

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09K 3/22
C10L 10/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410064470.0

[43] 公开日 2005 年 3 月 23 日

[11] 公开号 CN 1597832A

[22] 申请日 2004. 8. 27
[21] 申请号 200410064470.0
[30] 优先权
[32] 2003. 8. 28 [33] US [31] 10/651140
[71] 申请人 乙基石油添加剂有限公司
地址 美国弗吉尼亚州
[72] 发明人 W·J·科卢茨

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 抑制煤尘的方法和组合物
[57] 摘要

一种用于抑制煤粉尘的方法和组合物，其包括含有金属的化合物，如有机锰，其作为燃烧促进剂提供了额外的益处。该有机金属化合物与任何合适的粉尘抑制剂液体混合。该有机金属化合物可包括甲基环戊二烯三羰基锰。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 抑制煤粉尘的方法，该方法包含的步骤有：
提供含锰化合物；
提供粉尘抑制液体；
5 将该粉尘抑制液体与该含锰化合物结合以形成混合物；和
将该含锰化合物和粉尘抑制液体的混合物与煤接触；
其中将该混合物在抑制煤粉尘产生的有效量下与煤接触。
2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述含锰化合物是含有有机基团和至少一个金属离子或原子的有机金属化合物。
- 10 3. 根据权利要求2所述的方法，其中所述有机金属化合物中的有机基团选自醇、醛、酮、酯、酸酐、磺酸盐、膦酸盐、螯合物、酚、冠醚、环烷酸盐、羧酸、酰胺、丙酮酸乙酯，以及上述物质的混合物。
4. 根据权利要求2所述的方法，其中有机金属化合物包括甲基环戊二烯三羰基锰。
- 15 5. 根据权利要求2所述的方法，其中含锰化合物选自：环戊二烯三羰基锰、甲基环戊二烯三羰基锰、二甲基环戊二烯三羰基锰、三甲基环戊二烯三羰基锰、四甲基环戊二烯三羰基锰、五甲基环戊二烯三羰基锰、乙基环戊二烯三羰基锰、二乙基环戊二烯三羰基锰、丙基环戊二烯三羰基锰、异丙基环戊二烯三羰基锰、叔丁基环戊二烯三羰基
20 锰、辛基环戊二烯三羰基锰、十二烷基环戊二烯三羰基锰、乙基甲基环戊二烯三羰基锰、茚基三羰基锰等，包括两种或多种以上物质的混合物。
6. 根据权利要求1所述的方法，其中以重量计，含锰化合物在煤中的含量约为20ppm。
- 25 7. 根据权利要求1所述的方法，其中以重量计，含锰化合物在煤中的含量约为5-100ppm。
8. 根据权利要求1所述的方法，其中以重量计，含锰化合物在煤中的含量约为1-500ppm。
9. 根据权利要求1所述的方法，其中含锰化合物是单核金属化合物。
30 物。
10. 根据权利要求1所述的方法，其中含锰化合物包含大约二至不多于五十个金属原子的团。

11. 根据权利要求1所述的方法, 其中粉尘抑制液体选自: 水、油、表面活性剂、聚合物分散体、聚合物溶液、凝聚剂和树脂, 以及上述一种或多种物质的混合物。

5 12. 根据权利要求1所述的方法, 其中更进一步的, 所述混合物以促进煤燃烧的有效剂量来与煤接触。

13. 根据权利要求1所述的方法, 其中更进一步的, 所述含锰化合物包含至少一种非挥发性的、小团尺寸(1-3个金属原子)的锰化合物, 该化合物选自: 双-环戊二烯锰、双-甲基环戊二烯锰、环烷酸锰和柠檬酸锰II。

10 14. 根据权利要求1所述的方法, 其中更进一步的, 所述含锰化合物包含嵌入高聚物和/或寡聚有机基质的非挥发性小团锰化合物。

15. 抑制煤的粉尘的方法, 该方法包括以下步骤:

提供含锰化合物和粉尘抑制液体的混合物; 和

将该含锰化合物和粉尘抑制液体的混合物与煤接触;

15 其中该混合物以抑制煤中粉尘产生的有效剂量与煤接触。

16. 一种用来抑制由煤产生的粉尘的液体, 该液体包含含锰化合物, 其中以煤的重量计, 含锰化合物以约 1-500ppm 的处理率加入。

17. 根据权利要求16所述的用来抑制由煤产生的粉尘的液体, 其中以煤的重量计, 含锰化合物以约 5-100ppm 的处理率加入。

20 18. 根据权利要求16所述的用来抑制由煤产生的粉尘的液体, 其中以煤的重量计, 含锰化合物以约 20ppm 的处理率加入。

19. 根据权利要求16所述的用来抑制由煤产生的粉尘的液体, 其中含锰化合物是含有一个有机金属基团和至少一个金属离子或原子的有机金属化合物。

25 20. 根据权利要求19所述的用来抑制由煤产生的粉尘的液体, 其中有机金属化合物的有机基团选自: 醇、醛、酮、酯、酸酐、磺酸盐、膦酸盐、螯合物、酚、冠醚、环烷酸盐、羧酸、酰胺、丙酮酸乙酯, 以及它们的混合物。

30 21. 根据权利要求16所述的用来抑制由煤产生的粉尘的液体, 其中所述含锰化合物包括甲基环戊二烯三羰基锰。

22. 根据权利要求16所述的用来抑制由煤产生的粉尘的液体, 其中含锰化合物选自: 环戊二烯三羰基锰、甲基环戊二烯三羰基锰、二

甲基环戊二烯三羰基锰、三甲基环戊二烯三羰基锰、四甲基环戊二烯三羰基锰、五甲基环戊二烯三羰基锰、乙基环戊二烯三羰基锰、二乙基环戊二烯三羰基锰、丙基环戊二烯三羰基锰、异丙基环戊二烯三羰基锰、叔丁基环戊二烯三羰基锰、辛基环戊二烯三羰基锰、十二烷基环戊二烯三羰基锰、乙基甲基环戊二烯三羰基锰、茚基三羰基锰等，
5 包括两种或多种以上物质的混合物。

23. 根据权利要求 16 所述的用来抑制由煤产生的粉尘的液体，其中含锰化合物是单核金属化合物。

24. 根据权利要求 16 所述的用来抑制由煤产生的粉尘的液体，其中含锰化合物包括大约二至不多于五十个金属原子的团。
10

25. 抑制煤的粉尘的方法，该方法包括以下步骤：

提供含金属化合物；

提供粉尘抑制液体；

将含金属的化合物与粉尘抑制液体结合以形成混合物；和

15 将该含金属的化合物与粉尘抑制液体形成的混合物与煤接触；

其中该混合物以抑制煤中粉尘产生的有效剂量与煤接触，并且其中的含金属化合物含有至少一种非挥发性的小团尺寸金属，这些金属选自：铁、钕、铜、钼、铂族金属、碱金属和碱土金属，以及其它已知在燃烧系统中催化碳氧化的金属。

抑制煤尘的方法和组合物

发明领域

- 5 本发明涉及抑制煤尘的方法和组合物。这种方法和组合物也同时包括促进煤燃烧的添加剂。具体的讲，这种方法和组合物涉及含锰化合物与粉尘抑制剂在煤处理过程及在煤燃烧前的应用。

背景技术

- 10 煤尘问题广为人知。整个煤处理工业——矿井、转换点、公用事业或其他利用到煤的地方都面临这个问题。由于转换点和公用事业接近居民区和环境敏感区域，这个问题可能会变得复杂。

- 传统的粉尘抑制系统包括机械和化学方法。例如，粉尘收集设备包括捕集残留粉尘、诱导粉尘沉淀、或容纳粉尘的装置。然而，最常用的抑制粉尘的方法是用水把煤弄湿。水并不昂贵，并可大量加入来消除粉尘，但是水的加入会减小煤的比热值。
- 15

除了单独加水外，也已知有其他含水的添加剂在使用，包括含表面活性剂的溶液。含水的泡沫是已知的。更进一步，包含沥青乳液或其他有机涂层材料的含水组合物也可能用到。

- 20 应用油类和树脂来减少或消除粉尘也是已知的。油喷淋包括对原油、残油、废油或燃料油的使用。

其他可应用在煤上来减少粉尘的液体包括合成和天然的聚合物。例如，已知的含植物材料的液体，包括糖及与糖相关的产品。也使用其他收集或黏附粉尘微粒的聚合物。

- 25 虽然促进煤的完全燃烧与减少煤尘无关，但也是所希望的。飞尘中的碳是由煤的不完全燃烧造成的。所以，减少灰尘中的碳来减少煤燃烧室的飞尘排放总量是可取的。并且，低碳飞尘比高碳飞尘更容易被处理，也更易被静电除尘器捕集，所述静电除尘器常用于控制微粒排放。

30

发明内容

本发明旨在通过向液体中加入含金属化合物来加强该液体对煤尘

的抑制。含金属的添加剂是燃烧促进剂。燃烧促进剂与粉尘抑制剂同时加入使煤处理者只使用单一工艺步骤就能解决抑制粉尘和促进燃烧的问题。这个步骤是指在一个煤应用中加入并应用单一的混合物。

文献中详细描述了大量可加到煤中来抑制由煤产生的粉尘的液体。这些液体包括水、油、表面活性剂、聚合物分散体、聚合物溶液、凝聚剂和树脂，以及上述或多种物质的混合物。特别的，参看 Membry, W. B., “煤处理中粉尘抑制的基本原理”， Australian Coal Industry Research Laboratories Limited (1981), P.R. 82-2, ISBN 0 86772 072 7. 可将含锰化合物添加到任何粉尘抑制剂液体中，包括上述那些常规液体。得到的物质可能是溶液、乳剂、混合物，或上述物质的任何其他组合。

如前所述，粉尘抑制剂可在煤处理过程中的不同阶段使用。它们可在该过程中多次使用。由含金属（包括但不限于锰）化合物与液体粉尘抑制剂结合而成的混合物可应用于煤处理过程中的任何阶段。包含含金属化合物的该混合物可在煤处理的终端用户阶段，即在公用燃烧设备或其他锅炉加入。或者，采矿作业也可在其操作中结合使用液体粉尘抑制剂和含金属化合物来改进其所销售的煤的品质。所述金属可包括锰、铁、铈、铜、钼、铂族金属、碱金属和碱土金属，以及其他已知在燃烧系统中可催化碳氧化的金属。

为了加强作为催化剂的锰在燃烧反应中的效力，与煤混合的锰化合物必须使锰达到单核或小团形式，这样在燃烧过程中就有更多的锰分散在煤（碳）颗粒上。

假定在煤中自然存在的可观水平的锰对于促进燃烧和减少飞尘含碳量并无明显的影响，因为这种锰与诸如硫或磷以结晶形式键合在一起。因此，没有大量的单核或小团锰原子存在，来包围和催化煤（碳）颗粒的燃烧。因此，自然存在的锰对于燃烧的影响看来可忽略。

在加入含金属添加剂（单原子至3个金属原子大小的化合物）的燃料时，火焰中会动态形成大小为3至50及更多个原子的团。这些团在大气条件下通常由于太过活泼而无法分离。

Linteris, G., Rumminger, M., Babushok, V., Chelliah, H., Lazzarini, T., 和 Wanigarathne, P. 在 Final Report: Non-Toxic Metallic Fire Suppressants. (美国商业部技术局, 国家标准和技术研究院 (NIST),

2002 年五月, <http://fire.nist.gov/bfrlpubs/fire02/PDF/f02011.pdf>, 3.5 节, 从报告 53 页起, 题为“在 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -抑制的火焰中的微粒激光散射试验”)中测量了火焰中金属团尺度分布与预期金属催化作用的关系。

术语“单核”化合物包括一种与一个锰原子键合的基本可溶的化合物, 例如可溶于各种有机溶剂的有机金属锰化合物。具有“小团”金属原子的化合物包括那些具有 2-50 个锰原子的化合物。在这种情况下, 金属原子仍然充分分散或可分散以形成对燃烧反应有效的催化剂。当讨论到单核和小原子团的溶解性时, 术语“溶解性”既指传统意义上的完全溶解, 也指在液体介质中部分溶解或悬浮。只要锰原子以单原子或多至大约 50 个原子的团充分分散, 锰原子就足以以为燃烧反应提供积极的催化效应。

具体实施方式

2-50 个原子团的金属化合物的例子在环境条件下很少见, 但在正在添加含有金属原子且金属原子以单原子至三个金属原子团的形式存在的燃料的火焰中很常见。对于锰, 存在大量单原子化合物, 包括: 甲基环戊二烯三羰基锰 (MMT), manganocene, 以及文献中的许多其它单锰有机金属化合物。也有双金属化合物, 如七氧化二锰 (Mn_2O_7), 十羰基二锰 [$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$] 等。三核锰团的一个例子是柠檬酸锰 II, [$\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$], 2-50 个及更多个原子形成的团作为燃烧工艺的一个功能在火焰前缘动态生成。这些物质是不稳定的活泼物种, 其尺度分布通过其参与的燃烧过程在动力学和热力学上达到平衡。

从单原子锰化合物如 MMT 开始, 有可能就地产生尺度范围在 3 个金属原子一直到多于 500 个金属原子的原位团。这是一个热力学有利的过程, 任何使有机配体脱离金属原子的机理都可促进该过程。这些配体使金属稳定在原子状态, 而它们的脱离迫使金属原子互相靠近并且结合在一起, 使团的尺寸增大, 从而达到稳定。通过这种方式, 越多原子聚在一起, 团就越稳定。团越大, 金属作为燃烧催化剂的效果就越不好。燃烧集合了促进金属团形成的几种因素, 如温度、氧气和与燃料有关的自由基, 这些自由基与离开金属原子的配体反应。

另一方面, 温度的增加通过去除起稳定作用的配体来促进团的形成。然而, 如果保持很高的温度, 如火焰前缘温度, 即 2500°C 及以上,

那么,原子就会由于动力学作用在这个区域保持分离状态。

在火焰前缘的任何一侧(燃料入口侧或尾气排放侧)都形成了从火焰前缘开始下降的温度梯度。在火焰前缘形成的金属裸原子按照热动力学(thermophoretically)要求从火焰前缘流出并沿这些温度梯度流动。当温度降低时,保持原子分离状态的动力减弱,原子凝结在一起形成尺寸不断增长的团以达到热力学稳定。金属作为燃烧催化剂最有效的形式是单原子形式,这种形式对于气相反应(燃烧)提供最大表面积。由于已知温度和氧气在燃烧中是很复杂的因素,所以团生成速率不能通过这两个参数来调节。这就要通过调整其他因素来保持或增加催化活性,这些因素包括初始有机金属化合物的热和空气稳定性,燃烧中燃料-空气物料的稀释,以及燃烧火焰前缘的进料压力。

单核化合物的例子包括有机金属化合物,其具有一个有机基团和至少一个金属离子或原子。本发明实施方案中有机金属化合物的优选有机基团包括醇、醛、酮、酯、酸酐、磺酸盐(酯)、膦酸盐(酯)、螯合物、酚、冠醚、环烷酸盐(酯)、羧酸、酰胺、丙酮酸乙酯,以及上述化合物的混合物。含锰有机金属化合物可包括如三羰基锰的化合物。这些化合物在许多专利中被教导,如美国专利 Nos. 4,568,357; 4,674,447; 5,113,803; 5,599,357; 5,944,858 和欧洲专利 No. 466 512 B1。

合适的可用的三羰基锰化合物包括环戊二烯三羰基锰、甲基环戊二烯三羰基锰、二甲基环戊二烯三羰基锰、三甲基环戊二烯三羰基锰、四甲基环戊二烯三羰基锰、五甲基环戊二烯三羰基锰、乙基环戊二烯三羰基锰、二乙基环戊二烯三羰基锰、丙基环戊二烯三羰基锰、异丙基环戊二烯三羰基锰、叔丁基环戊二烯三羰基锰、辛基环戊二烯三羰基锰、十二烷基环戊二烯三羰基锰、乙基甲基环戊二烯三羰基锰、茚基三羰基锰等,包含两种或多种这些物质的混合物。一个例子为在室温下为液体的环戊二烯三羰基锰类,例如甲基环戊二烯三羰基锰、乙基环戊二烯三羰基锰,以及环戊二烯三羰基锰与甲基环戊二烯三羰基锰的液体混合物、甲基环戊二烯三羰基锰与乙基环戊二烯三羰基锰的混合物等。

文献中有这些化合物制备方法的描述,例如,美国专利 No. 2,818,417,在此引入其公开内容作为参考。

含有 2-50 个原子的小团锰化合物的例子包括上述引用的化合物。其

余的例子包括非挥发性的、小团尺寸的(1-3个金属原子)锰化合物,如双-环戊二烯锰、双-甲基环戊二烯锰、环烷酸锰、柠檬酸锰II等,它们都可溶于水或有机溶剂。更进一步的例子包括嵌入高聚和/或寡聚有机基质的非挥发性小团锰化合物,如那些存在于粗MMT经过柱精馏后留下的重残渣中的化合物。其他不含锰的例子包括选自铁、铈、铜、钼、铂族金属、碱金属和碱土金属、以及在燃烧系统中可催化碳氧化的其他金属的非挥发性小团化合物。

锰化合物对煤的处理率在1-约500ppm(以重量计)之间,另外处理率也可在约5-100ppm(以锰重量计)之间。在进一步的实施方案中,处理率按锰对煤的重量计是20ppm。

应该了解的是,这里在说明书和权利要求书中任何地方以化学名提及的反应物和组分,不管是以单数或复数形式出现,都是以在与以化学名或化学型提及的另一物质(如基础燃料、溶剂等)接触之前的存在形式来鉴别的。不管在得到的混合物或溶液或反应介质中发生什么样的化学变化、转化和/或反应(如果有的话),这些变化、转化和/或反应是把指定反应物和/或组分放在一起,在本发明内容要求的条件下产生的自然结果。因此,这些反应物和组分可被认为是一些配料,它们被放在一起用来完成预期化学反应(如生成有机金属化合物)或形成预期组合物(如浓缩添加剂或添加到燃料里形成的混合物)。而且还要说明,添加剂的组分可本身单独的和/或作为组分(用于完成添加剂组合和/或亚组合的组分)加入基础燃料中,或混合入基础燃料中,或与基础燃料混合。因此,即使在下文的权力要求书中会以现在时提及物质、组分和/或配料(“包含(comprises)”,“是(is)”等),但是该物质、组分或配料是指其按照本发明内容第一次与一种或多种物质、组分和/或配料混和或混合之前存在的状态。因此,该物质、组分或配料可能在混和或混合操作的过程中或紧随其后的时间里由于发生化学反应或转化而失去其原先的特征的事实,对于正确理解和评价本发明内容及其权力要求变得完全不重要了。

本说明书在很多地方参考了很多美国专利、已发表的外国专利申请和已发表的技术论文。所有这些被引用的文件都像在这里充分的阐述一样,清楚完整地编入了本发明内容。

在实际应用中,本发明易受到相当多变量的影响,所以前面的描述

并不想，也不应当被解释为将本发明限制在如上所述的实施例中。需要保护的内容在后面的权力要求及其在法律允许下的等同物中有更确切的阐述。

- 5 申请人并不想向公众展示任何已公开的实施方案，并且任何公开的修改或变更可能在字面上不会落入权力要求的范围内，但是基于等同原则，它们都被认为是本发明的一部分。