管的铁基催化剂,经过热处理后,放置在反应器中。含20% C12酯的氯苯,温度为150℃,压力为2MPa,反应时间为45分钟。含碳工艺气体被裂解后,在铝丝网带的一面形成致密的碳纳米管阵列层;停止反应后,将带有碳纳米管阵列层的铝丝网带取出。将两个或多个带有碳纳米管阵列层的铝丝网带堆叠,形成铝丝网带没有沉积碳纳米管的一侧与沉积有碳纳米管的另一侧相间隔排列的带状结构。将该带状结构捆扎固定后,在外侧再用过滤布包装备用。

[0055] 根据吸附装置的柱状容器的内径,将带状结构件紧紧盘绕成直径比吸附装置的柱状容器内径大4cm的结构件,高径为比为1:2,进行捆扎固定。将带过滤布的圆柱结构件依次装填在吸附装置的柱状容器内,形成中间的吸附剂段,空隙率70%。吸附剂段上下两侧采用支撑板固定。将该吸附装置的柱状容器垂直固定,然后将带上下管口的法兰与中间的吸附剂段连接密封。

[0056] 可在100℃吸附含200PPm氯代硝基苯的废水。吸附后,用180℃、质量为2倍的蒸汽,将氯代硝基苯酚脱附。

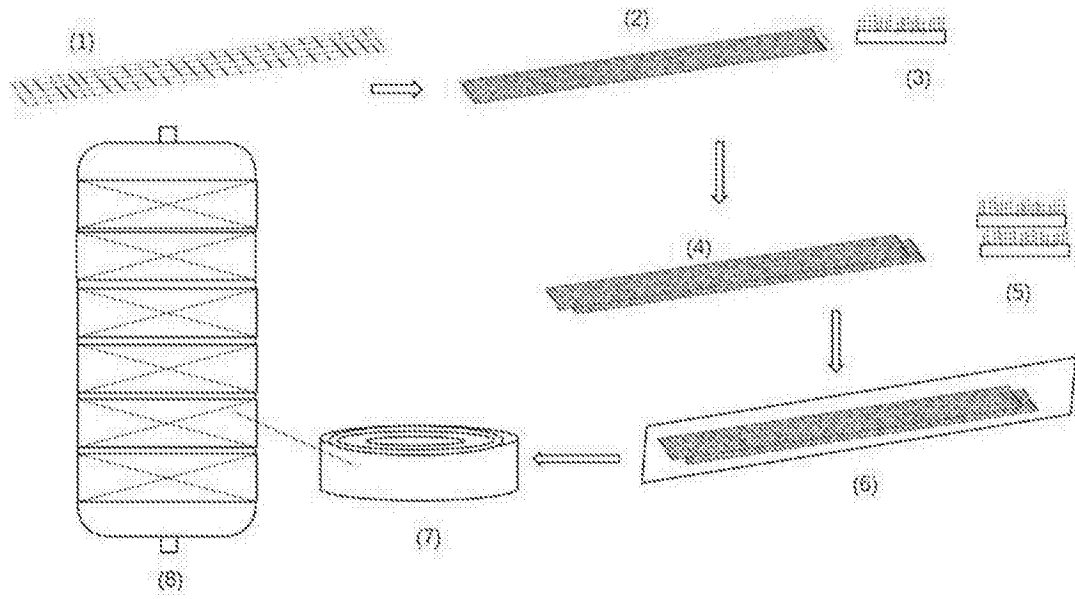


图1