

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6379174号
(P6379174)

(45) 発行日 平成30年8月22日 (2018. 8. 22)

(24) 登録日 平成30年8月3日 (2018. 8. 3)

(51) Int. Cl.	F I	
B O 1 J 20/30 (2006. 01)	B O 1 J 20/30	Z A B
B O 1 J 20/22 (2006. 01)	B O 1 J 20/22	A
B O 1 D 53/64 (2006. 01)	B O 1 J 20/22	B
B O 1 D 53/83 (2006. 01)	B O 1 D 53/64	
B O 1 D 53/78 (2006. 01)	B O 1 D 53/64	1 0 0
請求項の数 12 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-502900 (P2016-502900)	(73) 特許権者	594066006
(86) (22) 出願日	平成26年3月14日 (2014. 3. 14)		アルベマール・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2016-513586 (P2016-513586A)		アメリカ合衆国ルイジアナ州70801バ
(43) 公表日	平成28年5月16日 (2016. 5. 16)		トンルージュ・フロリダストリート451
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/028795	(74) 代理人	110000741
(87) 国際公開番号	W02014/144401		特許業務法人小田島特許事務所
(87) 国際公開日	平成26年9月18日 (2014. 9. 18)	(72) 発明者	ジヨウ, チュンホウイ
審査請求日	平成29年2月15日 (2017. 2. 15)		アメリカ合衆国ルイジアナ州70809バ
(31) 優先権主張番号	61/794, 650		トンルージュ・スパイグラスヒルドライブ
(32) 優先日	平成25年3月15日 (2013. 3. 15)		19129
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ゴリシ, セイド・ビー
			アメリカ合衆国ノースカロライナ州282
			78シャーロット・ドーフアスキードライ
			ブ10207
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 排煙の吸着剤、その製造方法、および気体流からの水銀の除去におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

臭素種の水浸出に対する臭素化炭素質吸着剤の耐性を増強する方法であって、該方法は、炭素質基材を少なくとも1つのオレフィン系の2重結合を含む液体または気体の状態の少なくとも1つの有機化合物に接触させることを含み、臭素含有化合物を使用する前記炭素質基材の臭素化が、前記有機化合物との前記接触の前、その間、および／またはその後に行われ、少なくとも1つのオレフィン系の2重結合を含む前記有機化合物の量が前記臭素化炭素質吸着剤の合計重量に対して0.5wt%～20wt%の範囲であり、前記臭素化炭素質吸着剤は前記炭素質基材と臭素含有化合物との接触後に臭素化炭素質吸着剤の重量に対して0.1wt%～20wt%の範囲の含有量の臭素を有している、方法。

10

【請求項 2】

前記臭素化が、気体状の元素状臭素を用いて行なわれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記臭素化が、前記有機化合物を使用する処理の前のみに、前記有機化合物を使用する処理の間のみに、または前記有機化合物を使用する処理の後のみに、行われる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記有機化合物が液体の状態である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記炭素質基材が粉末活性炭である、請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 6】

水銀および／または水銀含有化合物を気体流から除去する、および／または1つ以上の他の重金属または他の汚染物質を気体流および／またはスクラバーから除去するための方法であって、

a-i) 臭素化炭素質吸着剤を、水銀および／または1つ以上の他の重金属もしくは他の汚染物質を含有する気体流内に注入し、それによって、前記臭素化炭素質吸着剤を、水銀および／または水銀含有化合物、および／または1つ以上の他の重金属、もしくは他の汚染物質を、前記気体流から吸着するのに十分な量で、前記気体流の少なくとも一部に広く分散させる段階、および

a-ii) そのように処理された前記気体流から前記臭素化炭素質吸着剤を収集し、除去する段階、または、

b) 臭素化炭素質吸着剤を、半乾燥スクラバーまたは高含水スクラバーであるスクラバーデバイスの上流側の気体流に注入する段階、もしくは、

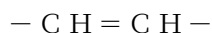
c) 臭素化炭素質吸着剤を、湿式スクラバーの上流側の気体流内に、または湿式スクラバーの液体内に直接に、注入する段階、を含み、

前記臭素化炭素質吸着剤が、炭素質基材を少なくとも1つのオレフィン系の2重結合を含む少なくとも1つの有機化合物に接触させることによって形成され、臭素含有化合物を使用する炭素質基材の臭素化が、前記有機化合物を使用する処理の前、その間、および／またはその後に行われ、少なくとも1つのオレフィン系の2重結合を含む前記有機化合物の量が前記臭素化炭素質吸着剤の合計重量に対して0.5 wt % ~ 20 wt %の範囲であり、前記臭素化炭素質吸着剤は前記炭素質基材と臭素含有化合物との接触後に臭素化炭素質吸着剤の重量に対して0.1 wt % ~ 20 wt %の範囲の含有量の臭素を有している、方法。

【請求項 7】

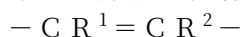
少なくとも1つのオレフィン系の2重結合を含む前記有機化合物が、

1) 次の式で表される部分からなる単一のオレフィン系の2重結合を含む脂肪族または脂環式の部分を含有する有機脂肪族または脂環式化合物、



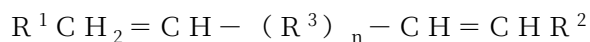
もしくは、2つ以上のそのような化合物の混合物、または、

2) 次の式で表される部分からなる単一のオレフィン系の2重結合を含む脂肪族または脂環式の部分を含有する有機脂肪族または脂環式化合物、



R^1 は、 $C_1 \sim 3$ のアルキル基であり、 R^2 は、個別に $C_1 \sim 3$ のアルキル基、または水素原子、または2つ以上のそのような化合物の混合物、または、

3) 2重結合の共役または非共役対を含み、次の式で表される非環式の脂肪族有機化合物、



R^1 は、水素原子、または1~4個の範囲内の炭素原子を有するアルキル基、 R^2 は、個別に水素原子、または2~4個の範囲内の炭素原子を有するアルキル基、および R^3 は、1~4個の範囲内の炭素原子を含むアルキレン基であり、 n は0または1のいずれかである、もしくは2つ以上のそのような化合物の混合物、または、

4) 1, 3-シクロペンタジエン、シクロペンタジエン2量体、1, 3-シクロヘキサジエンまたは1, 4-シクロヘキサジエンもしくは2つ以上のそのような化合物の混合物、または、

5) 芳香族環系に直接に結合した1つまたは2つのビニル置換基を含有する有機化合物、もしくは2つ以上のそのような化合物の混合物、である、請求項1~6のいずれかに記載の方法。

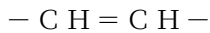
【請求項 8】

芳香族環系に直接に結合した1つまたは2つのビニル置換基を含む5)の前記有機化合物の前記芳香族環系が、置換もしくは無置換のベンゼン環である、請求項7に記載の方法

。

【請求項 9】

少なくとも 1 つのオレフィン系の 2 重結合を含む前記有機化合物が、次の式で表される部分からなる単一のオレフィン系の 2 重結合を含む脂肪族または脂環式の部分を含有する有機脂肪族または脂環式化合物、



もしくは 2 つ以上のそのような化合物の混合物である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

少なくとも 1 つのオレフィン系の 2 重結合を含む前記有機化合物が、シクロヘキセンである、請求項 9 に記載の方法。

10

【請求項 11】

少なくとも 1 つのオレフィン系の 2 重結合を含む有機化合物が、臭素化炭素質吸着剤の合計重量に対して $1 \text{ wt} \% \sim 15 \text{ wt} \%$ の範囲の量である、および／または吸着剤が、臭素含有化合物との接触後に臭素化炭素質吸着剤の重量に対して $0.5 \sim 15 \text{ wt} \%$ の範囲内の含有量の臭素を有する、請求項 1-10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

段階 b) および／または c) において注入が $8 \times 10^{-6} \sim 240 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ の割合で行なわれる、請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、特に半乾燥 (CDS)、高含水 (SDA)、および完全湿状態 SO_2 スクラバーにおける水銀の吸着剤として使用されるときに、優れた性能特性を有する吸着剤と、ならびにそのような性能強化された吸着剤の製造の方法と、気体流および水溶液または流れから水銀および場合によっては 1 つ以上の他の重金属の除去におけるそのような斬新な吸着剤の使用と、に関する

【背景技術】

【0002】

気相臭素化粉末活性炭 (例えば、Albemarle Corporation によって製造された B-PAC) は、水銀を含有する気体流において水銀の放出制御に適する有効な吸着剤である。水銀用の臭素化粉末活性炭の吸着剤の合成および使用法についての様々な引用の中でもとりわけ、Nelson, Jr の米国特許第 6,953,494 号である。

30

【0003】

市販の臭素化炭素質吸着剤内の臭素の約 70%～約 100% が、水浸出性 (WL) である。この浸出性の臭素は、吸着剤がシステムに再循環されるので、循環アブソーバースクラバー (CDS) のような半湿状態 SO_2 スクラバー、スプレードライヤーアブソーバース (SDA) のような高含水スクラバー、および完全湿状態 SO_2 スクラバーにおける臭素化炭素質吸着剤の性能に負の影響を与える。また、溶解した臭素種は、これらの SO_2 スクラバーから排出される廃水に負の影響を与える可能性がある。

40

【0004】

水または水性懸濁液もしくは水溶液に曝された後に、吸着剤中に残存する臭素化炭素質吸着剤の非水浸出性 (NWL) の成分および／または種の量を効果的に増加させる方法、すなわち、取り扱いおよび／または使用中に水または水性系に曝されることにより、またはその後に、吸着剤から除去される元々吸着剤に存在する臭素含有成分および／または種の量を減少させる方法、が見い出せれば、非常に有利である。この目的を達成できれば、半乾燥 CDS、高含水 SDA、および完全湿状態 SO_2 スクラバーにおいて、このような吸着剤の有用性が向上する。さらに、このような吸着剤は、微粒子制御装置のような湿式静電集塵装置 (WESP) が装備されているプラントで使用可能である。

【0005】

50

本発明は、上記の目的を有効かつ経済的に効率的な方法で問題なく達成していると考えられる。

発明の簡単な非制限的概要

【0006】

本発明は、その実施態様の1つにおいて、臭素化炭素質吸着剤の表面にある非水浸出性(NWL)の臭素の種の割合を増加させる方法を提供する。本実施形態によれば、臭素化(好ましくは、気相臭素化)の前に、その間に、および/またはその次に、分子内に少なくとも1つのオレフィン系の2重結合を含む十分な量の有機化合物を使用して炭素質基材を処理し(接触させ)、臭素の種の水浸出に対する吸着剤の耐性を増強させる。炭素質基材の臭素化を行うとき、これらの材料間の接触時間は、臭素化の所望のレベルを達成するように十分に長くなければならない。これは、今度は吸着剤の臭素含有物の水浸出に起因する吸着剤の有効性の損失を防止するのに役立つ。

10

【0007】

上記の操作の方法では、吸着剤自体が、オレフィン系処理剤を使用する処理の前に、その間に、および/またはその後、臭素化されても、オレフィン系処理剤は、炭素質吸着剤に取り込まれ、かつ何らかの形で強く結合する、または接合するようになる。驚くべきことに、臭素化の前、その間、および/またはその後のこのような処理は、臭素化炭素質吸着剤の表面に、水耐性(水による抽出に対する耐性)を有する臭素の種の量を増加させる。この有利な結果が達成される実際のメカニズムは、現在のところ不明である。明らかであることは、アニオン性臭化物(Br^-)および物理的に吸着された Br_2 種は、水浸出性であるが、共有結合、化学的吸着、および/または他の機構を含むことができる他の形態は、水によって浸出されないことと、本発明によるオレフィン系処理剤を使用する処理は、水浸出に起因する臭素および/または臭素含有成分および/もしくは種の損失に対する臭素化炭素質吸着剤の大きな耐性をもたらすこと、である。

20

【0008】

以下により詳細に示されるように、本発明は、水浸出性の臭素種の量が70%から10%未満に減少した臭素化炭素質吸着剤の形成を可能にした。さらに、そのように処理されたNWL臭素化粉末活性炭吸着剤の水銀捕捉性能は、そのような処理が施されていない臭素化粉末活性炭吸着剤(すなわち、市販のB-PAC)と同様である。したがって、これまでに行った実験研究では、オレフィン処理剤を使用する処理自体は、臭素化から得られる水銀隔離効果に有意な悪影響を与えることがなかった。特許請求の範囲を含めて本明細書で使用されるように、「隔離、隔離する、および隔離された」の用語および「捕捉」の用語も、除去を意味する、または指す。

30

【0009】

したがって、本発明の別の実施形態では、取り扱いまたは使用中に、水、水溶液、および/または水懸濁液に曝されたときの水浸出に対する耐性が増強した臭素化炭素質吸着剤成分を提供し、この吸着剤は、臭素化(好ましくは、気相臭素化)の前、その間、および/またはその後、オレフィン系処理剤と接触させる。このような接触は、十分な量のオレフィン系処理剤を使用して行われ、臭素の種の水浸出に対する臭素化吸着剤の耐性を増強させる。臭素化は、好ましくは気相臭素化である。

40

【0010】

さらに本発明の別の実施形態は、水銀および/または水銀含有化合物および/もしくは種を水銀含有気体流から除去するための、および/または1つ以上の他の重金属または他の汚染物質を気体流から除去するための、方法であり、この方法は、

- 炭素質基材を有効な量の気体または液体状の臭素含有化合物で処理し、水銀および/または水銀含有化合物および/もしくは種を吸着する炭素質基材の能力を増強することと、臭素含有化合物を使用する処理(臭素化処理)の前、その間、および/またはその後で、炭素質基材を十分な量の少なくとも1つのオレフィン系処理剤で処理し、水による臭素および/または臭素含有成分および/もしくは種の水浸出に対する吸着剤の耐性を増強することと、によって作製される臭素化炭素質吸着剤を提供することと、

50

・ 気体または液体状の臭素含有化合物および少なくとも1つのオレフィン系処理剤で処理された吸着剤を、水銀および／または1つ以上の他の重金属もしくは他の汚染物質を含有する気体流内に注入し、それによって、吸着剤の量を十分な量で気体流の少なくとも一部に広く分散させ、水銀および／または水銀含有化合物および／もしくは種、および／または1つ以上の他の重金属、もしくは他の汚染物質を、そのように処理された気体流から吸着することと、

・ そのように処理された気体流から吸着剤を収集し、除去することと、からなるステップを含む。

【0011】

本発明のさらなる実施形態は、臭素の種の水浸出に対して増強された耐性を有する臭素化炭素質吸着剤を製造する方法であり、この方法は、炭素質基材を気体または液体状の臭素含有化合物と十分な時間にわたって接触させ、水銀および／または水銀含有化合物および／もしくは種を吸着する炭素質基材の能力を増強させることと、その炭素質基材を十分な量のオレフィン系処理剤と接触させ、水浸出に起因する臭素の種の損失に対する臭素化吸着剤の耐性を増強させることと、を含む。

【0012】

本発明の別の実施形態は、臭素の種の水浸出に対する耐性が増強した臭素化吸着剤を製造する方法である。この方法は、臭素化炭素質吸着剤を少なくとも1つのオレフィン系処理剤と接触させることを含む。

【0013】

本発明の臭素含有化合物またはオレフィン系処理剤が炭素質基材と接触するように供給されて、本発明の臭素化炭素質吸着剤が形成される全ての状況において、供給される臭素含有化合物および／またはオレフィン系処理剤の合計量は、それらの運用の目的となる働きを提供する適切な目標量を達成するのに十分であるべきである。すなわち、供給される臭素含有化合物の目標の合計量は、得られる臭素化かつオレフィン処理された炭素質基材の水銀除去効果を向上させるために少なくとも十分であるべきである。同様に、供給されるオレフィン系処理剤の合計量は、臭素の種の水浸出に対する臭素化およびオレフィン処理された炭素質基材の耐性を向上させるために少なくとも十分であるべきである。したがって、臭素含有化合物およびオレフィン系処理剤のそれぞれの供給の割合は、それぞれの供給の時間が、適切な期間内で、それぞれの物質の適切な目標量を提供できる十分な期間であるように、制御されるべきである。したがって、供給の割合が高くなるほど、供給の時間が短くなり、逆に供給の割合が低くなると、供給の時間が長くなる。

【0014】

本発明の上記および他の実施形態および特徴は、以下の説明、添付の特許請求の範囲、および図面の図からさらにまた明らかになる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、水浸出性臭素の程度を示す棒グラフであり、任意であるが、実験では、4つの異なる臭素化粉末活性炭組成物（Albemarle Corporationで気相臭素化によって製造された）、および4つ異なる臭化物塩含浸粉末活性炭組成物、そのうちの1つが別の製造業者から入手可能な製品であり、そのうちの3つが塩含浸方法によって実験室で作製された。これらの結果は、本発明に関する従来技術の状態を示す。

【図2】図2は、微粒子を捕捉する布フィルタを備えたSDA内の臭素化粉末活性炭組成物のいくつかのタイプの水銀制御特性を比較するフルスケールの水銀制御試験の結果を示すグラフである。これらの試験では、1つの臭素化粉末活性炭組成物、B-PAC（Albemarle Corporationで気相臭素化によって製造された）、および2つの異なる臭化物塩含浸粉末活性炭組成物、両方が市販されている、Brsalt PAC BおよびBrsalt PAC C、を評価した。より良好な水銀削減の結果は、B-PACを使用して得られ、そのリサイクルおよび再使用を通じてB-PAC吸着剤内の臭素の一部が保持されることに起因する。これらの結果は、また本発明に関する従来技術

の状態を示す。

【図3】図3は、6つの異なる臭素化粉末活性炭組成物のうちの水浸出性臭素の種および非水浸出性臭素の種を示す棒グラフである。この棒グラフでは、実施例1、2、3、および4は、市販のPACを気体状の臭素およびオレフィン系処理剤（シクロヘキセン）の両方を使用して処理することを含む本発明による組成物であり、比較実施例1および2は、気体状の臭素および塩相の臭化物（NaBr）を使用して臭素化する一方、オレフィン系処理剤で処理されなかったため、本発明によらない組成物である。図3のデータはまた、表1に表示される。

【図4】図4は、水抽出前後の実施例1、2、3、および4の水銀吸着の程度を比較する棒グラフである。図4はまた、水抽出が低下した前後の比較実施例1および2の水銀吸着の程度を示す。比較実施例2の吸着剤の水銀除去性は、臭素が表面にほとんど残っていないので、ほぼ普通のPACのレベルまで低下した。比較実施例1は、おそらく水抽出後にその臭素の約30%を保持していたので、普通のPACよりも高い水銀吸着性を有していた。さらに、この棒グラフでは、実施例1、2、3、および4は、本発明に従って得られた結果を示す。比較実施例1および2は、本発明によらない臭素化粉末活性炭組成物を使用して得られた結果である。図3と図4との間の違いは、図4は、水抽出の前および水抽出の後（水抽出後のサンプルは、図3と同じサンプルである）のサンプルから取得された水銀吸着の結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

便宜上、「分子内に1つ以上のオレフィン系の2重結合を含む有機化合物」の用語は、多くの場合、本明細書では、「オレフィン系処理剤」として呼ばれ、この用語が「本発明によって」さらに変更されたか否かにかかわらない。さらに、「オレフィン系処理剤」の用語は、そのような変更の有無にかかわらず、分子内に1つ以上のオレフィン系の2重結合を含む単一の有機化合物のみを呼ぶ場合と、さらに分子内に1つ以上のオレフィン系の2重結合を含む有機化合物の混合物（複数）を呼ぶ場合と、を指す。

【0017】

本明細書を通して使用される「臭素化吸着剤」および「臭素化吸着剤（複数）」の用語は、特に明記しない限り、本発明の臭素化炭素質吸着剤を指す。

炭素質基材の組成物

【0018】

炭素質基材は、炭素系吸着剤である。本発明は、異なる原料から生成される炭素系吸着剤組成物の全てではないがそのほとんどに、有効性のいくつかの差が予想されるが、適用可能であると考えられる。したがって、所与の炭素質基材の有効性がまだ確立されていない所与の状況では、このような基材の適合性は、以下または従来技術の他の記述で言及される技術を使用し、そのような組成物の水の抽出性のいくつかの研究室実験を行う単純な便法によって、決定することができる。

【0019】

好適な炭素質基材は、活性炭、活性木炭、活性コークス、カーボンブラック、チャー、燃焼プロセスからの未燃焼または部分燃焼したカーボン等を含む。炭素質基材の混合物を用いることもできる。好ましい炭素質基材は、活性炭であり、さらに好ましくは、粉末活性炭（PAC）である。粉末活性炭は、ヤシ殻、木材、褐炭、亜炭、無煙炭、亜瀝青炭、および／または瀝青炭から製造されることが好ましい場合がある。PACのためのさらに他のソースが、有用であることもあり得る。

【0020】

好適な粉末活性炭基材の例は、以下のとおりである。

PACタイプ1（PAC1）—様々なタイプの木材から生成されたPAC。

PACタイプ2（PAC2）—瀝青炭から生成されたPAC。

PACタイプ3（PAC3）—様々なタイプのヤシ殻から生成されたPAC。

PACタイプ4（PAC4）—様々な無煙炭から生成されたPAC。

PACタイプ5 (PAC5) - 亜炭と、石炭と泥炭との間のいずれかに位置する特性を有する柔らかい茶色の燃料と、から生成されたPAC。

上記のタイプのPACは、図および／または実施例に報告された試験で用いた。

【0021】

上述のように、PACは、(i) 臭素を使用する臭素化、特に気相臭素化による、および(ii) オレフィン系処理剤を使用する処理、臭素化は、オレフィン系処理剤の使用の前、その間、および／またはその後に行われる、の組合せの使用により、本発明によって強化することができる。また上述のように、炭素質基材から炭素質基材への強化の程度は、おそらく異なる炭素質基材の構成、特性、および特徴の違いによって異なることもある。

10

本発明のオレフィン系処理剤

【0022】

活性炭がオレフィンのような有機材料を吸着できることは、これまでに報告されている。しかしながら、これまでに明らかであるように、臭素化PACをオレフィン系処理剤で処理する、臭素化は、本発明によるオレフィン系処理剤を使用する処理の前、その間、および／またはその後に行われる、ことによって水抽出性に対する耐性が向上する可能性を予想、または予測させることに繋がる一切の情報を誰も提示していなかった。

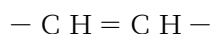
【0023】

オレフィン系処理剤は、少なくとも1つのオレフィン系の2重結合を含む少なくとも1つの有機化合物である。概して、本発明の実施での使用が推奨されるオレフィン系処理剤の5つの基本的なタイプがある。これらは以下の通りである。

20

タイプ1)

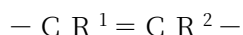
次の式で表される部分からなる単一のオレフィン系の2重結合を含む脂肪族または脂環式の部分を含有する有機脂肪族または脂環式化合物、



もしくは2つ以上のそのような化合物の混合物。

タイプ2)

次の式で表される部分からなる単一のオレフィン系の2重結合を含む脂肪族または脂環式の部分を含有する有機脂肪族または脂環式化合物、

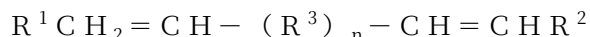


30

R^1 は、 $C_1 \sim 3$ のアルキル基であり、 R^2 は、個別に $C_1 \sim 3$ のアルキル基、または水素原子、または2つ以上のそのような化合物の混合物。

タイプ3)

2重結合の共役または非共役対を含み、次の式で表される非環式の脂肪族有機化合物、



R^1 は、水素原子または1～約4個の範囲内の炭素原子を有するアルキル基、 R^2 は、個別に水素原子、または2～約4個の範囲内の炭素原子を有するアルキル基、および R^3 は、1～約4個の範囲内の炭素原子を含むアルキレン基であり、 n は、0または1のいずれかである、または2つ以上のそのような化合物の混合物。

タイプ4)

40

含まれないと飽和脂肪族5員環となるその中の2重結合の共役対、または含まれないと飽和脂肪族6～10員環系となるその中の2重結合の共役または非共役対、を含む脂環式有機化合物。

タイプ5)

好ましくは置換または無置換ベンゼン環である芳香族環系に直接に結合した1つまたは2つのビニル置換基を含む有機化合物。

【0024】

上記のタイプ1)の有機化合物の非限定的な例示的な例は、1-ペンテン等の直鎖脂肪族モノ不飽和化合物、2-ペンテン、1-ペンテンと2-ペンテンとの混合物、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、および3-ヘキセン

50

のうちの任意の2つまたは全ての3つの混合物、1-ヘプテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、および3-ヘプテンのうちの任意の2つまたは全ての3つの混合物、1-オクテンのような1つ以上の液体オクテン異性体、1-ノネンのような1つ以上の液体ノネン異性体、1-デセンのような1つ以上の液体デセン異性体、およびペンテンおよびヘキセン異性体の混合物、ヘキセンおよびオクテン異性体の混合物などのような前述の直鎖脂肪族化合物のうちの任意の2つ以上の混合物、を含む。上記のタイプ1)の有機化合物の非限定的な例示的な例は、3-3-ジメチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキサン、5-メチル-1-ヘキサン、5-メチル-2-ヘキサンを非限定的例示として含む遠隔分岐開鎖脂肪族化合物、および前述の遠隔分岐開鎖モノ不飽和脂肪族化合物をさらに含む。モノ不飽和化合物の別のグループは、環状モノオレフィンであり、その非限定的な例示は、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、およびシクロペンテン、シクロヘキセン、およびシクロヘプテンのうちの任意の2つまたは全ての3つの混合物を含む。さらに、所望であれば、上記のタイプ1)の有機化合物の式を満たす1つ以上の環状モノオレフィンを有する1つ以上の開鎖モノオレフィンからなる混合物を使用することができる。

10

【0025】

タイプ2)の化合物は、2重結合の炭素原子の1つを除いて、 $C_1 \sim 3$ のアルキル基で置換される。そのようなタイプ2)の化合物のいくつかの非限定的な例示的な例は、2-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ペンテン、2, 3-ジメチル-1-ペンテン、2, 4-ジメチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、2, 3-ジメチル-2-ペンテン、3, 4-ジメチル-2-ペンテン、を含む。

20

【0026】

上記のタイプ3)のジエン含有有機化合物の非限定的な例示的な例は、1, 3-ペンタジエン(代表的な共役ジエンの液体)、および1, 4-ペンタジエン(代表的な非共役ジエンの液体)を含む。

【0027】

上記のタイプ4)の、含まれないと飽和脂肪族5員環となるその中の2重結合の共役対、または含まれないと飽和脂肪族6~10員環系となるその中の2重結合の共役または非共役対、を含むジエン含有脂環式有機化合物の非限定的な例示的な例は、1, 3-シクロペンタジエン、シクロペンタジエン2量体、1, 3-シクロヘキサジエン、および1, 4-シクロヘキサジエンを含む。

30

【0028】

上記のタイプ5)の有機化合物の非限定的な例示的な例は、スチレン、少なくとも1つの $C_1 \sim 4$ のモノアルキル環置換スチレン、ジビニルベンゼン、またはジビニルベンゼンおよびエチルビニルベンゼン異性体の混合物、を含む。

【0029】

1つのそのような混合物は、Sigma-Aldrichから入手可能であり、ジビニルベンゼン異性体(CAS(登録商標)No. 1321-74-0)と残りの主として3-および4-エチルビニルベンゼンの55%の混合物からなる。タイプ1)~タイプ5)の1つ以上の化合物は、本発明によるそれらの性能に干渉しない官能性置換基を含むことができる。エーテル官能性(-O-)は、典型的な例示となる。コストおよび可用性を考慮すると、タイプ1)~タイプ5)の炭化水素化合物が通常好ましい。

40

【0030】

オレフィン系処理剤は、液体状態または気体状態で使用することができるが、液体形態が好ましい。臭素化炭素質吸着剤の合計重量に対するオレフィン系処理剤の量は、通常、臭素化炭素質吸着剤の合計重量に対して約0.5wt%~約20wt%の範囲内、より好ましくは約1wt%~約15wt%の範囲内、さらに好ましくは約1.5wt%~約10wt%の範囲内、さらに好ましくは約2.5wt%~約7.5wt%の範囲内、である。通常、オレフィン系処理剤のすべては、臭素化炭素質吸着剤に取り込まれる。

【0031】

50

また、「液体状」および「気体状」とは、化合物が実際のサービス条件下に曝されている温度で、化合物が液体状態および／または気体状態にあることを意味する。したがって、化合物は、実際のサービスまたは使用条件中に受ける温度の下で液体状態および／または気体であることを条件として、室温では固体であってもよい。選択された反応条件に影響を与え得る1つの要因は、オレフィン系処理剤の引火点である。

臭素源

【0032】

臭素含有化合物は、元素状臭素 (Br_2) および／または臭化水素 (HBr) であり、それらは、通常、気体の状態または液体の状態で使用される。元素状臭素および／または臭化水素は、通常および好ましくは、気体の状態で使用される。元素状臭素は、好適な臭素含有化合物である。典型的には、元素状臭素は、特に気体の状態を使用する場合、本発明の様々な実施形態を実施する際の使用に適する臭素の好ましい供給源である。米国特許第6,953,494号に記載されているように、気体状の臭化水素を使用することができる。同様に、気体状の臭素と気体状の臭化水素との混合物を使用することができる。

臭素化反応条件

【0033】

炭素質基材の処理は、好ましくは、吸着剤が、臭素含有化合物と接触した（臭素化）後、臭素化炭素質吸着剤の重量に対して約0.1～約20wt%の範囲内の含有量の臭素有するように行われる。好ましくは、臭素化吸着剤は、臭素化吸着剤の重量に対して約0.5wt%～約15wt%の臭素、より好ましくは約2wt%～約12wt%の臭素有する。所望であれば、20wt%を超える臭素の量を炭素質基材に組み込むことができる。しかしながら、吸着剤中の臭素の量が増加するにつれて、ある状況下で臭素の一部が吸着剤から放出される可能性がより大きくなる。臭素含有化合物からの臭素のすべては、通常、臭素化吸着剤に取り込まれる。好適な臭素化炭素質吸着剤は、臭素化粉末活性炭であり、特に約2wt%～約12wt%の臭素有するものであり、このような吸着剤は、Albemarle CorporationからB-PAC、C-PAC、およびH-PACとして市販されている。

【0034】

臭素化は、典型的には、バッチおよびインフライト方法の両方によって高温で行なわれる気相臭素化である。気体の状態の元素状臭素を利用するために、臭素を加熱し、約60℃以上に維持しなければならない。約60℃～約140℃までの範囲内の温度は、通常、気体状の元素状臭素を使用する水銀用粉末活性炭吸着剤の気相臭素化で使用される。臭素は、気体の状態にあると、粉末活性炭吸着剤とより均一に接触し、さらに水銀含有気体状流れの中で使用すると、その中に通常存在する水銀不純物と容易に相互作用するので、気体状の臭素を使用する処理は、有利である。液体状の臭素を臭素含有気体に変換する好ましい方法は、加熱したランスを使用することである。液体状の臭素は、一方の端部でそのような加熱されたランスシステム内に計量し、他方の端部で基材材料に気体として分配することができる。これに関連し、米国特許第6,953,494号で、気相臭素化の詳細な説明を参照されたい。

NWL吸着剤を形成するための供給のモード

【0035】

上述のように、本発明は、液体または気体の状態の臭素含有化合物と、本発明のオレフィン系処理剤と、を別々に供給することを含む。したがって、別々の供給の最小数は2つであり、したがって一方の供給が臭素含有化合物の十分な量を提供し、他方の供給が本発明のオレフィン系処理剤の十分な量を提供する。しかしながら、臭素含有化合物と本発明のオレフィン系処理剤との所望の合計量は、これらの材料のいずれかまたは両方の複数の供給を介して達成することができる。したがって、本発明は、本発明の利点、すなわち臭素化に起因する水銀用吸着剤の改善された水銀除去効果と、本発明のオレフィン系処理剤を使用する処置に起因する臭素の種の水浸出に対する増強された耐性と、を提供するのに十分である供給材料からなる完成生成物または最終生成物の量をそれぞれの供給が提供す

ることを条件として、それぞれの供給の一切の特定の数に限定されない。

【0036】

炭素質基材の臭素化は、オレフィン系処理剤を使用する処理の前、その間、および／またはその後遂行することができる。好ましくは、臭素化は、オレフィン系処理剤を使用する処理の前またはその後に行われ、より好ましくは、臭素化は、オレフィン系処理剤を使用する処理の後に行われる。

【0037】

本発明の実施および利点をさらに理解するために、気相臭素化の前および／または後のオレフィン系処理剤を使用する粉末活性炭（PAC）の処理を含む以下の実施例を提示する。これらの実施例は、本明細書に開示されている主題のみに本発明を限定することを意図するものではない。

実施例 1～4

【0038】

PAC3の吸着剤とB-PAC3の吸着剤は、Albemarle Corporationによって生成された2つの市販の製品であり、これらの実験で使用した。PAC3の吸着剤は、非臭素化粉末活性炭からなり、B-PAC3の吸着剤は、Albemarle Corporationによって、臭素を使用する気相臭素化により製造された臭素化粉末活性炭からなる。両方の製品のサンプルを別々に2時間にわたって130℃のオーブンの中で予備乾燥した。

【0039】

本発明のオレフィン系処理剤、シクロヘキセンを2つの3mLのバイアルに移し、その後、各々を予備乾燥したPAC3の吸着剤またはB-PAC3の吸着剤の試料を収容したガラスボトルの底部中央に個別に配置した。次に試料の瓶にしっかり蓋をし、80℃に維持したオーブンに入れた。全ての液体状のシクロヘキセンが気化し、次に試料を室温まで冷却した後、試料の瓶を攪拌した。実施例1および2は、シクロヘキセンを使用して処理し、次に気相臭素を使用して臭素化したPAC3からなる。実施例3および4は、前に臭素を使用する気相臭素化を施し、次に目標量のシクロヘキセンを使用して瓶の中で個別に処理したPAC3の吸着剤のサンプルからなる。気相臭素化は、米国特許第6,953,494号に開示されている手順に従った。オレフィン系処理剤としてシクロヘキセンを使用する個々の処理温度。これらの4つの試料についてのシクロヘキセンの目標値は、完成した吸着剤上のシクロヘキセンの3または6wt%であった。実施例1、2、3、および4の合計の実際の臭素含有量は、それぞれ吸着剤の5.32、5.85、6.62、および6.86wt%であった。シクロヘキセン処理された試料は、標準的な溶媒抽出法に続いて水で抽出した。

【0040】

シクロヘキセン処理されたB-PAC3の非水浸出性（NWL）臭素の種が大幅に増加した。これらの実験の結果を表1に見ることができ、図3の棒グラフに示されている。図4に示すように、シクロヘキセン処理したB-PAC3の水銀隔離性能は、市販のB-PAC3（図4）のものに匹敵した。したがって、シクロヘキセンのオレフィン系処理剤を使用する処理は、シクロヘキセン処理されたB-PAC3の性能に有意な悪影響を与えなかった。水抽出した後、これらの試料の水銀吸着効率はわずかに低かった。これは、シクロヘキセン処理された試料による水銀吸着の動力学が、やや緩やかであったことに留意されたい。本発明による処理は、CDSまたはSDAを含む気体スクラビング操作、および完全湿状態のSO₂スクラバーを用いるシステム、に有用であり、望ましいことが結論付けられた。一方、このような処理は、インフライトおよびワンパスシステムのような短い反応時間条件を伴うスクラビング操作により限定的に使用されることを見出し得る。

【表 1】

表 1

実施例	吸着剤の成分	吸着剤の 臭素含有 量	吸着剤の 炭化水素 含有量	合計臭素含量に対して	
				水浸出性臭素	非水浸出性 臭素
1	PAC3+シクロヘキ セン+Br ₂	5.32 wt%	6wt%	6wt%	94wt%
2	PAC3+シクロヘキ セン+Br ₂	5.85 wt%	3wt%	17wt%	83wt%
3	B-PAC3+シクロ ヘキセン	6.62 wt%	6wt%	25wt%	75wt%
4	B-PAC3+シクロ ヘキセン	6.86 wt%	3wt%	28wt%	72wt%
比較					
1	B-PAC3	7.30 wt%	0	73wt%	27wt%
2	NaBr-PAC5	3.95 wt%	0	98wt%	2wt%

10

NWL臭素化炭素質吸着剤の応用

【0041】

半乾燥のSO₂スクラバー(CDS)、または高含水スクラバー(SDA)において、本発明のこれらの臭素化吸着剤をスクラバーデバイスの上流の気体流に注入し、臭素化吸着剤の少なくとも一部をシステム内で何度も循環させる。気体流に注入するとき、臭素化吸着剤は、典型的には、約0.5～約151b/MMacf(8x10⁻⁶～240x10⁻⁶kg/m³)の割合で注入される。好適な注入割合は、約1～約101b/MMacf(16x10⁻⁶から160x10⁻⁶kg/m³)であり、より好ましくは、約2～約51b/MMacf(32x10⁻⁶から80x10⁻⁶kg/m³)の注入割合であるが、好ましい注入割合は、水銀種と吸着剤との反応速度、吸着剤の水銀容量、関連する水銀放出限界、および特定のシステム構成に応じて変化する。

20

【0042】

臭素化吸着剤は、水と周期的な短期(CDSの場合のように)および長期(SDAの場合のように)で接触することになる。それらの臭素含有物が浸出性ではないので、これらの吸着剤は、それらの用途全体でそれらの高い水銀捕捉機能を維持する(臭素は水銀除去または捕捉のための活性の種である)。完全湿状態のSO₂スクラバーでは、臭素化吸着剤は、湿式スクラバーの上流の気体流か、または直接にスクラバーの液体か、のいずれかに注入される。液体とともに、臭素化吸着剤は、スクラバー内を何回も循環し、その水銀捕捉能力を維持する。対照的に、表1に示されて図3に表示された比較例2の結果では、臭化物塩のPACは、システムを1度通過すると、その臭素のほぼ全てを失い、オレフィン系処理剤が臭素化の前、その間、および/またはその後使用される本発明に従って製造された非水浸出性(NWL)臭素化炭素質吸着剤と同様には有効でないことが示された。

30

40

【0043】

本明細書を通して使用される「気体流」の語句は、ある方向に移動しているある量の気体を指す。気体流の実施例は、燃焼ガスおよび煙道ガスを含み、その両方は、多くの場合、水銀種および/または他の汚染物質を含有する。

【0044】

本発明の非水浸出性臭素化吸着剤は、水銀以外のまたは水銀に加えて、他の重金属のような汚染物質を除去するのに有用であり得る。

【0045】

実際のサービス温度条件下での使用では、本発明のNWL臭素化炭素質吸着剤は、典型的には300°F(約149°C)未満の温度に曝されることに留意されたい。NWL臭素

50

化炭素質吸着剤は、これらの温度条件下で熱的に安定であるとみなされる。

【0046】

吸着剤の粒子は、吸着剤の粒子が収集される集塵装置に気体流によって運ばれる。典型的な集塵装置は、静電集塵機（ESP）と布フィルタ（バグハウスフィルタ）を含む。半乾燥、高含水、および湿式用途で使用する場合、布フィルタは好適な収集装置である。

【0047】

本発明の方法および／または組成物に関連して使用され、特許請求の範囲を含む本明細書のいずれでも使用されるように、「水銀用吸着体」、「水銀用吸着剤」、「水銀吸着体」、および「水銀吸着剤」は、同じものを意味する。これらは、単に同じものについての表現の異なる様式である。

10

【0048】

本明細書またはその特許請求の範囲内の任意の箇所で化学名または式によって言及される成分は、単数形または複数形で言及されるかにかかわらず、それらが化学名または化学型（例えば、別の成分、溶媒等）で言及される別の物質と接触する前に存在するものとされる。混合物または溶液を得るために、化学的変化、変換、および／または反応があるとしてもそれらがどのようなものであるかは問題ではなく、そのような変化、変換、および／または反応は、本開示に従って要求される条件下で指定された成分を一緒にすることによる自然の結果である。

【0049】

本発明は、本明細書に記載の材料および／または手順、を含む、から構成される、または本質的に構成される。

20

【0050】

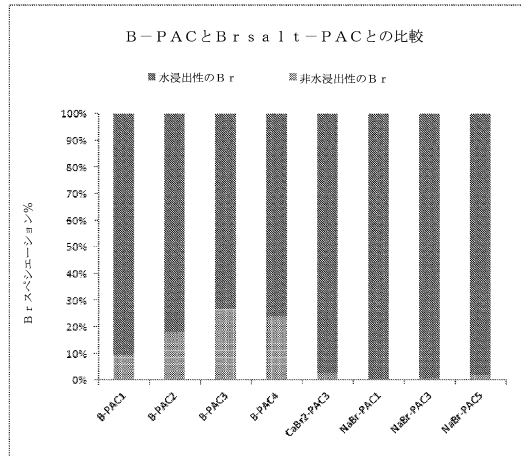
別途明確に示され得ない場合を除いて、本明細書で使用される場合、かつ本明細書で用されるとき、「a」または「an」という冠詞は、その冠詞が指す単一の要素に対する主張に限定するようには意図されず、かつ限定するものと解釈されるべきではない。むしろ、本明細書で使用される場合、かつ本明細書で用されるとき、「a」または「an」という冠詞は、本文が別途明確に示さない限り、1つ以上のそのような要素を包含するよう意図される。

【0051】

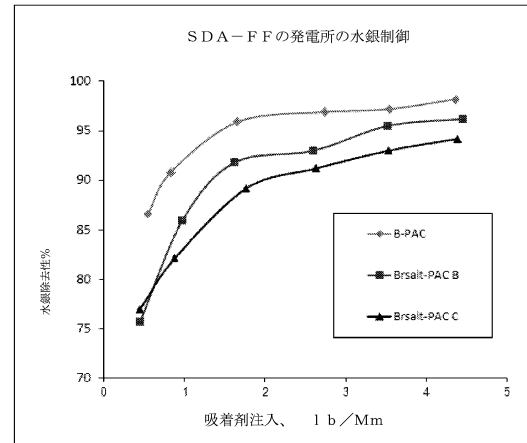
本発明は、その実践における著しい変化の影響を受けやすい。したがって、前述の記述は、本発明を上提示される特定の例証のみに限定するようには意図されず、かつ限定するものと解釈されるべきではない。

30

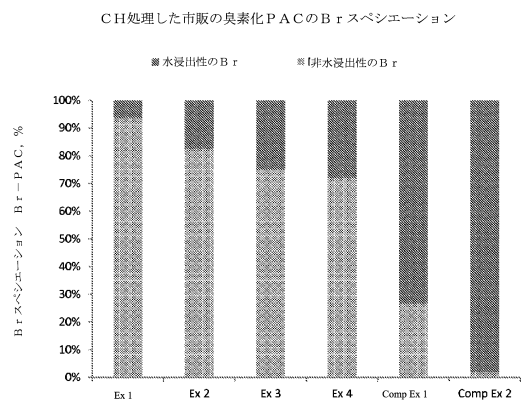
【図 1】



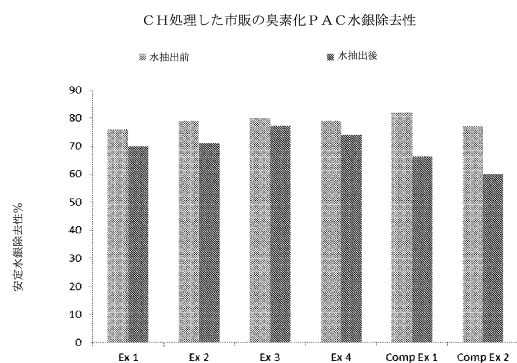
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 0 1 D	53/14	(2006.01)	B 0 1 D 53/83
			B 0 1 D 53/78
			B 0 1 D 53/14 1 0 0
			B 0 1 D 53/14 2 0 0

(72)発明者 パークス, ジョン・シー
 アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 8 1 7 バトンルーージュ・ウエザーウッドドライブ 1 8 4 4 4

(72)発明者 ピクレル, ウィリアム・エス
 アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 8 1 7 バトンルーージュ・ラウンドロツクコート 1 6 4 1 4

(72)発明者 ナレバ, クリストファー・ジェイ
 アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 7 9 1 ザカリー・ジムイーストアベニュー 3 5 8 7

審査官 高橋 成典

(56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 2 2 6 2 5 4 (J P, A)
 特開平 0 3 - 2 1 3 1 4 4 (J P, A)
 特開平 0 9 - 2 3 9 2 6 5 (J P, A)
 特表 2 0 0 5 - 5 2 4 7 6 9 (J P, A)
 特開 2 0 1 0 - 0 2 3 0 0 4 (J P, A)
 特開 2 0 1 2 - 2 0 6 0 1 6 (J P, A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 0 4 8 6 4 6 (U S, A 1)
 特表 2 0 1 2 - 5 0 3 5 4 6 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

B 0 1 J	2 0 / 0 0	—	2 0 / 3 4
B 0 1 D	5 3 / 0 2	—	5 3 / 1 2、
	5 3 / 1 4	—	5 3 / 1 8、
	5 3 / 3 4	—	5 3 / 8 5、
	5 3 / 9 2、		5 3 / 9 6