[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01J 27/22
B01D 53/64
B01D 53/86

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98116694.6

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1200769C

[22] 申请日 1998.7.28 [21] 申请号 98116694.6
[30] 优先权
[32] 1997. 7.28 [33] US [31] 053970
[71] 专利权人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州
[72] 发明人 K·P·伽德卡利 陶庭宏
审查员 孔德辉

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 白益华

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 2 页

[54] 发明名称 除汞催化剂及其制备和使用方法

[57] 摘要

公开了一种均匀地分散有硫并且硫与活性炭以化学键相连的活性炭催化剂。 还公开了一种所述催化剂的制备方法，它包括形成合成的炭前体和含硫物质的均匀混合物、固化该炭前体、碳化该炭前体、活化该碳化的炭前体，制得硫与所述活性炭催化剂以化学键相连并均匀地分散在活性炭中的活性炭催化剂。

ISSN1008-4274

1. 一种催化剂的制备方法，它包括：

a) 形成含有合成炭前体和含硫物质的均匀混合物，所述的合成炭前体是指加热时能转变成具有连续结构的炭的溶液状或低粘度液体状含碳合成聚合物物质；

b) 固化所述炭前体；

c) 碳化所述炭前体；

d) 活化所述碳化的炭前体，制得其中硫与活性炭以化学键相连并且均匀地分散在所述活性炭中的活性炭催化剂。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述炭前体是热固性树脂。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述含硫物质是细粉状的硫粉末，其平均粒径小于 100 微米。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于所述硫粉末的平均粒径小于 10 微米。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述炭前体和含硫物质的用量足以使活性炭催化剂中硫与碳的重量比为 0.005:1-0.40:1。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述重量比为 0.03:1-0.30:1。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述活性炭催化剂含有助催化剂。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在所述均匀混合物含有助催化剂。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于通过在活化步骤后向活性炭和硫中加入助催化剂而使活性炭催化剂含有助催化剂。

10. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述助催化剂选自金属催化剂前体、碱金属卤化物、碱土金属卤化物及其混合物。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述助催化剂是金属催化剂前体，助催化剂金属与碳的重量比为 0.002:1-0.5:1。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于助催化剂金属与碳的重量比为 0.05:1-0.2:1。

13. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述助催化剂选自碱金属卤化物、碱土金属卤化物及其混合物，助催化剂与碳的重量比为 0.005:1-1.5:1。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于助催化剂与碳的重量比为 0.05:1-0.7:1。

15. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于硫与碳的重量比为 0.005:1-0.40:1，助催化剂金属与碳的重量比为 0.002:1-0.5:1，碱金属卤化物和/或碱土金属卤化物与碳的重量比为 0.005:1-1.5:1。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于硫与碳的重量比为 0.03:1-0.30:1，助催化剂金属与碳的重量比为 0.05:1-0.2:1，碱金属卤化物和/或碱土金属卤化物与碳的重量比为 0.05:1-0.7:1。

17. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于将混合物作为涂布液施涂在无机基材上。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于所述基材是蜂窝状物。

19. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于所述基材是由选自陶瓷、玻璃、玻璃-陶瓷、金属及其混合物的材料制成的。

20. 如权利要求 19 所述的方法，其特征在于所述基材是由堇青石制成的。

21. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述均匀混合物还包括粘合剂、填料和成形助剂，并在固化步骤前将混合物成形成结构物。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于所述成形是通过挤出实现的。

23. 如权利要求 22 所述的方法，其特征在于将混合物挤出成蜂窝状结构。

24. 一种按权利要求 1 所述方法制得的活性炭催化剂。

25. 如权利要求 24 所述的催化剂，其特征在于在所述活性炭上均匀地分散有助催化剂，所述助催化剂选自催化剂金属、碱金属卤化物、碱土金属卤化物及其混合物。

26. 如权利要求 25 所述的催化剂，其特征在于硫与碳的重量比为 0.005:1-0.40:1，助催化剂金属与碳的重量比为 0.002:1-0.5:1，碱金属卤化物和/或碱土金属卤化物与碳的重量比为 0.005:1-1.5:1。

27. 如权利要求 26 所述的催化剂，其特征在于硫与碳的重量比为 0.03:1-0.30:1，助催化剂金属与碳的重量比为 0.05:1-0.2:1，碱金属卤化物和/或碱土金属卤化物与碳的重量比为 0.05:1-0.7:1。

28. 如权利要求 24 所述的催化剂，其特征在于所述催化剂是涂覆在具有使气流穿过的通道并具有孔穴的整块无机基材上的涂层，其特征在于所述涂层是活性炭渗入孔穴并均匀地分布在整个孔穴中的连续不中断的涂层，整个涂层中均匀地分布有硫和助催化剂，并且硫与活性炭以化学键相连。

29. 如权利要求 24 所述的催化剂，其特征在于所述催化剂是由活性炭制成的成形体状的，整个活性炭中分布有硫和助催化剂，并且硫与活性炭以化学键相

连。

30. 一种从含汞气流中除去汞的方法，该方法包括使气流通过权利要求 24 所述的催化剂以从气流中除去所有的汞。

31. 如权利要求 30 所述的方法，其特征在于气流的温度为环境温度至 300℃。

32. 如权利要求 31 所述的方法，其特征在于气流的温度为 100-200℃。

除汞催化剂及其制备和使用方法

技术领域

本申请要求由K. P. 伽德卡利和T. H. 陶在1997年7月28日提交的题为“除汞催化剂及其制备和使用方法”的60/053,970号美国临时申请的权益。

本发明涉及用活性炭催化剂从废气流中除去汞，所述活性炭催化剂是将硫与合成的炭前体均匀混合、随后固化、碳化并活化而制得的。不同于将硫与已制成的活性炭相混合，而是在固化、碳化和活化前将硫与炭前体混合，本发明催化剂比现有的含硫活性炭催化剂除汞更有效。

背景技术

重金属（如Hg、Ni、Cr、Cd、Co、Pb、V、Se、Be、As、Zn等）的排放由于会危害人类健康而成为日益严重的环境问题。汞是一种特别受关注的痕量元素，因为在煤和城市固体废物燃烧过程中，存在于煤和城市固体废物中的大多数汞由于其高的挥发性而转变成气态。目前使用的污染抑制技术不能在高温，特别从公用事业工业排放的废气中有效地控制气态汞的排放。汞一旦排入大气，它会久存于环境中并造成长期的污染问题。另外，许多资料证明汞会在食物链中传递并会生物累积，需要严格控制燃煤发电厂及其它汞源的汞排放。

现有的控制汞排放的技术（如使用各种吸附剂的吸附、直接注入炭、废气的脱硫技术(FGD)、湿法涤气、湿法过滤等）仍限于研究阶段。这些技术中没有一种能从气流中，特别在高于环境温度时完全除去汞，特别是元素汞。

在这些技术中，根据反应条件在浸渍过硫的炭上的吸附有望从废气中除去50-90%的汞。通过浸渍不同形态的硫（如元素硫、二硫化碳、硫化氢或二氧化硫）将硫加入活性炭中。由于硫是沉积在活性炭表面上的，因此会在最终的产物或方法中存在一些缺点，如1）由于炭表面的不均一性而使硫在炭表面上的均匀性有问题；2）硫在炭中的含量受到限制；3）在炭表面（孔穴入口）上形成碳-硫配合物以后，孔穴口明显减少，导致表面积下降；4）硫和碳之间的化学相互作用会很弱；5）由于在炭表面活性点上与硫竞争而使其它添加剂的加入受到限制；以及6）最终炭的物理形状限于粒状或粉末状。

发明内容

因此，需要开发一种更均匀并更有效的除汞催化剂。本发明的目的是提供这种催化剂。

本发明的一个方面是提供一种均匀地分散有硫的活性炭催化剂，所述硫与所述活性炭以化学键相连。

本发明的另一个方面是提供一种所述催化剂的制备方法，它包括形成合成的炭前体和含硫物质的均匀混合物，固化所述炭前体，碳化所述炭前体，活化所述碳化的炭前体制得活性炭催化剂，在该催化剂中硫与所述活性炭以化学键相连并均匀地分散于活性炭中。

本发明再一个方面是使用所述催化剂从含汞气流中除去汞。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 方法制得的活性炭-硫催化剂的化学分析用电子能谱(ESCA)数据图。

图 2 是比较例 1 方法制得的活性炭-硫催化剂的化学分析用电子能谱(ESCA)数据图。

具体实施方式

本发明涉及活性炭中均匀地分散有硫并且硫与活性炭以化学键相连的活性炭催化剂。该催化剂是由包括下列步骤的方法制得的：将合成的炭前体与硫均匀混合，随后将该前体固化、碳化并活化。该催化剂尤其适用于从废气流中除去汞，也就是说除去汞化合物或除去元素汞。它对于除去元素汞特别有效。

分散有硫的活性炭可以是细粉颗粒状的、粒料状的或整块（monolithic body）状的。可将所述炭和硫涂覆在无机颗粒、薄片或片晶（如粘土、云母）上，或涂覆在任何其它无机粉末材料或无机纤维（如氧化铝、富铝红柱石、玻璃、玻璃陶瓷、SiC、Si_3N_4等）上。可将所述炭和硫涂覆在成形基材（如管子、泡沫材料或多孔材料）上。碳-硫整料和碳-硫涂覆基材的较好形状是多孔结构状，如蜂窝状。

术语炭前体是指加热时能转变成具有连续结构的炭的含碳合成聚合物物质。炭前体优于活性炭颗粒，因为固化、碳化和活化后，碳原子排列成连续不中断的无规三维石墨片晶结构。硫通过与所述前体相混合而均匀地分布在整个炭结构中。与微米级的孔穴不同，该炭结构具有 10^{-10}m 数量级（通常约 5-50 ）的孔穴用于反应。在活性炭中可存在数百微米尺寸的孔穴。

出于本发明的目的，合成的聚合物炭前体，如溶液状的合成树脂、在环境温度为低粘度液体的合成树脂或通过加热或使用其它方法能液化的合成树脂是特别有用的。合成的聚合物炭前体包括任何液体的或可液化的含碳物质。适用的炭前体的例子包括热固性树脂和热塑性树脂（如聚 1,1-二氯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯醇等）。

低粘度炭前体（如热固性树脂）最好涂覆使用，因为其低的粘度能使之很好地渗入基材。常用的树脂粘度约为 50-100cps。可使用任何高碳产率树脂。术语高碳产率是指碳化后约 10 重量%以上原料树脂转化成碳。最适用的是酚醛树脂

和呋喃树脂．酚醛树脂最适用的原因是与其它前体相比，它的粘度低、碳产率高、固化后交联度高并且成本低．合适的酚醛树脂是可熔酚醛（ resole ）树脂如购自 Occidental Chemical Corporation 的 43250 plyophen 树脂和 43290 树脂，以及购自 Borden Chemical Company 的 Durite 可熔酚醛树脂．一种特别适用的呋喃液态树脂是购自 QO Chemicals Inc.的 Furcab-LP ．

可使用固体树脂来形成碳-硫混合物．一种特别适用的固体树脂是固体酚醛树脂或酚醛清漆树脂．

炭前体可含有单种前体物质或含有两种或多种前体物质的混合物．有时，可将已制成的活性炭加入液体炭前体中来调节前体的粘度，以形成或成形成结构物．

使用的硫可以是元素硫或硫化合物，如硫化氢、二硫化碳、二氧化硫、噻吩、三氧化硫、卤化硫、硫酸酯、亚硫酸、硫磺酸、 sulfatol 、氨基磺酸、液体无水硫酸、硫烷、硫酸及其盐、亚硫酸盐、磺酸、二苯砜等，及其混合物．细粉状的元素硫（如平均粒径不大于约 100 微米，最好不大于约 10 微米）是较好的．

无论是用于成形的混合物还是用于涂覆的混合物，将含硫物质与炭前体混合的步骤均是使硫均匀地分散在全部前体中．可控制硫的加入量，但是硫的载量无严格的限制．硫与前体的重量比可约为 1:5-1:100 ．对于所有的实例，最好加入足够的硫使得在最终产物中硫与碳（或活性炭）的重量比约为 0.005:1-0.40:1 ，最好约为 0.03:1-0.30:1 ．可通过活化和通过加入在高温（>400 ℃）和惰性气氛中分解并很少留下或不留下残余物的成孔材料（如聚丙烯、聚酯、聚丙烯酸酯等）、粉末或纤维来控制孔穴口．高温处理（>600 ℃）导致强的硫-碳相互作用．硫存在于原位并且无需额外的步骤．

还可向前体中或活化后向炭中加入助催化剂．该助催化剂可以是(1)一种或多种除碱金属和碱土金属以外的前体状态（如一种或多种金属化合物）的催化剂金属和/或(2)一种或多种碱金属和/或碱土金属卤化物．第一组助催化剂能显著增加汞从气相向活性炭表面的转移（在该表面上硫与汞发生反应）．催化剂金属能降低汞和硫之间反应的活化能并改进反应动力学．第二组助催化剂能增加活性炭催化剂的活性．

一般的助催化剂金属是一种或多种过渡金属、稀土金属、贵金属、贱金属或其混合物．

较好的是，这些催化剂金属是 Pt 、 Pd 、 Rh 、 Ag 、 Au 、 Fe 、 Re 、 Sn 、 Nb 、 V 、 Zn 、 Pb 、 Ge 、 As 、 Se 、 Co 、 Cr 、 Ni 、 Mn 、 Cu 、 Li 、 Mg 、

Ba、 Mo、 Ru、 Os、 Ir 或其混合物.

金属助催化剂通常是前体或化合物形式，如催化剂金属的有机或无机盐（如硫酸盐、硝酸盐等），经加热它们能分解成催化剂金属或催化剂金属氧化物．化合物的例子有氧化物、氯化物、（非碱金属或碱土金属）硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐、配合物铵盐等．有机化合物可以是例如适当类型的有机金属化合物．

对于所有实例，第一组助催化剂金属的加入量最好足以使最终产物中助催化剂金属与碳的重量比约为 0.002:1-0.5:1，最好约为 0.05:1-0.2:1．

对于所有实例，第二组碱金属和/或碱土金属卤化物的加入量最好足以使第二组助催化剂与碳的重量比约为 0.005:1-1.5:1，最好约 0.05:1-0.7:1．

较好的是，硫与碳的重量比约为 0.005:1-0.40:1，第一组助催化剂金属与碳的重量比约为 0.002:1-0.5:1，第二组助催化剂与碳的重量比约为 0.005:1-1.5:1．

最好的是，硫与碳的重量比约为 0.03:1-0.30:1，第一组助催化剂金属与碳的重量比约为 0.05:1-0.2:1，第二组助催化剂与碳的重量比约为 0.05:1-0.7:1．

制备分散有硫的活性炭的一种有用的方法是将炭前体和硫的涂布溶液涂覆在无机基材（如蜂窝状物）上，随后固化、碳化并对炭进行活化，形成均匀地分散有硫的活性炭的连续涂层．例如，将至少约 0.5 重量％至高达约 30 重量％细粉状（如升华的）硫与其余物质（ the balance ）一起作为前体分散在低粘度（约 100cps ）可熔酚醛树脂中．将该悬浮液涂覆在基材（例如整块的基材如堇青石制成的基材）上．随后将其在约 150 ℃固化，在约 90-100 ℃干燥后，在约 700-1000 ℃碳化并活化之．

基材具有一层外表面，孔穴由该外表面延伸至基材中．涂布液渗入基材并作为孔穴上的涂层分布在整个孔穴中．

在最适用的形态中，整块基材具有使气流穿过通道，例如联通外部与内部的孔穴网络，和/或从整块基材的一端延伸至另一端的透孔通道，使气流从一端进入并从另一端穿出．

基材必须具有足够的强度以用于这种用途，并能承受形成活性炭涂层时的热处理温度．

要求基材的总开孔度至少约为 10 %，较好大于约 25 %，最好大于约 40 %．对于许多场合，要求的孔隙度范围约为 45-55 %．基材的孔穴最好形成“互连孔隙”，其特征在于孔穴与其它孔穴相连和/或交叉，在基材中形成孔穴的曲折网络．

合适的多孔基材包括陶瓷、玻璃陶瓷、玻璃、金属、粘土及其混合物．所述混合物是指物理或化学混合物，如混合物、化合物或复合物．

特别适用于实施本发明的材料是由下列物料制成的材料：堇青石、富铝红柱石、粘土、氧化镁和金属氧化物、滑石、锆石、氧化锆、锆酸盐、氧化锆-尖晶石、铝硅酸镁、尖晶石、氧化铝、二氧化硅、硅酸盐、硼化物、铝硅酸盐如瓷、铝硅酸锂、氧化铝-氧化硅、长石、二氧化钛、熔凝硅石、氮化物、硼化物、碳化物如碳化硅、氮化硅或其混合物，尽管应理解本发明不限于这些材料．堇青石是较好的，因为其热膨胀系数与炭相似，从而可增加活化的炭体的稳定性．有些一般的陶瓷基材公开在美国专利 4,127,691 和 3,885,977 中．这些专利作为文档在此引为参考．

合适的金属材料可以是具有耐久的结构寿命并在低于约 600℃不软化的任何金属或合金或金属间化合物.特别适用的是主要含有铁族金属(即 Fe 、 Ni 和 Co ）或者含有碳（如钢，特别是不锈钢或高温钢）或不含有碳的合金．用于高温设备的后一种合金的最典型的例子是主要由铁族金属和铝组成的合金，其中较好的铁族金属是铁．最好是铁、铝和铬合金．例如，特别合适的是带有其它可能的添加剂的 Fe5-20Al5-40Cr 和 Fe7-10Al10-20Cr 粉末．用于形成基材的一些一般的金属粉末组合物公开在美国专利 4,992,233 、 4,758,272 和 5,427,601 中，这些专利作为文档在此引为参考．美国专利 4,992,233 和 4,758,272 涉及多孔烧结体的制备方法，所述烧结体是由 Fe 和 Al 的金属粉末组合物和任选加入的 Sn 、 Cu 和 Cr 制成的．美国专利 5,427,601 涉及多孔烧结体，以重量百分数计其组成主要为约 5-40Cr 、约 2-30Al 、 0-约 5 特殊金属、 0-约 4 稀土金属氧化物添加剂和其余为铁族金属及不可避免的杂质，其中较好的铁族金属是铁．当存在有稀土金属氧化物时，所述特殊金属是 Y 、镧系元素、 Zr 、 Hf 、 Ti 、 Si 、碱土金属、 B 、 Cu 和 Sn 中的至少一种．如果不存在稀土金属氧化物时，所述特殊金属是 Y 、镧系元素、 Zr 、 Hf 、 Ti 、 Si 、和 B 中的至少一种，并可任选地加入碱土金属、 Cu 和 Sn .

基材最好是薄壁蜂窝状物或基体，在蜂窝状物的端面之间延伸有许多末端开口的孔（ cells ）．

一般蜂窝状物孔的密度为 235 孔/cm^2（约 1500 孔/英寸^2）至 1 孔/cm^2（约 6 孔/英寸^2）．除了这些以外，常用蜂窝状物的例子包括约 94 孔/cm^2（约 600 孔/英寸^2）、约 62 孔/cm^2（约 400 孔/英寸^2）或约 47 孔/cm^2（约 300 孔/英寸^2）以及具有约 31 孔/cm^2（约 200 孔/英寸^2）的蜂窝状物，尽管应理解本发明不限于这些蜂窝状物．一般的壁厚为例如对于约 62 孔/cm^2（约 400 孔/英寸^2）的蜂窝状物约为 0.15mm．壁（连接处）的厚度一般约为 0.1-1.5cm．蜂窝体的外部尺

寸和形状根据用途而定.

蜂窝状堇青石是用于活性炭和分散硫的最好的基材.

可使用能使炭前体和催化剂材料与无机基材均匀接触的任何方法进行接触. 接触方法的例子包括将基材浸渍在炭前体/硫溶液或浆料中, 或将炭前体/硫溶液直接喷在基材上.

最终形成于基材上的炭和硫的量取决于基材滞留炭前体和硫的量. 可例如通过使基材和炭前体和硫物质多次接触, 并在两次接触之间使基材干燥来增加基材所滞留的炭前体和硫的量. 另外, 可简单地改变基材的总孔隙度来控制多孔基材中基材滞留炭前体和硫的量(例如, 增加孔隙度可增加基材滞留的前体和硫的量, 从而增加形成于基材上的炭和硫的量).

分散有硫的活性炭的另一种适用的制备方法是对炭前体、含硫物质、粘合剂和/或填料及成形助剂的混合物进行成形, 如使用挤出法.

适用的粘合剂是增塑的临时有机粘合剂, 如纤维素醚. 一些具体的纤维素醚是甲基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羟丁基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素. 羧甲基纤维素钠及其混合物. 甲基纤维素和/或甲基纤维素衍生物特别适合于作为有机粘合剂用于本发明实践中, 其中甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素或其混合物是最好的.

合适的填料包括天然的和合成的、疏水性的和亲水性的、纤维质的和非纤维质的、可碳化的和不可碳化的填料. 例如, 一些天然填料是软木如松木、云杉、红杉等, 硬木如槐木、桦木、桦木、枫木、橡木等, 锯屑, 壳纤维如碾碎的杏仁壳、椰子壳、杏仁核壳、花生壳、美洲山核桃壳、胡桃壳等, 棉纤维如棉绒屑、棉织物、纤维素纤维、棉籽纤维, 切断的植物纤维如大麻、椰子纤维、黄麻、剑麻, 以及其它材料如玉米芯、干柑橘果肉、大豆粉、泥炭土(peat moss)、面粉、羊毛纤维素、玉米、土豆、大米、木薯粉、煤粉、活性炭粉等. 一些合成材料如再生纤维素、人造丝纤维、赛珞玢等.

特别适用于液态树脂的可碳化填料的例子有纤维素、棉、木和剑麻或其混合物, 所有这些最好均为纤维状的.

一种特别合适的可碳化纤维填料是购自 International Filler Corporation, North Tonawanda, N.Y.的纤维素纤维. 该材料的筛分结果如下: 1-2%为 40 目(420 微米)、 90-95 % 通过 100 目(149 微米)、 55-60%通过 200 目(74 微米).

一些适用的无机填料是含氧矿石如粘土、沸石、滑石粉等; 碳酸盐如碳酸钙;

铝硅酸盐如高岭土（一种铝硅酸盐粘土）、漂尘（发电厂煤燃烧后得到的铝硅酸盐灰）；硅酸盐如硅灰石（硅酸钙）；钛酸盐；锆酸盐；氧化锆；氧化锆尖晶石；硅酸铝镁；富铝红柱石；氧化铝；三水合氧化铝；尖晶石；长石；硅镁土和铝硅酸盐纤维、堇青石粉等.

特别适用的无机填料的例子是堇青石粉、滑石粉、粘土和铝硅酸盐纤维（如购自 Carborundum Co. Niagara Falls, N.Y.名为 Fiberfax 的商品）及其混合物. Fiberfax 铝硅酸盐纤维的直径约 2-6 微米，长约 20-50 微米.

疏水性有机填料向成形结构提供额外的载体并在碳化时引入壁孔穴，因为一般它们不留下碳残余物. 一些疏水性有机填料是聚丙烯腈纤维、聚酯纤维（绒屑）、尼龙纤维、聚丙烯纤维（绒屑）或粉末、丙烯酸类纤维或粉末、芳族聚酰胺纤维、聚乙烯醇等.

一些特别适用的粘合剂和填料描述在 1996 年 5 月 20 日提交的美国专利申请 SN 08/650,685 . 该申请在此引为参考.

一些成形（如挤出）助剂是肥皂，脂肪酸如油酸、亚油酸等，聚氧乙烯硬脂酸酯等或其混合物. 最好的是硬脂酸钠. 挤出助剂的最佳量取决于组成和粘合剂.

用于改进批料的挤出和固化特性的其它添加剂是磷酸和油. 磷酸改进固化速度并增加吸附量. 在混合物中它通常约占 0.1-5 重量% . 加油有助于挤出，最终增加表面积和孔隙度. 在混合物中油的加入量通常约 0.1-5 重量% .

所述油必须与水不混溶的，使之可与液态树脂形成稳定的乳液. 与固体树脂形成悬浮液. 有些适用的油是石油润滑油，它的分子量约 250-1000 , 含有链烷烃和/或芳族和/或脂环化合物. 主要由链烷烃和脂环结构组成的所谓的石蜡油是较好的. 这些油可含有添加剂如防锈剂或抗氧剂（如常存在于市售油料中的防锈剂或抗氧剂）. 一些适用的油是购自 3M 公司的三合一油或购自 Reckitt and Coleman In., Wayne, N.J.的三合一家用油. 其它适用的油是基于聚α-烯烃、酯、聚亚烷基二醇、聚丁烯、聚硅氧烷、聚苯醚、 CTFE 油和其它市售的油料的合成油. 也可使用植物油如葵花籽油、芝麻油、花生油等. 特别合适的油的粘度约为 10-300cps , 最好约为 10-150cps .

上述比例还应用于成形的活性炭体中. 在成形体中活性炭的量一般约 10-98 重量% .

随后对炭前体热处理，将炭前体转化成连续的炭（碳化）. 接着对生成的炭热处理以对炭进行活化，形成分散有硫的活性炭结构.

当炭前体是热固性树脂时，在活化前，通常在碳化前对炭前体进行固化．固化通常是将前体在约 100-200 ℃的温度下加热约 0.5-5.0 小时而实施的．固化通常是在大气压力的空气中进行的．当使用某些前体时（如糠醇），可加入固化催化剂（如酸催化剂）在室温进行固化．固化还用于保持硫在炭中的分布均匀性．

碳化是含碳物质热分解，从而除去低分子量物质（如二氧化碳、水、气态烃等），形成固定的炭体和该炭中的基本的孔结构．

固化的炭前体的这种转化或碳化通常是在还原性气氛或惰性气氛（如氮气、氩气或氦气）中，将固化的炭前体在约 600-1000 ℃的温度加热约 1-10 小时而完成的．

炭前体的固化和碳化形成分散有硫的基本不中断的炭，并改进了硫和碳的相互作用．当炭是涂层状的时，炭涂层锚固在基材孔穴中，结果形成强的粘附．炭涂层的表面是碳-碳键的不中断层．如果基材中存在有互连的孔穴，那么在组合物中将会形成相互锁定的碳网络，形成粘附更强的炭涂层．尽管具有相对较低的含碳量、高的强度和高的使用温度，但是沿形成的基材的外表面延伸的不中断炭涂层使得结构物具有高催化剂量的优点．以基材和碳的总重量计，形成的结构物的含碳量小于并最高约 50 %，通常小于并最高约为 30 %．

活化主要是增加碳化过程中形成的微孔体积并增大直径，以及产生新的孔穴．活化产生高的表面积，从而使结构具有高的吸附量．可使用已知的方法如将结构物在高温（如约 600-1000 ℃）下置于氧化剂（如蒸气）、二氧化碳、金属氯化物（如氯化锌）、磷酸或硫化钾中进行活化．

由炭前体制得的活性炭体或涂层明显比由活性炭制得的炭体和涂层优越．直接由活性炭制成的炭体是由不连续的炭制成的，必须使用永久的粘合剂将其粘结在一起，而由树脂制成的活性炭体（如蜂窝状物）是由连续的炭制成的，无需永久粘合剂．这种连续的炭结构物是牢固并耐久的，能用于高流速吸附工艺中．这种炭体在液流中也具有耐久性．由活性炭颗粒制成的炭体在有机溶剂中和在许多场合（甚至在水中）无耐久性，因为将结构物粘结在一起的粘合剂是水溶性的．由活性炭颗粒制成的涂层的均匀性或粘附强度不如由炭前体制得的涂层的均匀性或粘结强度，更容易受侵蚀．

另外，在本方法中，硫分布的不均匀性是最小的，因为大多数硫预分布（或原位）在炭前体中．此外，正如实施例与附图所示的那样，硫与活性炭以化学键相连，这与目前制得的活性炭-硫（将硫加入已制成的活性炭）中的物理混合不同．

如果此时还未加入助催化剂，或者如果再需要加入助催化剂，那么可用助催

化剂处理含硫催化剂的活性炭．这可使用标准技术来进行，例如喷雾或者将炭结构物浸入合适的助催化剂盐的水性或有机溶剂的溶液中，随后通常在约 100-600 ℃的温度下加热约 1-20 小时．较好在约 120 ℃的温度干燥高达约 16 小时，随后在非反应气氛（如氮气）中煅烧约 2 小时（如实施例所述）．

本发明活性炭-硫特别适合作为催化剂从废气流中除去汞．通常，在废气流中汞的含量为 0.01-100mg/m^3．除汞效率是很高的．本催化剂适用于气流很宽的温度范围，从环境温度至约 300 ℃，最好约 100-200 ℃．

为了更充分说明本发明，提供了下列非限制性实施例．除非另有说明，否则所有份、部分和百分数均是以重量计的．

下列实施例清楚地表明本发明产物明显优于现有方法制得的产物．

实施例 1

用 Muller 混合机将约 49 % 购自 Bordon, Inc.的 Durite 液态树脂、约 19.8%购自 American Wood Fibers 的硬木（ Hardwood ）粉、约 13.4%堇青石粉、约 4.1% Methocel® 、 0.9 % 硬脂酸钠、约 9.8%细粉状的硫（ -200 目）、约 2 % 磷酸和约 1 % 购自 Reckitt and Coleman, Inc, Wayne, N.J.的三合一家用油混合成均匀的批料．通过一个钢模头将形成的混合物挤出成 62 孔/cm^2（ 400 孔/英寸 ^{2}）、壁厚 0.3mm 的蜂窝状物．

将该蜂窝状物切割成较小段，随后在约 90 ℃的烘箱中干燥，在约 150 ℃下进行固化．接着在氮气中将完全固化的蜂窝状小段加热至约 900 ℃并在该温度放置约 6 小时进行碳化．在该步骤以后，向炉中通入二氧化碳并将蜂窝状小段在约 900 ℃活化约 5 小时．随后在氮气中将该小段冷却至室温．在该结构物中，硫与碳的重量比约为 0.10．

图 1 显示用上述方法制得的试样的化学分析用电子能谱(ESCA)．数据图在 165.9eV 和 164.7eV 的峰清楚地表明硫以与活性炭化学键合的形式存在．

用取芯钻探法获取约 0.95cm（ 3/8’’）直径和约 2.54cm（ 1’’）长的蜂窝状物小段并将其装入钢反应器中．使约含有 10mg/m^3 汞蒸气的约 25 ℃的氮气通过反应器，停留时间约 1 秒钟，测量除汞效率随时间变化的情况．在约 10 分钟时本发明试样的除汞效率约为 95 %，在约 60 分钟时除汞效率约为 90 %．试样的除汞量约为 0.20mg/克碳，它是由开始点至效率下跌至低于约 90 % 这段时间测定的．

比较例 1

根据现有的方法如下制得含硫炭粉以测定除汞效率．将约 20g 尺寸约为 40-60 目、表面积约 1200m^2/g 的 Darco 活性炭（ Norit, North America ）与约 2g 细粉状硫的约 46ml 水溶液进行混合．缓慢地蒸去水分以避免硫的不均匀并将试样在约 120 ℃干燥过夜．在氮气中将干试样在约 400 ℃加热约 2 小时，随后冷却至室温．在本比较例中硫与碳的重量比与实施例 1 中的重量比相同．接着如实施例 1 那样将本试样装入反应器，并使炭的装入量与实施例 1 相同．在相同的条件（ 25 ℃、在氮气中的汞蒸气为 10mg/m^3 ）下进行实验以测定汞的除去．在约 30 分钟时除汞效率约为 60 %，在约 60 分钟时除汞效率约为 50 %，在高于 90 % 效率时除汞量约为 0.033mg/克碳．

图 2 是用现有的方法制得的本比较例试样的 ESCA 数据．该数据在 165.9eV 无特征峰，清楚地表明此时不存在在实施例中观察到的硫与碳之间独特的化学键合。

实施例 2

用 Muller 混合机将约 49 % 购自 Bordon, Inc.的 Durite 液态树脂、约 19.8%购自 American Wood Fibers 的 Hardwood Flour 、约 13.4%堇青石、约 4.1% Methocel® 、 0.9 % 硬脂酸钠、约 9.8%细粉状的硫、约 2 % 磷酸和约 1 % 与实施例 1 相同类型的油混合成均匀的批料．通过一个钢模头将形成的混合物挤出成 62 孔/cm^2（ 400 孔/英寸 ^{2} ）、壁厚 0.3mm 的蜂窝状物．将该蜂窝状物切割成较小段，随后在约 90 ℃的烘箱中干燥，在约 150 ℃进行固化．接着在氮气中在约 900 ℃加热完全固化的蜂窝状物小段并在该温度放置约 6 小时进行碳化．在该步骤以后，向炉中通入二氧化碳并将蜂窝状物小段在约 900 ℃活化约 5 小时．随后在氮气中将该小段冷却至室温．在该结构物中，硫与碳的重量比约为 0.10 .

用取芯钻探法获取约 0.95cm （ 3/8’’）直径和约 2.54cm （ 1’’）长的蜂窝状物小段．用约 2ml $Fe_2(SO_4)_3$ 和 KI （金属浓度分别约 4.44%）的水溶液对这种原位含有硫的试样进行浸渍．在空气中将浸渍的试样在约 120 ℃加热过夜，随后在氮气中在约 400 ℃煅烧约 2 小时，冷却至室温．在该结构物中金属催化剂（ Fe ）与碳的重量比约为 0.10，碘化钾（ KI ）与碳的重量比约 0.42 .

将如此处理的试样装入一个 0.95cm （ 3/8’’）的不锈钢反应器中．在约 150 ℃对通入的约含有 10mg/m^3 汞蒸气的氮气进行除汞，汞蒸气在蜂窝状物中的停留时间约 1 秒钟．监测流出气体中汞的量．发现在 24 小时内除汞效率保持在约 100

%．除汞量约为 2.93mg 汞/克碳。

比较例 2

下面将实施例 2 的结果与美国专利 4,500,327 所述的现有技术进行比较.

用约 10ml 含有 0.5g 硫、约 1.24g $Fe(SO_4)_3$ 和约 1.5gKI 的水性悬浮液对约 5g 尺寸约为 40-60 目、表面积约 1200m^2/g 的 Darco 活性炭（ Norit, North America ）进行喷雾并在约 120 ℃进行干燥．形成分析结果与实施例 2 试样类似的试样.

在完全相同的反应条件下（约 150 ℃， 10mg/m^3 汞蒸气流）在相同的约 1 秒钟的停留时间在实施例 1 所述的反应器中对炭进行试验．约 100 % 的除汞效率仅持续约 1 分钟．在约 5 分钟内除汞效率下降至约 90 %，并在约 10 分钟内下降至约 50 %．在约 100 % 效率时，除汞量仅约 0.021mg/克碳．这些比较例表明在 100 % 效率时本发明产物的除汞量比其高出数倍。

上述实施例表明，与现有的方法相比本发明技术导致了意想不到的高的性能.

实施例 3

将约 20 % 元素硫（ -200 目）与约 80 % Durite 液态酚醛树脂相混合．将约 62 孔/cm^2（ 400 孔/英寸 ^{2}）、壁厚 0.13mm、壁孔隙度约 50 % 的蜂窝状堇青石浸渍在所述硫-树脂混合物中．使该蜂窝状物在混合物中浸泡约 5 分钟．从液体中取出蜂窝状物，沥去孔中的过量液体，随后分别在约 95 ℃和 150 ℃干燥并固化．如实施例 1 所述对固化的蜂窝状物进行碳化并活化．随后如实施例 1 所述对涂覆活性炭-硫的蜂窝状物进行除汞试验．结果在高于约 90 % 除汞效率时除汞量约为 0.181mg/克碳．硫与碳的重量比约为 0.10．

实施例 4

如实施例 2 所述对与实施例 2 相同的试样进行试验，但是与实施例 2 的 1 秒停留时间相比使用约 0.1 秒的停留时间测量除汞效率．在该 0.1 秒停留时间，约 100 % 除汞效率持续约 1 小时．在约 2 小时时除汞效率逐渐下降至约 90 %，并在约 9 小时时下降至约 70 %．

实施例 5

制备与实施例 2 相同的试样，但是在本实施例中用约 6.38% Fe 和约 6.38% KI

代替 4.44% Fe 和 4.44% KI 进行浸渍. 如实施例 4 所述在 0.1 秒停留时间对本试样进行试验. 与实施例 4 的约 1 小时相比, 本试样的约 100 % 除汞效率约持续 6 小时, 说明浸渍浓度较高能提高除汞. 在本试样中硫与碳的重量比约为 0.1 , 铁与碳的重量比约为 0.15 , KI 与碳的重量比约为 0.63 .

实施例 6

制备与实施例 4 和 5 相同的试样, 但是将其用约 4.2 % $SnCl_2$、约 4.2% $FeSO_4$ 和约 4.2% KI 浸渍. 加入 $SnCl_2$ 以评价混合金属的作用. 如实施例 4 和 5 那样在约 0.1 秒停留时间评价试样的性能. 试样的约 100 % 除汞效率约持续 10 小时. 本试样显示混合金属对除汞的有益作用. 本试样的硫与碳之比约为 0.10 , 混合金属助催化剂 (即 Fe+Sn) 与碳之比约为 0.20 , KI 与碳之比约为 0.42 .

实施例 7

制备与实施例 6 相同的试样, 评价除汞效率, 条件为停留时间约 0.1 秒, 废气流中汞的含量约 $10mg/m^3$, 并用含有 21 体积%氧和约 79 体积 % 氮的载气组合物代替前面实施例中使用的 100 % 氮. 试样的约 100 % 除汞效率持续约 32 小时, 明显高于使用 100 % 氮气作为载气的实施例 6 的 100 % 效率的 10 小时持续时间. 本实施例显示载气中氧的有益作用.

应理解尽管使用适当的说明和具体的实例对本发明进行了详细的描述, 但是不应认为本发明局限于这些实例和说明, 在不偏离本发明的金属和所附权利要求的范围内可使用其它方式来实施本发明.

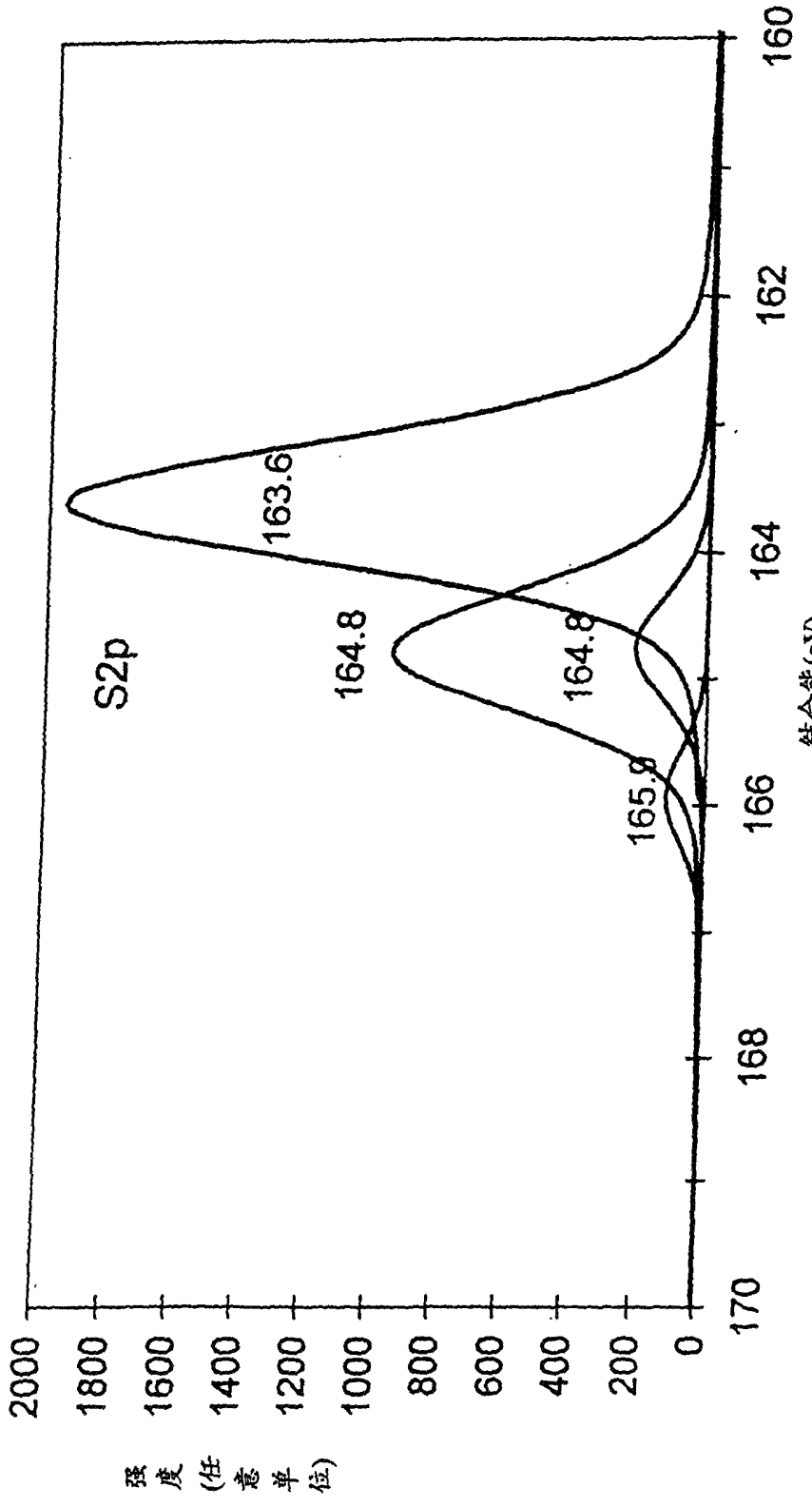
S2p
163.6
164.8
164.8
165.8
强度(任意单位)
结合能(eV)
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
160
162
164
166
168
170

图 1

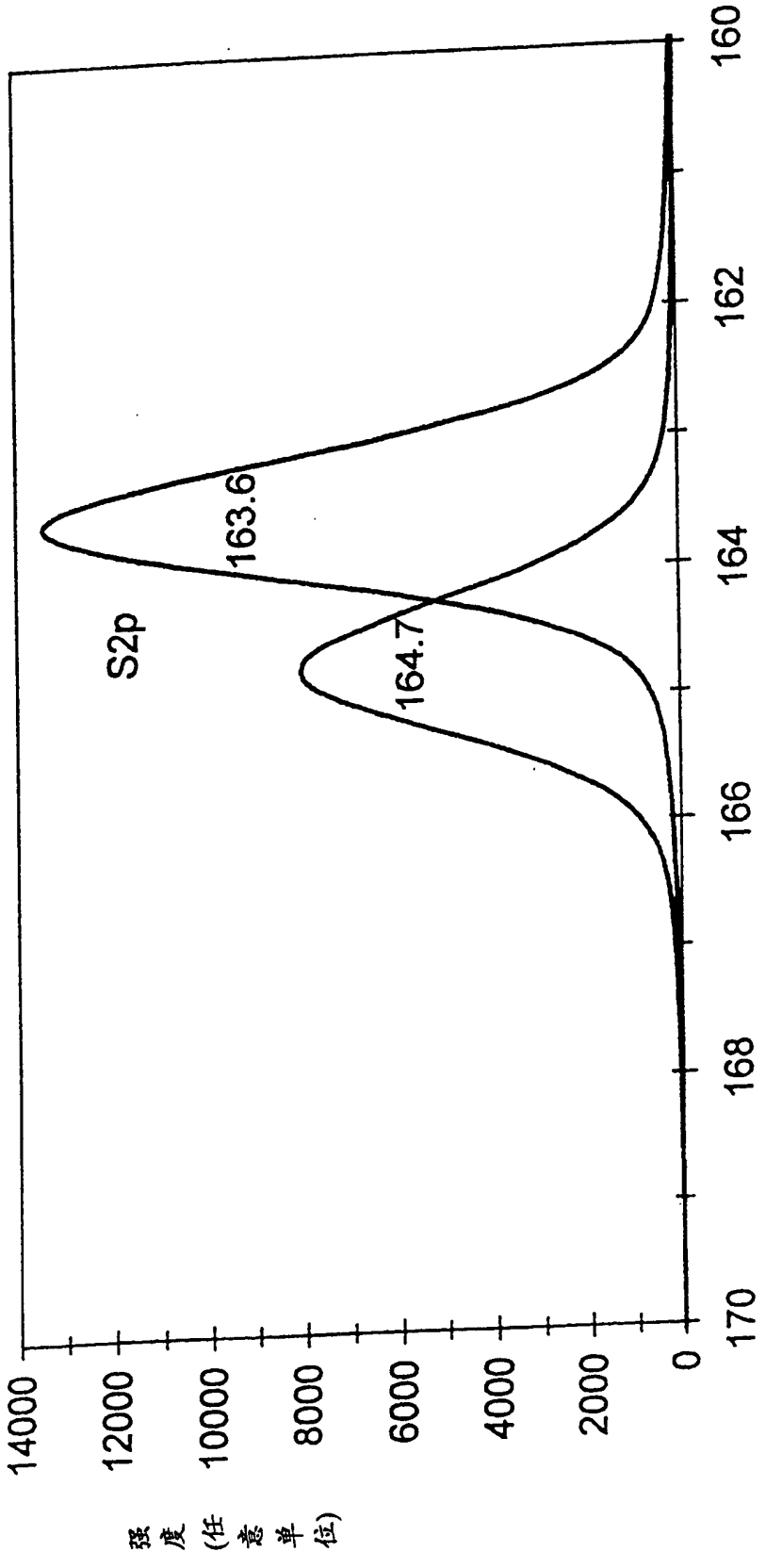
S2p
163.6
164.7
强度(任意单位)
结合能(eV)
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
160
162
164
166
168
170

图 2