



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월07일

(11) 등록번호 10-2237849

(24) 등록일자 2021년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/20 (2018.01) B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/64 (2006.01) B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/20 (2018.01)

B01D 53/508 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7020170

(22) 출원일자(국제) 2014년03월14일

심사청구일자 2019년02월27일

(85) 번역문제출일자 2015년07월24일

(65) 공개번호 10-2015-0128657

(43) 공개일자 2015년11월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/028795

(87) 국제공개번호 WO 2014/144401

국제공개일자 2014년09월18일

(30) 우선권주장

61/794,650 2013년03월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2009226254 A

JP2012503546 A

KR1020070035484 A

(73) 특허권자

알베마를 코포레이션

미국 28209-4615 노스 캐롤라이나주 샬럿 콩그레스 스트리트 4250 스위트 900

(72) 발명자

저우 춘휘

미국 70809 루이지애나주 배턴 루지 스파이글래스 힐 드라이브 19129

고리쉬 세예드 비

미국 28278 노스 캐롤라이나주 샬럿 도푸스키 드라이브 10207

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

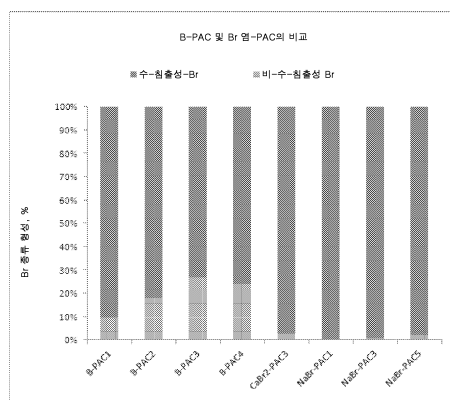
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 연도가스 흡착제, 이의 제조방법, 및 가스 스트림으로부터 수은의 제거를 위한 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 특히 반-건성(CDS), 고-습도(SDA), 및 완전 습식 SO₂ 스크러버에서 흡착제로서 사용될 때, 우수한 수 침출성 성능 특성들을 갖는 흡착제에 관한 것이다. 또한 상기 성능이 개선된 흡착제의 제조방법, 및 다양한 가스 스트림으로부터 수은 및 가능하면 1종 이상의 다른 중금속들 또는 다른 오염원들을 제거하는데 상기 흡착제를 사용하는 방법이 개시되어 있다. 흡착제는 브롬-함유 화합물, 특히 기체 브롬, 및 적어도 하나의 올레핀계 이중결합을 함유하는 1종 이상의 유기 화합물에 의해 처리된 탄소질 물질이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/64 (2013.01)

B01J 20/027 (2013.01)

B01J 20/3204 (2013.01)

B01J 20/3246 (2013.01)

(72) 발명자

파크스 존 씨

미국 70817 루이지애나주 배턴 루지 웨더우드 드라이브 18444

픽렐 윌리엄 에스

미국 70817 루이지애나주 배턴 루지 라운드 락 코트 16414

나레파 크리스토퍼 제이

미국 70791 루이지애나주 잭슨 리프 이스트 애비뉴 3587

명세서

청구범위

청구항 1

브롬 종류(species)의 수 침출(water leaching)에 대한 브롬화 탄소질 흡착제의 내성을 증가시키는 방법으로서, 상기 방법은 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 액체 또는 기체 형태의 1종 이상의 유기 화합물과 탄소질 기질을 접촉하는 단계를 포함하며,

브롬-함유 화합물을 사용하는 상기 탄소질 기질의 브롬화는 상기 유기 화합물과의 상기 접촉 전에, 접촉 중에, 그리고/또는 접촉 후에 진행되는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 브롬화는 기체 원소 브롬에 의해 진행되는 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 브롬화는 상기 유기 화합물과의 접촉 전에만; 상기 유기 화합물과의 접촉 중에만; 또는 상기 유기 화합물과의 접촉 후에만 진행되는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

청구항 3에 있어서, 상기 유기 화합물은 액체 형태로 존재하는 방법.

청구항 11

청구항 1 내지 3 또는 10 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소질 기질은 분말 활성탄인 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

수은, 수은-함유 화합물, 수은-함유 종류 (species), 1종 이상의 다른 중금속들 또는 다른 오염원들 중 하나 이

상을 가스 스트림 및/또는 스크러버로부터 제거하는 방법으로서, 상기 방법은 다음 단계를 포함하는 방법:

a-i) 브롬화 탄소질 흡착제를 수은 및/또는 1종 이상의 다른 중금속들 또는 다른 오염원들을 함유하는 가스 스트림에 주입함으로써, 상기 브롬화 탄소질 흡착제의 양이 상기 가스 스트림으로부터 수은, 수은-함유 화합물, 수은-함유 종류 (species), 1종 이상의 다른 중금속들 또는 다른 오염원들 중 하나 이상을 흡착시키는데 충분한 양으로 상기 가스 스트림의 적어도 일부에 널리 분산되는 단계; 및

a-ii) 상기 처리된 가스 스트림으로부터 상기 브롬화 탄소질 흡착제를 수집 및 제거하는 단계;

또는

b) 브롬화 탄소질 흡착제를 상기 스크러버 장치의 가스 스트림 업스트림에 주입하는 단계(여기에서, 상기 스크러버 장치는 반-건성 스크러버 또는 고습도 스크러버임); 또는

c) 브롬화 탄소질 흡착제를 습식 스크러버의 상기 가스 스트림 업스트림에 주입하거나 또는 습식 스크러버의 액체에 직접 주입하는 단계를 포함하며;

상기 브롬화 탄소질 흡착제는 브롬 종류의 수 침출에 대한 브롬화 흡착제의 내성을 증가시키는데 충분한 양으로 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 액체 또는 기체 형태의 1종 이상의 유기 화합물과 탄소질 기질을 접촉시킴으로써 형성되며, 브롬-함유 화합물을 사용하는 상기 탄소질 기질의 브롬화는 상기 유기 화합물과의 접촉 전에, 접촉 중에, 및/또는 접촉 후에 진행됨.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

물, 수용액 및/또는 수성 현탁액에 노출될 때 수 침출에 대한 내성이 증가된 브롬화 탄소질 흡착제로서,

상기 흡착제는 청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에서와 같은 브롬 종류의 수 침출에 대한 브롬화 탄소질 흡착제의 내성을 증가시키는 방법에 의해 형성되는, 브롬화 탄소질 흡착제.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

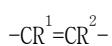
청구항 1 내지 3 또는 10 중 어느 한 항에 있어서, 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 상기 유기 화합물은 다음 물질인 방법:

1) 단일 올레핀계 이중결합을 함유하며, 이의 모이어티가 하기 구조식



으로 표시되는 지방족 또는 지환족 모이어티를 함유하는 유기 지방족 또는 지환족 화합물, 또는 2종 이상의 상기 화합물들의 혼합물; 또는

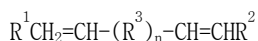
2) 하기 구조식



(식에서, R^1 은 C_{1-3} 알킬기이며, 그리고 R^2 는 독립적으로 C_{1-3} 알킬기 또는 수소 원자임)으로 표시되는 단일 올레핀계 이중 결합을 함유하는 지방족 또는 지환족 모이어티를 함유하는 유기 지방족 또는 지환족 화합물; 또는 2

중 이상의 상기 화합물들의 혼합물; 또는

3) 콘쥬게이트 또는 비콘쥬게이트 이중결합 쌍을 함유하고, 하기 구조식



(식에서, R^1 은 수소원자 또는 1 내지 4개 범위의 탄소원자를 갖는 알킬기이며, R^2 는 독립적으로 수소원자 또는 2 내지 4개 범위의 탄소원자를 갖는 알킬기이며, 그리고 R^3 은 1 내지 4개 범위의 탄소원자를 갖는 알킬렌기이며, 그리고 n 은 0 또는 1임)으로 표시되는 비-환형 지방족 유기 화합물; 또는 2종 이상의 상기 화합물들의 혼합물; 또는

4) 콘쥬게이트 이중결합 쌍, 그렇지 않으면 포화 지방족 5-원 고리 또는 콘쥬게이트 또는 비-콘쥬게이트 이중결합 쌍, 그렇지 않으면 포화 지방족 6 내지 10-원 고리계를 함유하는 지환족 유기 화합물, 또는 상기 화합물들의 2종 이상의 혼합물; 또는

5) 방향족 고리계에 직접 결합된 1 또는 2개의 비닐 치환체들을 함유하는 유기 화합물, 또는 상기 화합물들의 2종 이상의 혼합물.

청구항 20

청구항 19에 있어서, 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 상기 유기 화합물은 1) 이거나, 또는 방향족 고리계에 직접 결합된 1 또는 2개의 비닐 치환체들을 함유하는 5)의 상기 유기 화합물의 상기 방향족 고리계는 치환된 또는 비치환된 벤젠 고리인 방법.

청구항 21

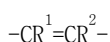
청구항 16에 있어서, 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 상기 유기 화합물은 다음 물질인, 브롬화 탄소 질 흡착제:

1) 단일 올레핀계 이중결합을 함유하며, 이의 모이어티가 하기 구조식



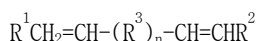
으로 표시되는 지방족 또는 지환족 모이어티를 함유하는 유기 지방족 또는 지환족 화합물, 또는 2종 이상의 상기 화합물들의 혼합물; 또는

2) 하기 구조식



(식에서, R^1 은 C_{1-3} 알킬기이며, 그리고 R^2 는 독립적으로 C_{1-3} 알킬기 또는 수소 원자임)으로 표시되는 단일 올레핀계 이중 결합을 함유하는 지방족 또는 지환족 모이어티를 함유하는 유기 지방족 또는 지환족 화합물; 또는 2종 이상의 상기 화합물들의 혼합물; 또는

3) 콘쥬게이트 또는 비콘쥬게이트 이중결합 쌍을 함유하고, 하기 구조식



(식에서, R^1 은 수소원자 또는 1 내지 4개 범위의 탄소원자를 갖는 알킬기이며, R^2 는 독립적으로 수소원자 또는 2 내지 4개 범위의 탄소원자를 갖는 알킬기이며, 그리고 R^3 은 1 내지 4개 범위의 탄소원자를 갖는 알킬렌기이며, 그리고 n 은 0 또는 1임)으로 표시되는 비-환형 지방족 유기 화합물; 또는 2종 이상의 상기 화합물들의 혼합물; 또는

4) 콘쥬게이트 이중결합 쌍, 그렇지 않으면 포화 지방족 5-원 고리 또는 콘쥬게이트 또는 비-콘쥬게이트 이중결합 쌍, 그렇지 않으면 포화 지방족 6 내지 10-원 고리계를 함유하는 지환족 유기 화합물, 또는 상기 화합물들의 2종 이상의 혼합물; 또는

5) 방향족 고리계에 직접 결합된 1 또는 2개의 비닐 치환체들을 함유하는 유기 화합물, 또는 상기 화합물들의 2

중 이상의 혼합물.

청구항 22

청구항 21에 있어서, 5)의 상기 유기 화합물의 상기 방향족 고리계는 치환된 또는 비치환된 벤젠 고리인, 브롬화 탄소질 흡착제.

청구항 23

삭제

청구항 24

청구항 20에 있어서, 1)은 시클로헥센인 방법.

청구항 25

청구항 1 내지 3 또는 10 중 어느 한 항에 있어서, 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 상기 유기 화합물은 상기 브롬화 탄소질 흡착제의 총 중량에 대하여, 0.5wt% 내지 20wt% 범위의 양으로 존재하거나, 또는

상기 흡착제는 상기 브롬-함유 화합물과 접촉 후 상기 브롬화 탄소질 흡착제의 중량을 기준하여, 0.1 내지 20wt% 범위의 브롬 함량을 갖는 방법.

청구항 26

삭제

청구항 27

청구항 21에 있어서, 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 상기 유기 화합물은 단일 올레핀계 이중결합을 함유하며, 이의 모이어티는 하기 구조식



으로 표시되는 지방족 또는 지환족 모이어티를 함유하는 유기 지방족 또는 지환족 화합물, 또는 상기 화합물들의 2종 이상의 혼합물인, 브롬화 탄소질 흡착제.

청구항 28

청구항 27에 있어서, 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 상기 유기 화합물은 시클로헥센인, 브롬화 탄소질 흡착제.

청구항 29

청구항 16에 있어서, 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 상기 유기 화합물은 상기 브롬화 탄소질 흡착제의 총 중량에 대하여, 0.5wt% 내지 20wt% 범위의 양으로 존재하거나, 또는

상기 흡착제는 상기 브롬-함유 화합물과 접촉 후 상기 브롬화 탄소질 흡착제의 중량을 기준하여, 0.1 내지 20wt% 범위의 브롬 함량을 갖는, 브롬화 탄소질 흡착제.

청구항 30

삭제

청구항 32

청구항 13에 있어서, 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 상기 유기 화합물은 다음 물질인 방법:

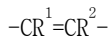
1) 단일 올레핀계 이중결합을 함유하며, 이의 모이어티가 하기 구조식



으로 표시되는 지방족 또는 지환족 모이어티를 함유하는 유기 지방족 또는 지환족 화합물, 또는 2종 이상의 상

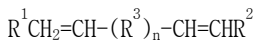
기 화합물들의 혼합물; 또는

2) 하기 구조식



(식에서, R^1 은 C_{1-3} 알킬기이며, 그리고 R^2 는 독립적으로 C_{1-3} 알킬기 또는 수소 원자임)으로 표시되는 단일 올레핀계 이중 결합을 함유하는 지방족 또는 지환족 모이어티를 함유하는 유기 지방족 또는 지환족 화합물; 또는 2종 이상의 상기 화합물들의 혼합물; 또는

3) 콘쥬게이트 또는 비콘쥬게이트 이중결합 쌍을 함유하고, 하기 구조식



(식에서, R^1 은 수소원자 또는 1 내지 4개 범위의 탄소원자를 갖는 알킬기이며, R^2 는 독립적으로 수소원자 또는 2 내지 4개 범위의 탄소원자를 갖는 알킬기이며, 그리고 R^3 은 1 내지 4개 범위의 탄소원자를 갖는 알킬렌기이며, 그리고 n 은 0 또는 1임)으로 표시되는 비-환형 지방족 유기 화합물; 또는 2종 이상의 상기 화합물들의 혼합물; 또는

4) 콘쥬게이트 이중결합 쌍, 그렇지 않으면 포화 지방족 5-원 고리 또는 콘쥬게이트 또는 비-콘쥬게이트 이중결합 쌍, 그렇지 않으면 포화 지방족 6 내지 10-원 고리계를 함유하는 지환족 유기 화합물, 또는 상기 화합물들의 2종 이상의 혼합물; 또는

5) 방향족 고리계에 직접 결합된 1 또는 2개의 비닐 치환체들을 함유하는 유기 화합물, 또는 상기 화합물들의 2종 이상의 혼합물.

청구항 33

청구항 32에 있어서, 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 상기 유기 화합물은 1) 이거나, 또는 방향족 고리계에 직접 결합된 1 또는 2개의 비닐 치환체들을 함유하는 5)의 상기 유기 화합물의 상기 방향족 고리계는 치환된 또는 비치환된 벤젠 고리인 방법.

청구항 34

청구항 33에 있어서, 1) 은 시클로헥센인 방법.

청구항 35

청구항 13에 있어서, 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 상기 유기 화합물은 상기 브롬화 탄소질 흡착제의 총 중량에 대하여, 0.5wt% 내지 20wt% 범위의 양으로 존재하거나, 또는

상기 흡착제는 상기 브롬-함유 화합물과 접촉 후 상기 브롬화 탄소질 흡착제의 중량을 기준하여, 0.1 내지 20wt% 범위의 브롬 함량을 갖는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 특히 반-건성(CDS), 고-습도(SDA), 및 완전 습식 SO_2 스크러버에 수은 흡착제로서 특히 사용될 때, 우수한 성능 특성들을 갖는 흡착제, 뿐만 아니라 상기 성능이 개선된 흡착제의 제조방법, 및 가스 스트림 및 수용액 또는 수성 스트림으로부터 수은 및 가능하면 1종 이상의 다른 중금속들을 제거하는데 상기 새로운 흡착제의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

기체-상 브롬화 분말 활성탄(예를 들면, B-PAC, Albemarle Corporation에 의해 제조)은 수은을 함유하는 가스 스트림으로부터 수은 방출조절을 위한 효과적인 흡착제이다. 수은에 대한 브롬화 분말 활성탄 흡착제의 합성 및 사용량에 대한 다양한 참고문헌들 중에서 Nelson, Jr.의 미국특허 제6,953,494호를 참조한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 상업적으로-사용가능한 브롬화 탄소질 흡착제에서 브롬의 약 70% 내지 약 100%가 수 침출성(water leachable, WL)이다. 흡착제는 시스템으로 재순환되기 때문에, 이러한 침출성 브롬은 순환흡수제 스크러버(CDS)와 같은 반-습식 SO₂ 스크러버, 분무건조기 흡수제(SDA)와 같은 고습도 스크러버, 및 완전-습식 SO₂ 스크러버에서 브롬화 탄소질 흡착제의 성능에 부정적인 영향을 끼친다. 게다가, 용해된 브롬 종류는 이들 SO₂ 스크러버로부터 배출된 폐수들에 부정적인 충격을 줄 수 있었다.
- [0004] 물 또는 수성 현탁액 또는 수용액에 노출한 후 흡착제내에 남아 존재하는 브롬 탄소질 흡착제의 종류(species) 및/또는 비-수-침출성(NWL) 성분들의 양을 효과적으로 증가시키기 위한 방법, 즉 취급 및/또는 사용하는 동안, 물 또는 수성 시스템에 노출함으로써 또는 노출한 후, 흡착제로부터 제거된 흡착제내에 원래 존재한 종류들 및/또는 브롬-함유 성분들의 양을 감소시키는 방법이 발견될 수 있다면 상당히 유리할 것이다. 이러한 목적이 달성된다면, 반-건성 CDS, 고습도 SDA 및 완전 습식 SO₂ 스크러버에서 상기 흡착제들의 유용성이 개선될 수 있다. 그리고, 상기 흡착제는 미립자 조절장치로서 습식 전기 집진기(WESP)가 갖춰진 플랜트에 사용가능해질 것이다.
- [0005] 본 발명은 상기 목적들을 효과적이고, 경제적으로 효율적인 방법으로 성공적으로 수행할 것으로 믿어진다.

과제의 해결 수단

[0006] 발명의 간단한 비-제한적인 요약

- [0007] 본 발명은 브롬화 탄소질 흡착제의 표면 상에서 비-수-침출성(NWL) 브롬 종류(species)의 부분을 증가시키는 방법을 여러 실시형태들 중 하나로 제공한다. 이러한 실시형태에 따르면, 탄소질 기질은 브롬화(바람직하게는 기체-상 브롬화) 이전에, 도중에, 그리고/또는 이후에, 브롬 종류의 수 침출(water leaching)에 대한 흡착제의 내성을 증가시키는데 충분한 양으로, 분자내에 적어도 하나의 올레핀계 이중결합을 함유하는 유기 화합물로 처리(접촉)된다. 탄소질 기질의 브롬화를 실시할 때, 이들 재료들 사이의 접촉시간은 원하는 브롬화 수준에 도달하기에 충분하도록 길어야 한다. 이것은 결과적으로 흡착제의 브롬 내용물의 수 침출로 인해 흡착제의 효율성의 손실을 막는 것을 도와준다.
- [0008] 상기 조작 방법에서, 흡착제 자체가 올레핀성 처리제에 의한 처리 전에, 처리 중에, 그리고/또는 처리 후에 브롬화되든 안되든, 올레핀성 처리제는 탄소질 흡착제에 의해 흡수되고, 탄소질 흡착제와 어떻게든 단단하게 연합되거나 결합된다. 놀랍게도, 브롬화 전에, 브롬화 중에, 그리고/또는 브롬화 후에, 상기 처리는 브롬화 탄소질 흡착제의 표면상의 내수성(물로 추출하는 것에 대한 저항성) 브롬 종류의 양을 증가시킨다. 이러한 유의한 결과가 얻어지는 실제 메카니즘은 현재로서는 알려져 있지 않다. 알려져 있는 것은, 음이온성 브롬화물(Br⁻) 및 물리적으로-흡착된 Br₂ 종류들이 수 침출성인 반면, 공유원자가, 화학흡착, 및/또는 다른 메카니즘을 포함할 수 있는 다른 형태들이 물에 의해 침출되지 않는다는 사실과, 본 발명에 따른 올레핀성 처리제에 의해 처리하면, 수 침출성으로 인한 브롬 및/또는 브롬-함유 성분들 및/또는 종류들의 손실에 대한, 브롬화 탄소질 흡착제의 내성이 더욱 커진다는 사실이다.
- [0009] 이하에 더욱 상세히 설명되는 바와 같이, 본 발명은 수 침출성 브롬 종류의 양이 70%에서 10% 미만으로 감소된 브롬화 탄소질 흡착제의 형성을 가능하게 하였다. 게다가, 상기 처리된 NWL 브롬화 분말 활성탄 흡착제의 수는 포착성능은 상기 처리되지 않은 브롬화 분말 활성탄 흡착제(즉, 상업용 B-PAC)의 수는 포착성능과 유사하다. 따라서, 지금까지 진행된 실험작업에서 올레핀성 처리제 자체에 의한 처리는 브롬화로 인한 수은제거(mercury sequestration)효과에 큰 역효과를 미치지 않았다. 특허청구범위를 포함하여 본 명세서에 사용된, 각 용어들 "제거(sequestration), 제거하는, 및 제거된" 및 용어 "포착(capture)"은 제거(removal)를 의미한다.
- [0010] 따라서, 본 발명의 다른 실시형태에서, 취급 또는 사용하는 동안 물, 수용액 및/또는 수성 현탁액에 노출시킬 때 수 침출에 대한 내성이 증가된 브롬화 탄소질 흡착제 조성물이 제공되며, 상기 흡착제는 브롬화(바람직하게는, 기체-상 브롬화) 전, 브롬화 중 및/또는 브롬화 후에, 올레핀성 처리제와 접촉된다. 상기 접촉은 브롬 종류의 수 침출에 대한 브롬화 흡착제의 내성을 증가시키는데 충분한 양의 올레핀성 처리제를 사용하여 진행된다. 브롬화는 바람직하게는 기체-상 브롬화이다.

- [0011] 본 발명의 또다른 실시형태는 수은 및/또는 수은-함유 화합물 및/또는 종류를 수은-함유 가스 스트림으로부터 제거하고/하거나, 1종 이상의 다른 중금속 또는 다른 오염원들을 가스 스트림으로부터 제거하는 방법으로서,
- [0012] 상기 방법은 다음 단계를 포함한다:
- [0013] ▶ 브롬-함유 화합물에 의한 처리(브롬화 처리) 전에, 처리 중에, 그리고/또는 처리 후에, 수은 및/또는 수은-함유 화합물 및/또는 종류를 흡착할 수 있는 탄소질 기질의 능력을 증가시키는데 유효한 양의, 기체 또는 액체 형태의 브롬-함유 화합물에 의해 탄소질 기질을 처리하는 과정, 물에 의해, 브롬 및/또는 브롬-함유 성분들 및/또는 종류가 수 침출되는 것에 대한 흡착제의 내성을 증가시키는데 충분한 양으로 1종 이상의 올레핀성 처리제에 의해 탄소질 기질을 처리하는 과정에 의해 브롬화 탄소질 흡착제를 제공하는 단계;
- [0014] ▶ 기체 또는 액체 형태의 브롬-함유 화합물 및 1종 이상의 올레핀성 처리제에 의해 처리된 흡착제를 수은 및/또는 1종 이상의 다른 중금속들 또는 다른 오염원들을 함유하는 가스 스트림에 주입함으로써, 상당량의 상기 흡착제가 상기 처리된 가스 스트림으로부터 수은 및/또는 수은-함유 화합물 및/또는 종류, 및/또는 1종 이상의 다른 중금속들 또는 다른 오염원들을 흡착시키는데 충분한 양으로 상기 가스 스트림의 적어도 일부에 널리 분산되는 단계; 및
- [0015] ▶ 상기 처리된 가스 스트림으로부터 흡착제를 수집 및 제거하는 단계.
- [0016] 본 발명의 또다른 실시형태는 브롬 종류의 수 침출에 대한 내성이 증가된 브롬화 탄소질 흡착제의 제조방법으로서, 상기 방법은 수은 및/또는 수은-함유 화합물 및/또는 종류를 흡착할 수 있는 탄소질 기질의 능력을 증가시키는데 충분한 시간동안 기체 또는 액체 형태의 브롬-함유 화합물과 탄소질 기질을 접촉시키는 단계, 및 수 침출로 인한 브롬 종류의 손실에 대한 브롬화 흡착제의 내성을 증가시키는데 충분한 양으로 상기 탄소질 기질을 올레핀성 처리제와 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0017] 본 발명의 다른 실시형태는 브롬 종류의 수 침출에 대한 내성이 증가된 브롬화 흡착제를 제조하는 방법이다. 이 방법은 브롬화 탄소질 흡착제를 1종 이상의 올레핀성 처리제와 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0018] 본 발명의 브롬-함유 화합물 또는 올레핀성 처리제가 탄소질 기질과 접촉되도록 주입되어 본 발명의 브롬화 탄소질 흡착제를 형성하는 모든 상황에서, 주입된 올레핀성 처리제의 총량 및/또는 브롬-함유 화합물의 총량은 이들이 사용되기 위한 기능을 제공하는 적당한 목표 정량을 달성하는데 충분해야 한다. 즉, 주입된 브롬-함유 화합물의 목표 총량은 얻어진 브롬화 및 올레핀 처리된 탄소질 기질의 수은 제거효과를 개선시키는데 적어도 충분해야 한다. 이와 유사하게, 주입된 올레핀성 처리제의 총량은 브롬 종류의 수 침출에 대한 브롬화 및 올레핀 처리된 탄소질 기질의 내성을 개선시키는데 적어도 충분해야 한다. 그러므로, 브롬-함유 화합물 및 올레핀성 처리제의 각 공급속도는 각 공급시간이 적당한 시간내에 각 물질의 적당한 목표량을 제공하기 위해 충분히 지속적이어야 되도록 조절되어야 한다. 따라서, 공급물의 속도가 높아질수록, 공급시간이 짧아지며, 및 역으로 공급물의 속도가 낮아질수록 공급시간이 길어진다.
- [0019] 본 발명의 상기 및 다른 실시형태 및 특징들은 본 발명의 상세한 설명, 첨부된 특허청구범위 및 도면으로부터 더욱더 분명해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 4개의 다른 브롬화 분말 활성탄 조성물(Albemarle Corporation에 의해, 기체-상 브롬화를 통해 제조) 및 4개의 다른 브롬화물 염 함침된 분말 활성탄 조성물(이 중 하나는 다른 제조사에 의해 상업용으로 구입가능하며, 나머지 세개는 염 함침 방법에 의해 실험실에서 제조됨)의 실험에서, 있다면, 수 침출성 브롬의 정도를 표시하는 막대 그래프이다. 이러한 결과들은 본 발명에 선행하는 당 분야의 상태를 설명한다.
- 도 2는 미립자들을 포착하기 위한 패브릭 필터를 갖춘 SDA에서 여러 종류들의 브롬화 분말 활성탄 조성물의 수은 조절 특성들을 비교하는 전체규모 수은 조절 테스트의 결과를 표시하는 그래프이다. 이 테스트에서, 1개의 브롬화 분말 활성탄 조성물, B-PAC(Albemarle Corporation에 의해 제조, 기체-상 브롬화를 통해 제조됨), 및 2개의 다른 브롬화물-염-함침된 분말 활성탄 조성물, Brsalt PAC B 및 Brsalt PAC C(이 2개 모두 상업용으로 구입가능함)가 평가되었다. B-PAC에 의해 얻어진 더 나은 수은 환원결과는 이의 재생 및 재사용을 통해 B-PAC 흡착제내 일부 브롬의 보유에 기여한다. 이러한 결과들은 또한, 본 발명에 선행하는 당 분야의 상태를 설명한다.
- 도 3은 6개의 다른 브롬화 분말 활성탄 조성물에서 수-침출성 브롬 종류 및 비-수-침출성 브롬 종류를 설명하는 막대 그래프이다. 상기 막대 그래프에서, 실시예 1, 2, 3 및 4는 기체 브롬 및 올레핀성 처리제(시클로헥센) 모

두에 의해 상업용 PAC를 처리하는 것을 포함한 본 발명의 조성물이며, 및 비교실시에 1 및 2는 본 발명의 조성물이 아니며, 그 이유는 기체 브롬 및 염 상(salt phase) 브롬화물(NaBr)에 의해 브롬화되는 반면 올레핀성 처리제에 의해 처리되지 않았기 때문이다. 도 3을 위한 데이터는 표 1에 또한 나타나 있다.

도 4는 물 추출 전 및 후에 실시예 1, 2, 3 및 4의 수은 흡착정도를 비교하는 막대 그래프이다. 도 4는 또한, 물 추출 감소 후에 비교실시에 1 및 2의 수은 흡착 정도를 나타낸다. 비교실시에 2에서, 표면 상에 브롬이 거의 남아있지 않았기 때문에, 흡착제의 수은제거는 분명한 PAC의 수준으로 거의 감소되었다. 비교실시에 1은 아마도, 물 추출 후에 그 브롬의 약 30%를 보유하기 때문에, 분명한 PAC보다 높은 수은 흡착을 가졌다. 본 막대 그래프에서 다시, 실시예 1, 2, 3 및 4는 본 발명에 따라 얻어진 결과들을 나타낸다. 비교실시에 1 및 2는 본 발명에 속하지 않는 브롬화 분말 활성탄 조성물을 사용하여 얻어진 결과들이다. 도 3 및 도 4 사이의 차이점은 도 4가 물 추출전 및 물 추출후에 샘플에서 얻어진 수은 흡착 결과들을 나타낸다는 점이다(물 추출후 샘플들은 도 3의 샘플과 동일함).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 편의를 위해, 용어 "분자내 1개 이상의 올레핀계 이중결합을 함유하는 유기 화합물"은 "본 발명의"에 의해 추가로 수정되든지 안되든지, 이하에 종종 "올레핀성 처리제"로 언급된다. 그리고, 용어 "올레핀성 처리제"는 상기와 같이 수정되든지 안되든지, 분자내에 1개 이상의 올레핀성 이중결합을 함유하는 단일 유기화합물이 인용되는 경우, 및 분자내에 1개 이상의 올레핀성 이중결합을 함유하는 (복수의) 유기화합물의 혼합물이 인용되는 경우만을 언급된다.
- [0022] 본 명세서에 전반적으로 사용된 용어들 "브롬화 흡착제" 및 "브롬화 흡착제들"은 특별히 지시되지 않는한, 본 발명의 브롬화 탄소질 흡착제들을 의미한다.
- [0023] **탄소질 기질 조성물**
- [0024] 탄소질 기질은 탄소계 흡착제이다. 본 발명은 효과에 있어서 일부 차이가 기대되더라도, 대부분, 모두는 아니지만, 다른 공급원료로 제조된 탄소계 흡착제 조성물에 적용할 수 있는 것으로 간주된다. 따라서, 주어진 탄소질 기질의 효과가 성립되지 않은 주어진 상황에서, 상기 기질의 적합성은 당 분야에서 이하에서 또는 다른데서 언급되는 기술들을 사용하여, 상기 조성물의 물 추출물의 일부 실험실 실험을 수행하는 간단한 편법에 의해 측정될 수 있다.
- [0025] 적당한 탄소질 기질은 활성탄(activated carbon), 활성목탄(activated charcoal), 활성 코크스, 카본 블랙, 찰르, 연소과정으로부터의 미연탄 또는 부분-연탄, 등을 포함한다. 탄소질 기질의 혼합물도 사용될 수 있다. 바람직한 탄소질 기질은 활성탄, 보다 바람직하게는 분말 활성탄(PAC)이다. 때로는, 분말 활성탄이 코코넛 껍데기, 목재, 갈탄, 아탄, 무연탄, 아역청탄 및/또는 역청탄으로부터 제조되는 것이 바람직하다. PAC를 위한 또다른 공급원들이 사용가능함을 입증할 수 있다.
- [0026] 적당한 분말 활성탄 기질의 예로는 하기와 같다:
- [0027] PAC 타입 1 (PAC1) - 다양한 종류의 목재로부터 제조된 PAC.
- [0028] PAC 타입 2 (PAC2) - 역청탄으로부터 제조된 PAC.
- [0029] PAC 타입 3 (PAC3) - 다양한 종류의 코코넛 껍데기로부터 제조된 PAC.
- [0030] PAC 타입 4 (PAC4) - 다양한 무연탄으로부터 제조된 PAC.
- [0031] PAC 타입 5 (PAC5) - 아탄, 석탄과 토탄 사이의 어느 정도 특성들을 갖는 연질 갈색 연료로부터 제조된 PAC.
- [0032] 상기 PAC 타입은 도면 및/또는 실시예에 보고된 실험에 사용되었다.
- [0033] 상기 지정한 바와 같이, 본 발명에 따라 (i) 브롬에 의한 브롬화, 및 특히 기체-상 브롬화, 및 (ii) 올레핀성 처리제에 의한 처리 전에, 처리 중에 그리고/또는 처리 후에 발생하는 브롬화에 의한 올레핀성 처리제에 의한 처리를 조합하여 사용함으로써, PAC가 개선될 수 있다. 위에서 설명한 바와 같이, 탄소질 기질로부터 탄소질 기질로 개선되는 정도는 다른 탄소질 기질들의 구성, 성질들, 및 특성들에 있어서 차이 때문에 아마도 다를 것이다.

[0034] **본 발명의 올레핀성 처리제**

[0035] 활성탄이 올레핀과 같은 유기 재료들을 흡착할 수 있다는 사실은 지금까지 보고되어 왔다. 그러나, 알려진 바로는, 브롬화 PAC를 올레핀성 처리제로 처리함으로써 물 추출물에 대한 내성을 개선시킬 수 있는 가능성을 기대 또는 예견하는 어떠한 정보를 아무도 발표하지 않았으며, 상기 브롬화는 본 발명에 따라 올레핀성 처리제에 의한 처리 전에, 처리 중에, 그리고/또는 처리 후에 진행된다.

[0036] 올레핀성 처리제는 적어도 하나의 올레핀성 이중결합을 함유하는 1종 이상의 유기 화합물이다. 일반적으로, 본 발명을 실시하는데 사용하기 위해 권장되는 올레핀성 처리제들에는 5가지 기본타입들이 있다. 이들은 하기와 같다:

[0037] 타입 1) 단일 올레핀계 이중결합을 함유하며, 이의 모이어티가 하기 구조식



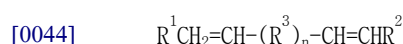
[0039] 으로 표시되는 지방족 또는 지환족 모이어티를 함유하는 유기 지방족 또는 지환족 화합물, 또는 2종 이상의 상기 화합물들의 혼합물.

[0040] 타입 2) 하기 구조식



[0042] (식에서, R^1 은 C_{1-3} 알킬기이며, 그리고 R^2 는 독립적으로 C_{1-3} 알킬기 또는 수소 원자임)으로 표시되는 단일 올레핀계 이중 결합을 함유하는 지방족 또는 지환족 모이어티를 함유하는 유기 지방족 또는 지환족 화합물; 또는 2종 이상의 상기 화합물들의 혼합물.

[0043] 타입 3) 콘쥬게이트 또는 비콘쥬게이트 이중결합 쌍을 함유하고, 하기 구조식



[0045] (식에서, R^1 은 수소원자 또는 1 내지 약 4개 범위의 탄소원자를 갖는 알킬기이며, R^2 는 독립적으로 수소원자 또는 2 내지 약 4개 범위의 탄소원자를 갖는 알킬기이며, 그리고 R^3 은 1 내지 약 4개 범위의 탄소원자를 갖는 알킬렌기이며, 그리고 n 은 0 또는 1임)으로 표시되는 비-환형 지방족 유기 화합물; 또는 2종 이상의 상기 화합물들의 혼합물.

[0046] 타입 4) 콘쥬게이트 이중결합 쌍, 그렇지 않으면 포화 지방족 5-원 고리 또는 콘쥬게이트 또는 비-콘쥬게이트 이중결합 쌍, 그렇지 않으면 포화 지방족 6 내지 10-원 고리계를 함유하는 지환족 유기 화합물.

[0047] 타입 5) 바람직하게 치환된 또는 비치환된 벤젠고리인 방향족 고리계에 직접 결합된 1 또는 2개의 비닐 치환체들을 함유하는 유기 화합물.

[0048] 상기 타입 1) 유기 화합물의 비제한적인 구체예는 직쇄형 지방족 단일불포화 화합물, 예를 들면 1-펜텐; 2-펜텐; 1-펜텐 및 2-펜텐의 혼합물; 1-헥센; 2-헥센; 3-헥센; 1-헥센, 2-헥센, 및 3-헥센 중 둘 또는 셋의 혼합물; 1-헵텐; 2-헵텐; 3-헵텐; 1-헵텐, 2-헵텐, 및 3-헵텐 중 둘 또는 셋의 혼합물; 하나 이상의 액체 옥텐 이성질체, 예를 들면 1-옥텐; 하나 이상의 액체 노넨 이성질체, 예를 들면 1-노넨; 하나 이상의 액체 데센 이성질체, 예를 들면 1-데센; 및 상기 직쇄형 지방족 화합물들 중 2종 이상의 혼합물, 예를 들면 펜텐 및 헥센 이성질체의 혼합물, 헥센 및 옥텐 이성질체의 혼합물, 등을 포함한다. 상기 타입 1) 유기 화합물의 비제한적인 구체예는 상기 아주 약간 분지쇄형 열린 사슬 지방족 화합물을 추가로 포함하며, 그의 비제한적인 예는 3-3-디메틸-1-펜텐; 3-메틸-1-펜텐; 4-메틸-1-펜텐; 4-메틸-1-헥센; 5-메틸-1-헥센; 5-메틸-2-헥센; 및 상기 아주 약간 (remotely) 분지쇄형 열린 사슬 단일불포화 지방족 화합물의 2종 이상의 혼합물을 포함한다. 단일불포화 화합물의 다른 그룹은 환형 모노올레핀이며, 이것의 비제한적인 예는 사이클로펜텐; 사이클로헥센; 사이클로헵텐; 및 사이클로헵텐, 사이클로헥센, 및 사이클로헵텐의 둘 또는 셋의 혼합물을 포함한다. 추가로, 원한다면, 상기 타입 1) 유기 화합물의 구조식을 만족시키는 하나 또는 그 이상의 환형 모노올레핀을 갖는 하나 또는 그 이상의 열린 사슬 모노올레핀으로 조성된 혼합물이 사용될 수 있다.

- [0049] 타입 2) 화합물은 이중결합의 탄소원자 중 하나가 C₁₋₃ 알킬기에 의해 치환된 것 외에는 타입 1) 화합물과 유사하다. 상기 타입 2) 화합물의 몇가지 비제한적인 구체예는 2-메틸-1-펜텐; 2-에틸-1-펜텐; 2,3-디메틸-1-펜텐; 2,4-디메틸-1-펜텐; 2-메틸-2-펜텐; 2,3-디메틸-2-펜텐; 3,4-디메틸-2-펜텐을 포함한다.
- [0050] 상기 타입 3) 디엔-함유 유기 화합물의 비제한적인 구체예는 1,3-펜타디엔 (대표적인 콘주게이트 액체 디엔) 및 1,4-펜타디엔 (대표적인 비-콘주게이트 액체 디엔)을 포함한다.
- [0051] 포화 지방족 5-원 고리내에 콘주게이트 이중결합 쌍을 함유하거나, 또는 포화 지방족 6 내지 10-원 고리계에 콘주게이트 또는 비-콘주게이트 이중결합 쌍을 함유하는 상기 타입 4) 디엔-함유 지환족 유기 화합물의 비제한적인 구체예는 1,3-사이클로펜타디엔, 사이클로펜타디엔 다이머, 1,3-사이클로헥사디엔, 및 1,4-사이클로헥사디엔을 포함한다.
- [0052] 상기 타입 5) 유기 화합물의 비제한적인 구체예는 스티렌, 적어도 1개의 C₁₋₄-모노알킬-고리-치환된 스티렌, 디비닐벤젠, 또는 디비닐벤젠 및 에틸비닐벤젠 이성질체의 혼합물을 포함한다.
- [0053] Sigma-Aldrich 회사로부터 구입가능한 상기 한 혼합물은 디비닐벤젠 이성질체의 혼합물을 55% 포함하며(CAS[®] No. 1321-74-0), 나머지는 주로 3- 및 4-에틸비닐벤젠이다. 타입 1) 내지 타입 5)의 하나 또는 그 이상의 화합물은 본 발명에 따른 성능을 방해하지 않는 추가 치환체들을 함유할 수 있다. 전형적인 예로서 에테르 관능기(-O-)를 제공한다. 비용 및 유용성을 고려하면, 타입 1) 내지 타입 5)의 탄화수소 화합물이 보통 바람직하다.
- [0054] 올레핀성 처리제는 액체 형태 또는 기체 형태로 사용될 수 있으며; 액체 형태가 바람직하다. 브롬화 탄소질 흡착제의 총중량과 비교하여 올레핀성 처리제의 양은 브롬화 탄소질 흡착제의 총중량과 비교하여, 약 0.5 wt% 내지 약 20 wt%의 범위, 보다 바람직하게는 약 1 wt% 내지 약 15 wt%의 범위, 보다더 바람직하게는 약 1.5 wt% 내지 약 10 wt%의 범위, 및 더더욱 바람직하게는 약 2.5 wt% 내지 약 7.5 wt%이다. 일반적으로, 모든 올레핀성 처리제가 브롬화 탄소질 흡착제에 혼입된다.
- [0055] 또한, "액체" 및 "기체"는 화합물이 실제 운전 조건하에 노출되는 온도에서 화합물이 액체 상태 및/또는 기체 상태로 있는 것을 의미한다. 따라서, 실제 운전 또는 사용조건 동안 직면하는 온도하에서 액체 상태 및/또는 기체 상태라면, 화합물은 실온에서 고체일 수 있다. 선택된 반응조건에 영향을 끼칠 수 있는 한 요소는 올레핀성 처리제의 인화점이다.
- [0056] **브롬 공급원**
- [0057] 브롬-함유 화합물은 원소 브롬(Br₂) 및/또는 브롬화수소(HBr)이며, 보통 기체 형태 또는 액체 형태로 사용된다. 원소 브롬 및/또는 브롬화수소는 정상적으로 및 바람직하게는 기체 형태로 사용된다. 원소 브롬은 바람직한 브롬-함유 화합물이다. 전형적으로, 원소 브롬이, 특히 기체 형태로 사용되는 경우, 본 발명의 다양한 실시형태들을 실시하는데 사용하기 위한 바람직한 브롬 공급원이다. 미국특허 제6,953,494호에 설명된 바와 같이, 기체 브롬화수소가 사용될 수 있다. 이와 유사하게, 기체 브롬 및 기체 브롬화수소의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0058] **브롬화 반응조건**
- [0059] 탄소질 기질의 처리는 브롬-함유 화합물과의 접촉(브롬화)후, 브롬화 탄소질 흡착제의 중량을 기준으로, 흡착제가 약 0.1 내지 약 20wt% 브롬의 범위의 함유량을 가지도록 바람직하게 진행된다. 바람직하게는, 브롬화 흡착제는 브롬화 흡착제의 중량을 기준으로 약 0.5wt% 내지 약 15wt% 브롬, 보다 바람직하게는 약 2wt% 내지 약 12wt% 브롬을 가진다. 20wt% 초과인 브롬 양은 원하는 경우에 탄소질 기질에 혼입될 수 있다. 그러나, 흡착제내 브롬의 양이 증가함에 따라, 일부 환경하에서 흡착제로부터 브롬의 일부가 방출할 수 있는 가능성이 더욱 커진다. 보통, 브롬-함유 화합물에서 모든 브롬이 브롬화 흡착제에 혼입된다. 바람직한 브롬화 탄소질 흡착제는 브롬화 분말 활성탄이며, 특히 약 2wt% 내지 약 12wt% 브롬을 갖는 브롬화 분말 활성탄이며; 상기 흡착제는 Albemarle Corporation로부터 B-PAC, C-PAC 및 H-PAC로 상업적으로 구입가능하다.
- [0060] 브롬화는 전형적으로, 회분법 및 인플라이트(in-flight) 방법에 의해 높은 온도에서 진행된 기체-상 브롬화이다. 원소 브롬을 그의 기체 형태로 사용하기 위해, 약 60℃ 이상에서 가열 및 유지되어야 한다. 약 60℃ 내지 약 140℃ 범위의 온도는 기체 원소 브롬에 의해 수운을 위한 분말 활성탄 흡착제의 기체-상 브롬화를

위해 보통 사용된다. 기체 브롬에 의해 처리하는 것이 유리하며, 그 이유는 기체 상태에서, 브롬이 보다 균일하게 분말 활성탄 흡착제와 접촉하며, 수은-함유 가스 스트림에서 사용할때 그 안에 보통 존재하는 수은 불순물과 쉽게 반응하기 때문이다. 액체 브롬을 브롬-함유 기체로 전환하는 바람직한 방법은 가열된 랜스(lance)를 사용하는 것이다. 액체 브롬은 한쪽 끝에서 상기 가열된-랜스 시스템으로 계량될 수 있으며, 다른쪽 끝에서 기체 물질에 기체로 분포될 수 있다. 이와 관련하여, 기체-상 브롬화에 대하여 보다 상세한 설명을 위해, 미국특허 제 6,953,494호를 참조한다.

[0061] **NWL 흡착제를 형성하기 위한 공급모드**

[0062] 위에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 액체 또는 기체 형태의 브롬-함유 화합물 및 본 발명의 올레핀성 처리제를 별도로 공급하는 것을 포함한다. 그러므로, 최소 별도 공급물은 둘인데, 한 공급은 충분한 양의 브롬-함유 화합물을 제공하며, 및 다른 공급은 충분한 양의 본 발명의 올레핀성 처리제를 제공한다. 그러나, 본 발명의 브롬-함유 화합물 및 올레핀성 처리제의 원하는 총량은 상기 재료들 중 하나 또는 둘다의 복수 공급을 통해 얻어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 각 공급이 본 발명의 잇점을 제공하기 위해 충분히 공급된 재료의 최종 생성물 양 또는 얻어진 최종 생성물로 제공한다면, 각 공급물의 특정 수에 제한되지 않는데, 즉 브롬화때문에 수은에 대한 흡착제의 수은 제거효과가 개선되며, 본 발명의 올레핀성 처리제에 의한 처리 때문에 브롬 종류의 수 침출에 대한 내성이 증가된다.

[0063] 탄소질 기질의 브롬화는 올레핀성 처리제에 의한 처리 전에, 처리 중에 그리고/또는 처리 후에 실시될 수 있다. 바람직하게는, 브롬화는 올레핀성 처리제에 의한 처리 전에 또는 처리 후에 진행되며; 보다 바람직하게는 브롬화는 올레핀성 처리제에 의한 처리 후에 진행된다.

[0064] 본 발명의 실시 및 잇점을 보다더 인정하기 위해, 기체-상 브롬화 전에 그리고/또는 후에 올레핀성 처리제에 의한 분말 활성탄(PAC)의 처리를 포함하는 하기 실시예들이 개시된다. 본 실시예는 본 명세서에 개시된 주제를 위한 예시일 뿐, 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.

[0065] **실시예 1-4**

[0066] Albemarle Corporation에 의해 제조된 2개의 상업적으로 구입가능한 제품인 PAC3 흡착제 및 B-PAC3 흡착제를 본 실험예에 사용하였다. PAC3 흡착제는 브롬화되지 않은 분말 활성탄으로 구성되어 있으며, 그리고 B-PAC3 흡착제는 Albemarle Corporation에 의하여, 기체-상 브롬화를 통해 브롬에 의해 브롬화된 분말 활성탄으로 구성된다. 두 제품들의 샘플을 오븐내 130℃에서 2시간동안 따로 예비-건조하였다.

[0067] 본 발명의 올레핀성 처리제인 시클로헥센을 2개의 3mL 바이알에 옮기고, 그후 각각을 예비-건조된 PAC3 흡착제 또는 B-PAC3 흡착제의 샘플이 담긴 유리병의 바닥 중앙부에 따로 넣었다. 그후, 샘플병을 단단히 캡핑하고, 80℃에서 유지된 오븐에 넣었다. 모든 액체 시클로헥센이 증발된 후, 샘플병들을 교반하고, 샘플을 실온으로 냉각시켰다. 실시예 1 및 2는 시클로헥센에 의해 처리된 후, 기체-상 브롬에 의해 브롬화된 PAC3으로 구성되었다. 실시예 3 및 4는 브롬에 의해 미리 기체-상 브롬화된 후, 목표 정량의 시클로헥센이 담긴 병에서 각각 처리된 PAC3 흡착제의 샘플들로 구성되었다. 기체-상 브롬화 후 과정은 미국특허 제6,953,494호에 개시되어 있다. 각 처리 온도는 올레핀성 처리제로서 시클로헥센에 의한 것이다. 상기 4개의 샘플들에 대한 시클로헥센의 목표값은 최종 흡착제 상에서 3 또는 6wt%이었다. 실시예 1, 2, 3 및 4의 총 실제 브롬함량은 각각 흡착제의 5.32, 5.85, 6.62 및 6.86wt%이었다. 시클로헥센-처리된 샘플들을 표준 용매추출방법에 따라 물로 추출하였다.

[0068] 시클로헥센-처리된 B-PAC3의 비-물-침출성(NWL) 브롬 종류가 크게 증가하였다. 상기 실험결과들은 표 1에서 볼 수 있으며, 도 3에서 막대 그래프로 나타나 있다. 도 4에 도시된 바와 같이, 시클로헥센-처리된 B-PAC3의 수은 제거성능은 상업용으로 구입가능한 B-PAC3의 성능과 필적하였다(도 4). 따라서, 시클로헥센 올레핀성 처리제에 의한 처리는 시클로헥센-처리된 B-PAC3의 성능에 대하여 상당한 역효과를 가지지 않았다. 물 추출후, 이들 샘플들의 수은 흡착효능은 약간 낮아졌다. 시클로헥센-처리된 샘플들에 의한 수은 흡착의 운동에너지는 다소 낮아졌다는 사실을 인지해야 한다. 본 발명에 따른 처리는 CDS 또는 SDA를 포함하는 가스 세정작업, 및 완전 습식 SO₂ 스크리버를 사용한 시스템에 사용가능하고 바람직하다고 결론지었다. 한편, 상기 처리들이 인플라이트 및 원-패스 시스템과 같은 짧은 반응시간 조건을 포함하는 세정작업에 보다 제한되어 사용됨을 발견할 수 있다.

표 1

실시예	흡착제 성분	흡착제 브롬 함량	흡착제 탄화수소 함량	총 브롬 함량과 비교하여	
				수-침출성 브롬	비-수-침출성 브롬
1	PAC3 + 시클로헥센 +Br ₂	5.32 wt%	6 wt%	6 wt%	94 wt%
2	PAC3 + 시클로헥센 +Br ₂	5.85 wt%	3 wt%	17 wt%	83 wt%
3	B-PAC3 + 시클로헥센	6.62 wt%	6 wt%	25 wt%	75 wt%
4	B-PAC3 + 시클로헥센	6.86 wt%	3 wt%	28 wt%	72 wt%
비교예					
1	B-PAC3	7.30 wt%	0	73 wt%	27 wt%
2	NaBr-PAC5	3.95 wt%	0	98 wt%	2 wt%

[0069]

[0070] **NWL 브롬화 탄소질 흡착제의 적용**

[0071]

반-건조 SO₂ 스크러버(CDS) 또는 고-습도 스크러버(SDA)에서, 본 발명의 상기 브롬화 흡착제가 스크러버 장치의 가스 스트림 업스트림으로 주입되고, 브롬화 흡착제의 적어도 일부가 시스템에서 수없이 순환할 것이다. 가스 스트림으로 주입될 때, 브롬화 흡착제는 약 0.5 내지 약 15 lb/MMacf(8x10⁻⁶ 내지 240x10⁻⁶ kg/m³)의 속도로 전형적으로 주입된다. 바람직한 주입속도는 약 1 내지 약 10 lb/MMacf(16x10⁻⁶ 내지 160x10⁻⁶ kg/m³)이며; 약 2 내지 약 5 lb/MMacf(32x10⁻⁶ 내지 80x10⁻⁶ kg/m³)의 주입속도가 더욱 바람직하지만, 바람직한 주입속도는 수은 종류와 흡착제의 반응 속도, 흡착제의 수은 용량, 관련 수은 방출임계치, 및 특정 시스템 구성에 따라 다양한 것으로 이해된다.

[0072]

브롬화 흡착제는 주기적 단기간(CDS 경우에서 처럼) 및 장기간(SDA 경우에서 처럼)에 물과 접촉할 것이다. 그의 브롬함량은 침출가능하지 않기 때문에, 이러한 흡착제는 적용되는 내내 그의 높은 수은 포착능력을 유지한다(브롬은 수은 제거 또는 포착에 활성적인 종류임). 완전-습식 SO₂ 스크러버에서, 브롬화 흡착제는 습식 스크러버의 가스 스트림 업스트림으로 주입되거나, 또는 스크러버의 액체로 직접 주입된다. 상기 액체와 함께, 브롬화 흡착제는 스크러버내에서 여러번 재순환하며, 그의 수은포착능력을 유지할 것이다. 대조적으로, 표 1에 개시되고, 도 3에 도시된 비교실시예 2의 결과는 브롬화물 염 PAC가 시스템을 한번 통과할때 그의 브롬을 거의 모두 잃고, 본 발명에 따라 제조된 비-물-침출성(NWL) 브롬화 탄소질 흡착제로서 효과적이지 않을 것인 반면, 올레핀성 처리제는 브롬화 전에, 브롬화 중에, 그리고/또는 브롬화 후에 사용된다는 것을 보여준다.

[0073]

본 명세서에서 전반적으로 사용된, "가스 스트림"은 한 방향으로 이동하는 다량의 가스를 의미한다. 가스 스트림의 예로는 연소 가스 및 연도가스(flue gas)가 포함되며, 이들 모두가 수은 종류 및/또는 다른 오염원들을 종종 함유한다.

[0074]

본 발명의 비-물-침출성 브롬화 흡착제는 수은 외에, 또는 수은에 더해, 다른 중금속과 같은 오염원들을 제거하는데 사용할 수 있다.

[0075]

실제 운전온도 조건하에서 사용할 때, 본 발명의 NWL 브롬화 탄소질 흡착제는 300°F(약 149°C) 미만의 온도에 전형적으로 노출될 것이라는 것을 주지해야만 한다. NWL 브롬화 탄소질 흡착제는 이들 온도조건하에서 열적으로 안정된 것으로 간주된다.

[0076]

흡착제 입자들이 가스 스트림에 의해 미립자 수집장치로 옮겨지며, 여기에서 흡착제 입자들이 수집된다. 전형적인 미립자 수집장치는 전기 집진기(ESP) 및 패브릭 필터(백하우스 필터)를 포함한다. 반-건조에서, 높은 습도에서, 그리고 습식 적용에서 사용하기 위해, 패브릭 필터가 바람직한 수집장치이다.

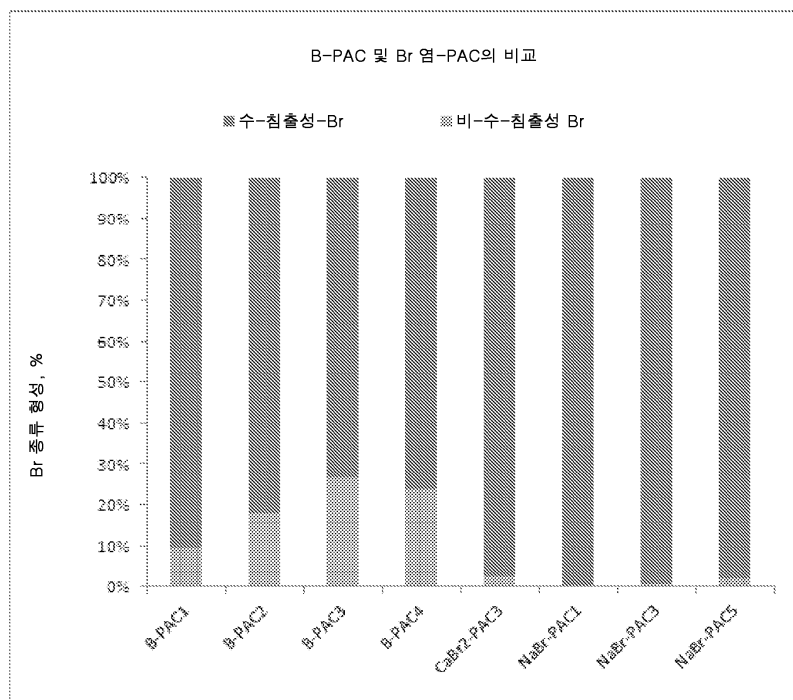
[0077]

본 발명의 특허청구범위를 포함한 상세한 설명의 어디에서 사용하든, 본 발명의 방법 및/또는 조성물과 관련하여 사용되는 바와 같은, 용어 "수은을 위한 흡착제", "수은용 흡착제", "수은 흡착제(adsorbent)" 및 "수은 흡착제(sorbent)"는 같은 것을 의미한다. 이 용어들은 같은 것에 대하여 표현만 단순히 다르게 표현한 것이다.

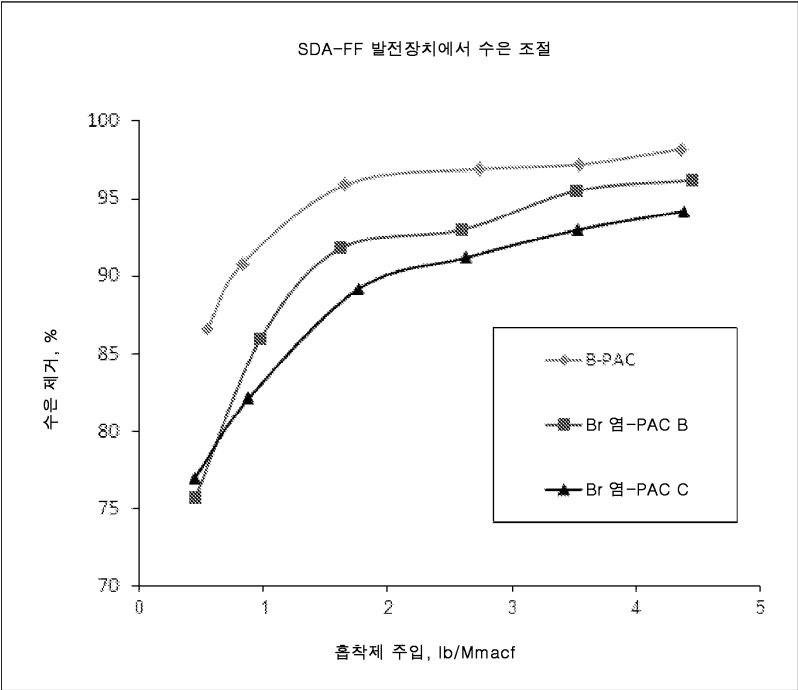
- [0078] 본 명세서 또는 특허청구범위의 어디에서든 화학명 또는 구조식으로 언급한 성분들은 단수 또는 복수로 언급되든지, 화학명 또는 화학적 타입으로 언급된 다른 물질(예를 들면, 다른 성분, 용매 등)과 접촉하기 전에 존재한 것으로 확인된다. 어떤 화학적 변화, 변형 및/또는 반응이 일어나는 것은 중요하지 않으며, 만약 중요하다 하더라도, 그와 같은 변화, 변형 및/또는 반응과 같이, 얻어진 혼합물 또는 용액에서 일어나는 것은 본 발명에 따른 조건하에 특정 성분들에서 가져오는 자연스러운 결과이다.
- [0079] 본 발명은 본 명세서에 인용된 물질들 및/또는 과정들을 포함하거나, 구성되거나, 또는 필수적으로 구성될 수 있다.
- [0080] 다르게 표현한 것 외에, 본 명세서에 사용된 단수표현은 제한의 의미로 해석되지 않으며, 특허청구범위를 그 표현이 인용하는 단일요소로 제한하는 것으로 간주되지 않아야 한다. 오히려, 본 명세서에 사용된 단수표현은 다르게 표현하지 않는한, 1개 이상의 상기 요소들을 커버하는 의도로 사용된다.
- [0081] 본 발명은 그의 실시에서 상당히 변형하기 쉽다. 그러므로, 상기 설명은 제한하는 것으로 해석되지 않으며, 본 발명을 상기 설명한 특정 실시예들로만 한정하는 것으로 간주되지 않아야 한다.

도면

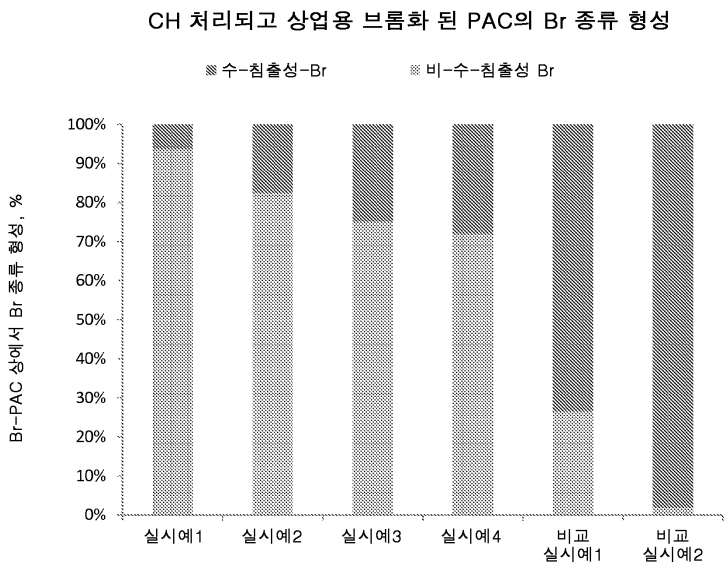
도면1



도면2



도면3



도면4

