



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103432988 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201310383259. 4

(22) 申请日 2013. 08. 28

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381 号

(72) 发明人 张会平 周宇 鄢瑛

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
限公司 44245

代理人 陈文姬

(56) 对比文件

CN 101007270 A, 2007. 08. 01,

CN 1762909 A, 2006. 04. 26,

US 5304330 A, 1994. 04. 19,

刘剑. 微纤复合材料的制备与应用研  
究. 《中国博士学位论文全文数据库 工程科技  
I 辑》. 2012, (第 11 期),

审查员 张腾

(51) Int. Cl.

*B01J 20/16*(2006. 01)

*B01J 20/30*(2006. 01)

*B01J 35/02*(2006. 01)

*B01J 29/08*(2006. 01)

*B01J 29/14*(2006. 01)

*B01J 29/46*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

微纤包覆分子筛颗粒的复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了微纤包覆分子筛颗粒的复合材料,包含微米级直径的纤维和微米尺度的分子筛颗粒,所述微米尺度的分子筛颗粒被均匀包覆在微米级直径的纤维形成的三维网状结构中。本发明还公开了上述复合材料的制备方法,首先将特定比例的纤维素胶粘剂、微纤、分子筛或分子筛催化剂与适量水混合,搅拌形成均匀浆液;然后利用湿法造纸工艺制成前驱体;将前驱体干燥,并在特定温度和气氛下烧结成型。本发明的复合材料制备工艺简单、成本低廉,具有厚度较薄且可调控,空隙率高且可调节,机械强度高、使用寿命长及柔韧性好的特性,应用于固定床能强化传质传热,减少分子筛或分子筛催化剂颗粒磨损,降低床层压降,提高吸附催化效率,应用前景广阔。

1. 微纤包覆分子筛颗粒的复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将纤维素胶粘剂、微米级直径的纤维、分子筛颗粒与水混合,搅拌形成均匀浆液;其中纤维素胶粘剂、微米级直径的纤维、分子筛颗粒的质量比为 1:1 ~ 3:1 ~ 5;

(2) 利用湿法造纸工艺将步骤(1)所得浆液抄片,制成纸状复合材料;

(3) 将步骤(2)所得纸状复合材料在 100 ~ 200℃下干燥 10 ~ 24h;

(4) 将经步骤(3)处理后的纸状复合材料,在 400℃~ 1000℃下,于氮气或者氢气气氛中烧结 50min ~ 150min,制得微纤包覆分子筛颗粒的复合材料;

所述微纤包覆分子筛颗粒的复合材料,包含微米级直径的纤维和微米尺度的分子筛颗粒,所述微米尺度的分子筛颗粒被均匀包覆在微米级直径的纤维形成的三维网状结构中。

2. 根据权利要求 1 所述的微纤包覆分子筛颗粒的复合材料的制备方法,其特征在于,所述纤维素胶粘剂为天然纤维素胶粘剂、羧甲基纤维素胶粘剂、羧乙基纤维素胶粘剂或羧丙基甲基纤维素胶粘剂。

3. 根据权利要求 1 所述的微纤包覆分子筛颗粒的复合材料的制备方法,其特征在于,所述搅拌,具体为:

搅拌速率为每分钟 500 ~ 1500 转。

4. 根据权利要求 1 所述的微纤包覆分子筛颗粒的复合材料的制备方法,其特征在于,所述纤维为陶瓷纤维或金属纤维。

5. 根据权利要求 1 所述的微纤包覆分子筛颗粒的复合材料的制备方法,其特征在于,所述分子筛颗粒为 A 型、MFI 型、MOR 型、P 型或 ETS-4 型分子筛颗粒。

6. 根据权利要求 1 所述的微纤包覆分子筛颗粒的复合材料的制备方法,其特征在于,所述分子筛颗粒为 A 型、MFI 型、MOR 型、P 型或 ETS-4 型分子筛通过离子交换或者浸渍法得到的改性分子筛颗粒。

7. 根据权利要求 1 所述的微纤包覆分子筛颗粒的复合材料的制备方法,其特征在于,所述分子筛颗粒为负载有催化剂颗粒的 A 型、MFI 型、MOR 型、P 型或 ETS-4 型分子筛颗粒。

## 微纤包覆分子筛颗粒的复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及分子筛复合材料及其制备的技术领域,特别涉及微纤包覆分子筛颗粒的复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 分子筛是硅铝四面体形成的三维硅铝酸盐金属结构的晶体,是一种孔径大小均一的强极性吸附剂,选择性吸附分离能力强且具有吸附、催化反应和离子交换的特性。近一个世纪以来,大量科研工作者致力于研究可应用于吸附分离和催化领域的分子筛。目前已经成功合成出来的分子筛主要有 A 型(NaA)、MFI 型(ZSM-5, silicate-1)、FAU 型(NaX、NaY)、MOR 型、CHA 型(SAPO34)、P 型、ETS-4 型等。其中 A 型分子筛由于硅铝酸四面体内铝含量最高,因而对水和极性的分子有很高的吸附选择性,在工业上常作为除湿剂和净化剂。X 型和 Y 型分子筛是八面沸石型分子筛,对石油、液化石油气、天然气中某些硫组分具有选择性吸附的特性,因而常用作脱硫剂。另外,由于 X 型和 Y 型分子筛的孔径较大,通常在 0.8 纳米左右,因而也很适合作为催化裂化催化剂。ZSM-5 分子筛可以作为催化剂的载体,通过离子交换法或者浸渍法将一些金属元素负载在 ZSM-5 分子筛上,可以使其具有优异的催化活性,应用于可挥发性化合物催化燃烧或者苯酚的湿式氧化催化中。

[0003] 虽然分子筛是一种非常重要和性能优良的吸附剂和催化剂,但是也存在着耐热稳定性、抗酸碱能力、化学稳定性、机械强度和耐磨损性较差的不足。特别是实际使用过程中,分子筛作为固定床吸附催化反应器中的填料时,由于固定床反应器普遍存在传热差的缺点,反应放热量很大的时候,可能出现反应温度急剧上升而超过允许范围的情况,而导致分子筛的结构被破坏,会严重影响吸附催化性能。同时由于流体在固定床内流动,分子筛颗粒填料会出现相互挤压摩擦的问题,致使分子筛颗粒发生磨损,造成材料的损耗,会提高实际应用成本。另外,由于流体通过颗粒填充固定床时产生较大的压降,也会影响吸附和催化反应效率。

[0004] 为了解决上述问题,美国 Auburn 大学(U.S. Patents NO. 5, 304, 330 ; NO. 5, 080, 963 ;NO. 5, 102, 745 ;NO. 5, 096, 663 和 NO. 6, 231, 792) 在 90 年代发明了一种具有三维网状结构的烧结纤维复合材料及其制备方法。华东师范大学路勇和华南理工大学张会平等(中国申请号 200510028873. 4, 公开号 CN1762909A ;申请号 200610025844. 7, 公开号 CN1836779A ;申请号 200710026410. 3, 公开号 CN101007270A ;申请号 201210213680. 6, 公开号 CN102728399A ;申请号 201110376722. 3, 公开号 CN102512978A)制备了玻璃纤维、陶瓷纤维及金属纤维包覆  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及活性炭颗粒的复合材料,在金属纤维载体表面上合成分子筛膜,但是合成分子筛膜所采用的工艺方法较为复杂,且耗时长,合成的分子筛膜机械强度较差,容易出现破损,在实际应用可能难以维持吸附 / 催化性能,使用范围非常有限。

### 发明内容

[0005] 为了克服现有技术的上述缺点与不足,本发明的目的在于提供一种微纤包覆分子

筛颗粒的复合材料,机械性能好,能够减少分子筛的磨损,降低使用成本。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述微纤包覆分子筛颗粒的复合材料的制备方法。

[0007] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0008] 微纤包覆分子筛颗粒的复合材料,包含微米级直径的纤维和微米尺度的分子筛颗粒,所述微米尺度的分子筛颗粒被均匀包覆在微米级直径的纤维形成的三维网状结构中。

[0009] 所述纤维为陶瓷纤维或金属纤维。

[0010] 所述分子筛颗粒为 A 型、MFI 型、MOR 型、P 型或 ETS-4 型分子筛颗粒。

[0011] 所述分子筛颗粒为 A 型、MFI 型、MOR 型、P 型或 ETS-4 型分子筛通过离子交换或者浸渍法得到的改性分子筛颗粒。

[0012] 所述分子筛颗粒为负载有催化剂颗粒的 A 型、MFI 型、MOR 型、P 型或 ETS-4 型分子筛颗粒。

[0013] 上述的微纤包覆分子筛颗粒的复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (1) 将纤维素胶粘剂、微米级直径的纤维、分子筛颗粒与水混合,搅拌形成均匀浆液;其中纤维素胶粘剂、微米级直径的纤维、分子筛颗粒的质量比为 1:1 ~ 3:1 ~ 5;

[0015] (2) 利用湿法造纸工艺将步骤(1)所得浆液抄片,制成纸状复合材料;

[0016] (3) 将步骤(2)所得纸状复合材料在 100 ~ 200℃下干燥 10 ~ 24h;

[0017] (4) 将经步骤(3)处理后的纸状复合材料,在 400℃~ 1000℃下,于氮气或者氢气气氛中烧结 50min ~ 150min,制得微纤包覆分子筛颗粒的复合材料。

[0018] 所述纤维素胶粘剂为天然纤维素胶粘剂、羧甲基纤维素胶粘剂、羧乙基纤维素胶粘剂或羧丙基甲基纤维素胶粘剂。

[0019] 所述搅拌,具体为:

[0020] 搅拌速率为每分钟 500 ~ 1500 转。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和有益效果:

[0022] 1、本发明直接采用分子筛颗粒作为原料,分子筛颗粒具有规则的孔道结构,良好的吸附/催化吸能,但是本身机械强度差,耐热性和耐酸碱性差,把分子筛颗粒包覆在微纤材料里面,分子筛颗粒的机械性能得到了加强,分子筛颗粒能够维持其良好的吸附/催化性能,降低了使用成本。

[0023] 2、本发明采用湿法造纸工艺和烧结技术制备微纤包覆分子筛颗粒的复合材料,制备工艺简单,容易实现工业化且成本低廉。

[0024] 3、本发明制备的微纤包覆分子筛颗粒的复合材料结构分布均匀,厚度较薄且可调控,空隙率高且可调节,可以根据实际需要剪裁成任意形状,柔韧性好,机械强度高,使用寿命长。

[0025] 4、将本发明制备微纤包覆分子筛颗粒的复合材料运用于固定床层,可以强化传质传热,可以有效降低床层压降;还可以有效减少分子筛或分子筛催化剂颗粒的磨损,降低成本。

## 具体实施方式

[0026] 下面结合实施例,对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0027] 实施例 1

[0028] 将 1g 针叶木纤维胶粘剂、3g 陶瓷纤维和 5gNaX 分子筛颗粒加入到适量水中,在纤维标准解离器中高速(每分钟 500 转)搅拌 15min,形成均匀浆液。其中陶瓷纤维直径为 5 微米,分子筛粒径 100 ~ 200 微米。将混合均匀后的浆液用抄片机进行抄片,滤水后形成湿滤饼。将该滤饼在 3bar 压力下进行压榨,在 100℃ 下干燥 24h。将干燥好的复合材料在 N<sub>2</sub> 气保护下于 400℃ 烧结 150 分钟,气体流率控制在 200ml/min,制得微纤包覆 NaX 分子筛颗粒复合材料。本实施例制备的微纤包覆 NaX 分子筛颗粒复合材料,NaX 分子筛颗粒被均匀包覆在微纤形成的三维网状结构中。

[0029] 实施例 2

[0030] 将 3g 羧甲基纤维胶粘剂、3g 不锈钢纤维和 3gCuY 分子筛催化剂颗粒加入到适量水溶液中,在纤维标准解离器中高速(每分钟 1500 转)转搅拌 15min,形成混合均匀的浆液。其中不锈钢纤维的直径 5 微米,CuY 分子筛粒径 100 ~ 200 微米。将混合均匀后的浆液用抄片机进行抄片,滤水后形成湿滤饼。将该滤饼在 5bar 压力下进行压榨,在 200℃ 下干燥 10h。将干燥好的复合材料在氢气保护下于 1000℃ 烧结 50 分钟,气体流率控制在 200ml/min,制得微纤包覆 CuY 分子筛催化剂颗粒复合材料。本实施例制备的微纤包覆 CuY 分子筛催化剂颗粒复合材料,CuY 分子筛催化剂颗粒被均匀包覆在微纤形成的三维网状结构中。

[0031] 实施例 3

[0032] 将 3g 针叶木纤维胶粘剂、5g 不锈钢纤维和 3.5gFe-ZSM-5 分子筛催化剂颗粒加入到适量水溶液中,在纤维标准解离器中高速搅拌 10min,形成均匀浆液。其中不锈钢纤维直径为 5 微米,分子筛粒径 50 ~ 100 微米。将混合均匀后的浆液用抄片机进行抄片,滤水后形成湿滤饼。将该滤饼在 5bar 压力下进行压榨,在 120℃ 下干燥 24h。将干燥好的复合材料在 N<sub>2</sub> 气保护下于 1000℃ 烧结 30 分钟,气体流率控制在 200ml/min,制得微纤包覆 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂颗粒复合材料。本实施例制备的微纤包覆 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂颗粒复合材料,Fe-ZSM-5 分子筛催化剂颗粒被均匀包覆在微纤形成的三维网状结构中。

[0033] 上述实施例中,分子筛颗粒为 MFI 型、MOR 型、P 型或 ETS-4 型分子筛颗粒;或 A 型、MFI 型、MOR 型、P 型或 ETS-4 型分子筛通过离子交换或者浸渍法得到的改性分子筛颗粒;或负载有催化剂颗粒的 A 型、MFI 型、MOR 型、P 型或 ETS-4 型分子筛颗粒。

[0034] 上述实施例中,纤维素胶粘剂还可为羧乙基纤维素胶粘剂或羧丙基甲基纤维素胶粘剂。

[0035] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受所述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。