



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105263615 B

(45)授权公告日 2018.08.03

(21)申请号 201480013268.7

(22)申请日 2014.03.14

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105263615 A

(43)申请公布日 2016.01.20

(30)优先权数据
61/794650 2013.03.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.09

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/028795 2014.03.14

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/144401 EN 2014.09.18

(73)专利权人 阿尔比马尔公司

地址 美国路易斯安那州

(72)发明人 Q.周 S.B.霍里施 J.C.帕克斯
W.S.皮克雷尔 C.J.奈尔帕

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 赵苏林 黄希贵

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/02(2006.01)

B01J 20/32(2006.01)

B01D 53/64(2006.01)

C01B 32/354(2017.01)

审查员 宋佩

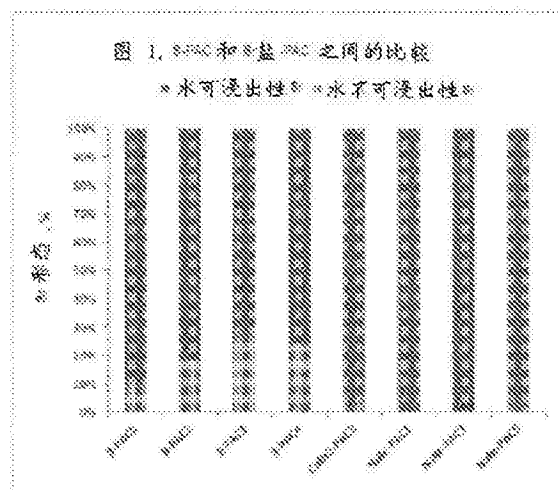
权利要求书3页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

烟气吸着剂、其生产方法及其用于从气流流
中去除汞的用途

(57)摘要

公开了特别是在半干(CDS)、高含水量(SDA)和全湿式SO₂洗涤器中用作吸着剂时,具有优良的水可浸出性能特征的吸着剂。还公开了用于生产此类性能增强型吸着剂的方法,及使用此类吸着剂从各种气流流中去除汞和可能地一种或多种其它重金属或其它污染物的方法。所述吸着剂是经含溴化合物特别是气态溴和经含有至少一个烯烃双键的至少一种有机化合物处理的含碳基质。



1. 一种用于增加溴化含碳吸着剂对溴类物质水浸出的抗性的方法,所述方法包括使含碳基质与量足以增加所述溴化含碳吸着剂对溴类物质水浸出的抗性的至少一种含有至少一个烯烃双键的有机化合物接触,其中所述含碳基质的溴化在使所述含碳基质与所述有机化合物接触之前、期间和/或之后进行。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述溴化用气态单质溴进行。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述溴化用呈气体或液体形式的足够量的含溴化合物进行,以增强所述含碳基质吸附汞和/或含汞化合物的能力。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机化合物呈液体形式。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述含碳基质为粉末状活性碳。

6. 一种用于生产对溴类物质水浸出的抗性增加的溴化含碳吸着剂的方法,所述方法包括使溴化含碳吸着剂与至少一种含有至少一个烯烃双键的有机化合物接触。

7. 一种用于从气体流中去除汞和/或含汞化合物的方法,所述方法包括以下步骤:

►将溴化含碳吸着剂注入含有汞和/或含汞化合物的气体流中,由此一定量的所述溴化含碳吸着剂按足以从所述气体流中吸附汞和/或含汞化合物的量广泛分散于所述气体流的至少一部分中;以及

►从这样处理的气体流中收集并去除所述溴化含碳吸着剂;或

►将溴化含碳吸着剂注入所述洗涤器装置上游的气体流中,其中所述洗涤器装置为半干式洗涤器或高含水量洗涤器;或

►将溴化含碳吸着剂注入湿式洗涤器上游的气体流中或直接注入湿式洗涤器的液体中;

其中已经通过使含碳基质与量足以增加所述溴化含碳吸着剂对溴类物质水浸出的抗性的至少一种含有至少一个烯烃双键的有机化合物接触来形成所述溴化含碳吸着剂,其中所述含碳基质的溴化在使所述含碳基质与所述有机化合物接触之前、期间和/或之后进行。

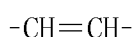
8. 一种溴化含碳吸着剂组合物,其在处理或使用期间暴露于水、水溶液和/或水悬浮液时,对水浸出的抗性增加,其中已经通过在溴化之前、期间和/或之后使含碳基质与量足以提供增加的溴化含碳吸着剂组合物对水浸出的抗性的至少一种含有至少一个烯烃双键的有机化合物接触来形成所述溴化含碳吸着剂。

9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述溴化用呈气体形式的含溴化合物进行。

10. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述溴化用气态单质溴进行。

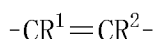
11. 根据权利要求1-4和6-7中任一项所述的方法,其中所述含有至少一个烯烃双键的有机化合物:

1) 是含有含单个烯烃双键的脂肪族或脂环族部分的有机脂肪族或脂环族化合物,所述部分用下式表示



或两种或更多种此类化合物的混合物;或

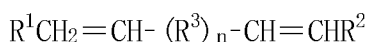
2) 是含有含单个用下式表示的烯烃双键的脂肪族或脂环族部分的有机脂肪族或脂环族化合物



其中 R^1 为 C_{1-3} 烷基并且 R^2 独立地为 C_{1-3} 烷基或氢原子;或两种或更多种此类化合物的混

合物;或

3) 是含有一对共轭或非共轭双键并且用下式表示的非环状脂肪族有机化合物



其中 R^1 为氢原子或具有1至4个碳原子的烷基, R^2 独立地为氢原子或具有2至4个碳原子的烷基,并且 R^3 为含有1至4个碳原子的亚烷基,并且 n 为0或1;或两种或更多种此类化合物的混合物;或

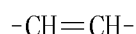
4) 是在其它部分饱和的脂肪族5元环中含有一对共轭双键或在其它部分饱和的脂肪族6至10元环系中含有一对共轭或非共轭双键的脂环族有机化合物,或两种或更多种此类化合物的混合物;或

5) 是含有一个或两个与芳香环系直接键合的乙烯基取代基的有机化合物,或两种或更多种此类化合物的混合物。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中5)中含有一个或两个与芳香环系直接键合的乙烯基取代基的所述有机化合物的所述芳香环系是经取代或未经取代的苯环。

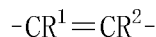
13. 根据权利要求8-10中任一项所述的组合物,其中所述含有至少一个烯烃双键的有机化合物:

1) 是含有含单个烯烃双键的脂肪族或脂环族部分的有机脂肪族或脂环族化合物,所述部分用下式表示



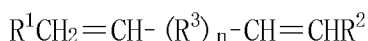
或两种或更多种此类化合物的混合物;或

2) 是含有含单个用下式表示的烯烃双键的脂肪族或脂环族部分的有机脂肪族或脂环族化合物



其中 R^1 为 C_{1-3} 烷基并且 R^2 独立地为 C_{1-3} 烷基或氢原子;或两种或更多种此类化合物的混合物;或

3) 是含有一对共轭或非共轭双键并且用下式表示的非环状脂肪族有机化合物



其中 R^1 为氢原子或具有1至4个碳原子的烷基, R^2 独立地为氢原子或具有2至4个碳原子的烷基,并且 R^3 为含有1至4个碳原子的亚烷基,并且 n 为0或1;或两种或更多种此类化合物的混合物;或

4) 是在其它部分饱和的脂肪族5元环中含有一对共轭双键或在其它部分饱和的脂肪族6至10元环系中含有一对共轭或非共轭双键的脂环族有机化合物,或两种或更多种此类化合物的混合物;或

5) 是含有一个或两个与芳香环系直接键合的乙烯基取代基的有机化合物,或两种或更多种此类化合物的混合物。

14. 根据权利要求13所述的组合物,其中5)中所述有机化合物的所述芳香环系是经取代或未经取代的苯环。

15. 根据权利要求11所述的方法,其中所述含有至少一个烯烃双键的有机化合物是含有含单个烯烃双键的脂肪族或脂环族部分的有机脂肪族或脂环族化合物,所述部分用下式表示

-CH=CH-

或两种或更多种此类化合物的混合物。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述含有至少一个烯烃双键的有机化合物为环己烯。

17. 根据权利要求1-4和6-7中任一项所述的方法, 其中所述含有至少一个烯烃双键的有机化合物的量相对于所述溴化含碳吸着剂的总重量, 在0.5重量%至20重量%的范围内, 和/或其中基于与含溴化合物接触之后的溴化含碳吸着剂的重量, 所述溴化含碳吸着剂具有在0.1至20重量%范围内的溴含量。

18. 根据权利要求13所述的组合物, 其中所述含有至少一个烯烃双键的有机化合物是含有含单个烯烃双键的脂肪族或脂环族部分的有机脂肪族或脂环族化合物, 所述部分用下式表示

-CH=CH-

或两种或更多种此类化合物的混合物。

19. 根据权利要求18所述的组合物, 其中所述含有至少一个烯烃双键的有机化合物为环己烯。

20. 根据权利要求8-10中任一项所述的组合物, 其中所述含有至少一个烯烃双键的有机化合物的量相对于所述溴化含碳吸着剂的总重量, 在0.5重量%至20重量%的范围内, 和/或其中基于与含溴化合物接触之后的溴化含碳吸着剂的重量, 所述溴化含碳吸着剂具有在0.1至20重量%范围内的溴含量。

烟气吸着剂、其生产方法及其用于从气体流中去除汞的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及特别是在半干(CDS)、高含水量(SDA)和全湿式SO₂洗涤器中用作汞吸着剂时具有优良的性能特征的吸着剂,以及用于生产此类性能增强型吸着剂的方法,及此类新颖吸着剂从气体流和水溶液或水流中去除汞和可能地一种或多种其它重金属的用途。

[0002] 背景

[0003] 气相溴化粉末状活性炭(例如,由Albemarle Corporation生产的B-PAC)是在含汞气体流中用于汞排放控制的有效吸着剂。Nelson, Jr.的美国专利第6,953,494号是对溴化粉末状活性炭吸着剂的合成和用法各种参考之一。

[0004] 可商购获得的溴化含碳吸着剂中约70%至约100%的溴是水可浸出(WL)的。因为吸着剂再循环到系统中,所以这种可浸出的溴在半湿式SO₂洗涤器(例如循环吸附洗涤器(CDS))、高含水量洗涤器(例如喷雾干燥吸附器(SDA))和全湿式SO₂洗涤器中对溴化含碳吸着剂的性能有负面影响。同样,溶解的溴类物质可对从这些SO₂洗涤器排出的废水有负面影响。

[0005] 如果可以找到一种有效增加溴化含碳吸着剂中在暴露于水或含水悬浮液或水溶液之后仍存在于吸着剂中的水不可浸出(NWL)组分和/或物质的量的方式,即减少在处理和/或使用期间通过暴露于水或含水体系或在暴露于水或含水体系之后从吸着剂中去除的最初存在于吸着剂中的含溴组分和/或物质的量的方式,将具有相当大的优势。如果可以实现这个目标,则这样将增强此类吸着剂在半干式CDS、高含水量SDA和全湿式SO₂洗涤器中的实用性。另外,此类吸着剂将用于装备有作为颗粒控制设备的湿式静电除尘器(WESP)的车间中。

[0006] 据信本发明已经以有效且经济高效的方式成功地实现了前述目标。

[0007] 发明的非限制性概述

[0008] 本发明在其中一个实施方案中提供了一种用于增加溴化含碳吸着剂的表面上水不可浸出(NWL)溴类物质的分数的方法。依据该实施方案,在溴化(优选气相溴化)之前、期间和/或之后按足以增加吸着剂对溴类物质水浸出的抗性的量,用分子内含有至少一个烯烃双键的有机化合物处理(接触)含碳基质。当进行含碳基质的溴化时,这些物质之间的接触时间应足够长以达到所需溴化水平。这继而帮助防止由于吸着剂溴含量的水浸出引起的吸着剂的效力丧失。

[0009] 在以上操作方法中,烯烃处理剂被含碳吸着剂吸附并且变成以某种方式与含碳吸着剂牢固缔合或键合,不管吸着剂本身在用烯烃处理剂处理之前、期间和/或之后是否被溴化。令人惊讶地,在溴化之前、期间和/或之后的此类处理增加了溴化含碳吸着剂表面上耐水(抗水萃取)溴类物质的量。实现这种有利结果的实际机制目前未知。已知的是溴阴离子(Br⁻)和物理吸附的Br₂物质是水可浸出的,而可能涉及共价、化学吸附和/或其它机制的其它形式不可被水浸出并且依据本发明用烯烃处理剂处理导致溴化含碳吸着剂对由于水浸出引起的溴和/或含溴组分和/或物质损失的抗性更高。

[0010] 正如下文将要更详细地显示那样,本发明已经使得能够形成其中水可浸出性溴类

物质的量从70%降低到低于10%的溴化含碳吸着剂。而且,这样处理的NWL溴化粉末状活性炭吸着剂的汞捕获性能与尚未经受此类处理的溴化粉末状活性炭吸着剂(即,商用B-PAC)类似。因此在迄今为止进行的实验工作中用烯烃处理剂本身处理对由溴化产生的汞螯合效力尚无显著不良影响。如本文(包括权利要求)所使用,术语“螯合、螯合性和螯合的”中的每一个以及术语“捕获”意指或是指去除。

[0011] 因此在本发明的另一个实施方案中,提供了一种在处理或使用期间暴露于水、水溶液和/或水悬浮液时,对水浸出的抗性增加的溴化含碳吸着剂组合物,其中所述吸着剂在溴化(优选气相溴化)之前、期间和/或之后与烯烃处理剂接触。此类接触使用一定量的足以增加溴化吸着剂对溴类物质水浸出的抗性的烯烃处理剂进行。溴化优选为气相溴化。

[0012] 本发明的再一个实施方案是一种用于从含汞气体流中去除汞和/或含汞化合物和/或物质,和/或用于从气体流中去除一种或多种其它重金属或其它污染物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0013] ►提供通过以下制备的溴化含碳吸着剂:用有效量的呈气体或液体形式的含溴化合物处理含碳基质以增强含碳基质吸附汞和/或含汞化合物和/或物质的能力,并且在用含溴化合物处理(溴化处理)之前、期间和/或之后,按足以增加吸着剂对溴和/或含溴组分和/或物质通过水的水浸出的抗性的量,用至少一种烯烃处理剂处理含碳基质;

[0014] ►将已经用呈气体或液体形式的含溴化合物和至少一种烯烃处理剂处理的吸着剂注入含有汞和/或一种或多种其它重金属或其它污染物的气体流中,由此一定量的所述吸着剂按足以从这样处理的气体流中吸附汞和/或含汞化合物和/或物质和/或一种或多种其它重金属或其它污染物的量广泛分散于所述气体流的至少一部分中;以及

[0015] ►从这样处理的气体流中收集并去除吸着剂。

[0016] 本发明的又一个实施方案是一种用于生产对溴类物质水浸出的抗性增加的溴化含碳吸着剂的方法,所述方法包括使含碳基质与呈气体或液体形式的含溴化合物接触足够长时间,以增强含碳基质吸附汞和/或含汞化合物和/或物质的能力,并且使所述含碳基质与量足以增加溴化吸着剂对由于水浸出引起的溴类物质损失的抗性的烯烃处理剂接触。

[0017] 本发明的另一个实施方案是一种用于生产对溴类物质水浸出的抗性增加的溴化吸着剂的方法。所述方法包括使溴化含碳吸着剂与至少一种烯烃处理剂接触。

[0018] 在其中供给本发明的含溴化合物或烯烃处理剂以与含碳基质接触形成本发明的溴化含碳吸着剂的所有情况下,供给的含溴化合物和/或烯烃处理剂的总量应足以达到提供其正使用的功能的适合目标量。即,要供给的含溴化合物的目标总量应至少足以提高所得溴化的和经烯烃处理的含碳基质的汞去除效力。类似地,要供给的烯烃处理剂的总量应至少足以提高溴化的和经烯烃处理的含碳基质对溴类物质水浸出的抗性。因此,应该控制含溴化合物和烯烃处理剂各自的供料速度,以致各自的供料时间具有足够持续时间以在适合时间段内提供适合目标量的各种物质。因此供料速度越高,供料时间越短,并且相反,供料速度越低,供料时间越长。

[0019] 从随后的描述、所附权利要求和附图看,本发明以上和其它实施方案和特征将变得更加显而易见。

[0020] 附图简述

[0021] 图1是说明实验中水可浸出性溴(如果有的话)的程度的柱状图,其中4种不同的溴

化粉末状活性碳组合物(由Albemarle Corporation经由气相溴化生产)和4种不同的溴化物盐浸渍的粉末状活性碳组合物,其中一种是自另一个生产商可商购获得的产品,并且其中三种是在实验室通过盐浸渍方法制备而成。这些结果说明了在本发明之前的现有技术。

[0022] 图2是说明了比较几种类型的溴化粉末状活性碳组合物在装备有捕获微粒的织物过滤器的SDA中的汞控制特征的全面汞控制试验的结果的图表。在这些试验中,评价了一种溴化粉末状活性碳组合物,B-PAC(由Albemarle Corporation经由气相溴化生产)和两种不同的溴化物盐浸渍的粉末状活性碳组合物,Brsalt PAC B和Brsalt PAC C,二者均可商购获得。用B-PAC获得的更佳的汞减少结果归因于B-PAC吸着剂中一些溴通过其再循环和再利用而保留。这些结果也说明了在本发明之前的现有技术。

[0023] 图3是说明了6种不同的溴化粉末状活性碳组合物中水可浸出性溴类物质和水不可浸出性溴类物质的柱状图。在该柱状图中,实施例1、2、3和4是包括用气态溴和烯烃处理剂(环己烯)处理商用PAC的本发明的组合物,并且比较实施例1和2是非本发明的组合物,因为虽然用气态溴和盐相溴化物(NaBr)溴化,但是其未经烯烃处理剂处理。图3的数据也在表1中出现。

[0024] 图4是比较在水萃取之前和之后实施例1、2、3和4的汞吸附程度的柱状图。图4还显示在水萃取之后比较实施例1和2的汞吸附程度下降。因为几乎没有溴留在表面上,所以比较实施例2中吸着剂的汞去除降低至约普通PAC的水平。比较实施例1的汞吸附比普通PAC高,大概是因为其在水萃取之后保留了其约30%的溴。同样在该柱状图中,实施例1、2、3和4说明了依据本发明实现的结果。比较实施例1和2是使用非本发明的溴化粉末状活性碳组合物实现的结果。图3和4之间的差异在于图4显示从水萃取之前和水萃取之后的样品获得的汞吸附结果(水萃取之后的样品与图3中的样品相同)。

[0025] 发明详述

[0026] 为了方便起见,术语“分子内含有一个或多个烯烃双键的有机化合物”常常在下文称为“烯烃处理剂”,无论该术语是否受“本发明”进一步修饰。进一步地,术语“烯烃处理剂”无论是否这样修饰是指提到在分子内含有一个或多个烯烃双键的单一有机化合物的情况并且也指提到在分子内含有一个或多个烯烃双键的混合(多种)有机化合物的情况。

[0027] 如本文件通篇使用的术语“一种溴化吸着剂”和“多种溴化吸着剂”,除非另有说明,是指本发明的溴化含碳吸着剂。

[0028] 含碳基质组合物

[0029] 含碳基质为碳基吸附剂。虽然预计到效力上的一些差异,但是本发明被视为可适用于大多数(若非全部)由不同原料生产的碳基吸附剂组合物。因此在其中给定的含碳基质的效力还未被确定的给定情形下,可通过使用下文或先前技术中其它地方提到的技术,通过简单方便地进行此类组合物的水可萃取性的一些实验室实验来测定此类基质的适用性。

[0030] 适合的含碳基质包括活性碳、活性炭、活性焦炭、炭黑、木炭、来自于燃烧过程的未燃烧的或部分燃烧的碳,等等。可采用含碳基质的混合物。优选的含碳基质为活性碳,更优选粉末状活性碳(PAC)。有时优选由椰壳、木材、褐煤(brown coal)、褐煤(lignite)、无烟煤、次烟煤和/或烟煤生产的粉末状活性碳。PAC的其它来源可能证明有用。

[0031] 对适合的粉末状活性碳基质的说明如下:

[0032] 1型PAC(PAC1)-由各类木材生产的PAC。

[0033] 2型PAC (PAC2) -由烟煤生产的PAC。

[0034] 3型PAC (PAC3) -由各类椰壳生产的PAC。

[0035] 4型PAC (PAC4) -由各种无烟煤生产的PAC。

[0036] 5型PAC (PAC5) -由褐煤(一种具有使其介于煤和泥炭之间的特征的软棕色燃料)生产的PAC。

[0037] 在附图和/或实施例中报道的操作中采用以上类型的PAC。

[0038] 如上所述,依据本发明通过利用以下的组合可增强PAC: (i) 用溴溴化,并且特别是通过气相溴化,和 (i i) 用烯烃处理剂处理连同在用烯烃处理剂处理之前、期间和/或之后发生溴化。同样如上所述,从含碳基质到含碳基质的增强程度将很可能由于不同含碳基质的组成、性质和特征上的差异而不同。

[0039] 本发明的烯烃处理剂

[0040] 迄今为止已经报道了活性碳可以吸附有机物质,例如烯烃。然而,就目前所知,没有人提出将引导人们预期或甚至预见通过用烯烃处理剂处理溴化PAC来增强对水可萃取性的抗性的可能性的任何信息,其中溴化在依据本发明用烯烃处理剂处理之前、期间和/或之后进行。

[0041] 烯烃处理剂是含有至少一个烯烃双键的至少一种有机化合物。一般而言,有5种基本类型的烯烃处理剂推荐用于本发明的实践中。这些烯烃处理剂如下:

[0042] 1) 型含有含单个烯烃双键的脂肪族或脂环族部分的有机脂肪族或脂环族化合物,所述部分用下式表示

[0043] $-\text{CH}=\text{CH}-$

[0044] 或两种或更多种此类化合物的混合物。

[0045] 2) 型含有含用下式表示的单个烯烃双键的脂肪族或脂环族部分的有机脂肪族或脂环族化合物

[0046] $-\text{CR}^1=\text{CR}^2-$

[0047] 其中 R^1 为 C_{1-3} 烷基并且 R^2 独立地为 C_{1-3} 烷基或氢原子;或两种或更多种此类化合物的混合物。

[0048] 3) 型含有一对共轭或非共轭双键并且用下式表示的非环状脂肪族有机化合物

[0049] $\text{R}^1\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{R}^3)_n-\text{CH}=\text{CHR}^2$

[0050] 其中 R^1 为氢原子或具有1至约4个碳原子范围内的烷基, R^2 独立地为氢原子或具有2至约4个碳原子范围内的烷基,并且 R^3 为含有1至约4个碳原子范围内的亚烷基,并且 n 为0或1;或两种或更多种此类化合物的混合物。

[0051] 4) 型在另外的饱和脂肪族5元环中含有一对共轭双键或在另外的饱和脂肪族6至10元环系中含有一对共轭或非共轭双键的脂环族有机化合物。

[0052] 5) 型含有一个或两个与芳香环系直接键合的乙烯基取代基的有机化合物,所述芳香环系优选为经取代或未经取代的苯环。

[0053] 以上1) 型有机化合物的非限制说明性实例包括此类直链脂肪族单不饱和化合物,诸如1-戊烯;2-戊烯;1-戊烯和2-戊烯的混合物;1-己烯;2-己烯;3-己烯;1-己烯、2-己烯和3-己烯中任何两种或全部三种的混合物;1-庚烯;2-庚烯;3-庚烯;1-庚烯、2-庚烯和3-庚烯中任何两种或全部三种的混合物;一种或多种液体辛烯异构体例如1-辛烯;一种或多种液

体壬烯异构体例如1-壬烯；一种或多种液体癸烯异构体例如1-癸烯；和前述直链脂肪族化合物中任何两种或更多种的混合物，例如戊烯和己烯异构体的混合物，己烯和辛烯异构体的混合物，等等。以上1)型有机化合物的非限制说明性实例还包括此类远侧分支开链脂肪族化合物，其非限制性实例包括3-3-二甲基-1-戊烯；3-甲基-1-戊烯；4-甲基-1-戊烯；4-甲基-1-己烯；5-甲基-1-己烯；5-甲基-2-己烯；及前述两种或更多种远侧分支开链单不饱和脂肪族化合物的混合物。另一组单不饱和化合物为环状单烯烃，其非限制性实例包括环戊烯；环己烯；环庚烯；环戊烯、环己烯和环庚烯中任何两种或全部三种的混合物。另外，若需要，可使用由一种或多种开链单烯烃与满足以上1)型有机化合物的公式的一种或多种环状单烯烃组成的混合物。

[0054] 除双键的其中一个碳原子经C₁₋₃烷基取代之外，2)型化合物与1)型化合物相似。此类2)型化合物的一些非限制说明性实例包括2-甲基-1-戊烯；2-乙基-1-戊烯；2,3-二甲基-1-戊烯；2,4-二甲基-1-戊烯；2-甲基-2-戊烯；2,3-二甲基-2-戊烯；3,4-二甲基-2-戊烯。

[0055] 以上3)型含二烯的有机化合物的非限制说明性实例包括1,3-戊二烯(代表性共轭液体二烯)和1,4-戊二烯(代表性非共轭液体二烯)。

[0056] 在另外的饱和脂肪族5元环中含有一对共轭双键或在另外的饱和脂肪族6至10元环系中含有一对共轭或非共轭双键的以上4)型含二烯的脂环族有机化合物的非限制说明性实例包括1,3-环戊二烯、环戊二烯二聚体、1,3-环己二烯和1,4-环己二烯。

[0057] 以上5)型有机化合物的非限制说明性实例包括苯乙烯、至少一个C₁₋₄单烷基环取代的苯乙烯、二乙烯基苯，或二乙烯基苯与乙基乙烯基苯异构体的混合物。

[0058] 可由Sigma-Aldrich获得的一种此类混合物由55%的二乙烯基苯异构体(CAS[®] No.1321-74-0)混合物组成，其余主要为3-和4-乙基乙烯基苯。1)型至5)型中的一种或多种化合物可含有依据本发明，不干扰其性能的功能性取代基。醚官能团(-O-)用作典型实例。考虑到成本和可用性，通常优选1)型至5)型的烃。

[0059] 烯烃处理剂可呈液体形式或气体形式使用；优选液体形式。相对于溴化含碳吸着剂的总重量，烯烃处理剂的量通常在约0.5重量%至约20重量%的范围内，更优选地在约1重量%至约15重量%的范围内，还更优选地在约1.5重量%至约10重量%的范围内，并且甚至更优选地相对于溴化含碳吸着剂的总重量，为约2.5重量%至约7.5重量%。通常，将全部烯烃处理剂掺入溴化含碳吸着剂中。

[0060] 同样，用“液体”和“气体”意指在实际服务条件下在化合物所暴露的温度下呈液态和/或气态的化合物。因此所述化合物在室温下可为固体，条件是其在实际服务或使用条件期间所遭遇的温度下呈液态和/或气态。可影响所选反应条件的一个因素是烯烃处理剂的燃点。

[0061] 溴来源

[0062] 含溴化合物为元素溴(Br₂)和/或溴化氢(HBr)，通常呈气体形式或液体形式使用。元素溴和/或溴化氢通常且优选呈气体形式使用。元素溴是优选的含溴化合物。通常元素溴，特别是在呈气体形式使用时，是用于实践本发明的各个实施方案的优选溴来源。如美国专利第6,953,494号中所述，可使用气态溴化氢。类似地，可使用气态溴和气态溴化氢的混合物。

[0063] 溴化反应条件

[0064] 优选进行含碳基质的处理,以致基于与含溴化合物接触(溴化)之后溴化含碳吸着剂的重量,所述吸着剂的含量在约0.1至约20重量%溴的范围内。优选地基于溴化吸着剂的重量,溴化吸着剂具有约0.5重量%至约15重量%溴,更优选约2重量%至约12重量%溴。若需要可向含碳基质中掺入大于20重量%的溴量。然而,当吸着剂中的溴量增加时,在一些情况下一些溴可能来自于吸着剂的可能性更高。来自含溴化合物的全部溴通常掺入溴化吸着剂中。优选的溴化含碳吸着剂为溴化粉末状活性碳,特别是具有约2重量%至约12重量%溴的溴化粉末状活性碳;此类吸着剂可从Albemarle Corporation商购获得,如同B-PAC、C-PAC和H-PAC。

[0065] 溴化通常是在高温下通过分批法和空中法(in-flight method)进行的气相溴化。为利用呈气体形式的元素溴,溴应加热并保持在约60℃以上。在约60℃多至约140℃范围内的温度对于用于用气态元素溴对汞的粉末状活性碳吸着剂的气相溴化很典型。用气态溴处理有利,因为呈气态,溴更均匀地接触粉末状活性碳吸着剂并且在用于含汞气体流中时,容易与其中通常存在的汞杂质相互作用。将液体溴转化为含溴气体的优选方法是使用加热喷枪。可向此类加热喷枪系统的一端计量加入液体溴并且呈气体分布到另一端的基质材料中。在这一点上,气相溴化的更多详细描述见美国专利第6,953,494号。

[0066] 形成NWL吸着剂的供料模式

[0067] 如上所述,本发明涉及呈液体或气体形式的含溴化合物及本发明的烯烃处理剂的单独供料。因此单独供料的最少次数为两次,因此一次供料提供足量的含溴化合物,而另一次供料提供足量的本发明的烯烃处理剂。然而,通过这些材料中的任一种或两种的多次供料可达到本发明的含溴化合物和烯烃处理剂的所需总量。因此本发明不限于任何特定数量的各次供料,条件是各次供料在最终产品或所得产品中提供了足以提供本发明的优点的量的供给材料,即由于溴化吸着剂对汞的汞去除效力提高并且由于经本发明的烯烃处理剂处理对溴类物质水浸出的抗性增加。

[0068] 含碳基质的溴化可在用烯烃处理剂处理之前、期间和/或之后进行。优选地,溴化在用烯烃处理剂处理之前或之后进行;更优选地,溴化在用烯烃处理剂处理之后进行。

[0069] 为了更进一步地理解本发明的实践和优点,提出了涉及在气相溴化之前和/或之后用烯烃处理剂处理粉末状活性碳(PAC)的下列实施例。这些实施例并非旨在将本发明仅仅限于本文公开的主题。

[0070] 实施例1-4

[0071] 在这些实验中使用PAC3吸着剂和B-PAC3吸着剂,两种可商购获得的由Albemarle Corporation生产的产品。PAC3吸着剂由未溴化的粉末状活性碳组成并且B-PAC3吸着剂由Albemarle Corporation用溴经由气相溴化生产的溴化粉末状活性碳组成。两种产品的样品在烘箱中在130℃下单独预干燥2小时。

[0072] 将本发明的烯烃处理剂(环己烯)转移到两个3mL小瓶中,然后将每个小瓶单独置于装有预干燥的PAC3吸着剂或B-PAC3吸着剂的样品的玻璃瓶的底部中央。然后为样品瓶紧紧加盖并置于维持在80℃下的烘箱中。在全部液体环己烯已经蒸发之后摇动样品瓶,然后使样品冷却至室温。实施例1和2由经环己烯处理,然后用气相溴溴化的PAC3组成。实施例3和4由先前已经经受溴的气相溴化,然后在瓶中用目标量的环己烯单独处理的PAC3吸着剂的样品组成。气相溴化按照美国专利第6,953,494号中公开的方法。用环己烯作为烯烃处理

剂的单独处理温度。用于这四种样品的环己烯的目标值按最终吸着剂计为3或6重量%的环己烯。实施例1、2、3和4中最终实际溴含量分别为吸着剂的5.32、5.85、6.62和6.86重量%。按照标准溶剂萃取方法用水萃取经环己烯处理的样品。

[0073] 经环己烯处理的B-PAC3的水不可浸出性 (NWL) 溴类物质明显增多。这些实验的结果在表1中可见并呈现于图3的柱状图中。如图4所示,经环己烯处理的B-PAC3的汞螯合性能与可商购获得的B-PAC3的汞螯合性能相当(图4)。因此用环己烯烯烃处理剂处理对经环己烯处理的B-PAC3的性能没有明显的不良影响。水萃取之后,这些样品的汞吸附效率稍微降低。应该注意的是通过经环己烯处理的样品的汞吸附的动力学在某种程度上较慢。结论是依据本发明的处理对涉及CDS或SDA的气体洗涤操作和采用全湿式SO₂洗涤器的系统有用并且可取。另一方面,此类处理可更有限地用于涉及短反应时间条件的洗涤操作中,例如空中和一次通过系统。

[0074] 表1

[0075]	实施例	吸着剂组分	吸着剂 溴含量	吸着剂 烃含量	相对于溴总含量	
					水可浸出性溴	水不可 浸出性 溴
	1	PAC3+环己烯+Br ₂	5.32 重 量%	6 重量%	6 重量%	94 重量 %

[0076]	2	PAC3+环己烯+Br ₂	5.85 重 量%	3 重量%	17 重量%	83 重量 %
	3	B-PAC3+环己烯	6.62 重 量%	6 重量%	25 重量%	75 重量 %
	4	B-PAC3+环己烯	6.86 重 量%	3 重量%	28 重量%	72 重量 %
	比较实 施例					
	1	B-PAC3	7.30 重 量%	0	73 重量%	27 重量 %
	2	NaBr-PAC5	3.95 重 量%	0	98 重量%	2 重量%

[0077] NWL溴化含碳吸着剂的应用

[0078] 在半干式SO₂洗涤器 (CDS) 或高含水量洗涤器 (SDA) 中,将本发明的这些溴化吸着剂注入洗涤器装置上游的气体流中,并且至少一部分溴化吸着剂将在系统中循环多次。当注入气体流时,通常按约0.5至约15lb/MMacf (8×10^{-6} 至 240×10^{-6} kg/m³) 的速率注入溴化吸着剂。虽然应理解优选的注入速率随汞类物质与吸着剂反应的动力学、吸着剂的汞容量、有关汞排放限制和特定系统配置而变化,但是优选的注入速率为约1至约10lb/MMacf (16×10^{-6} 至 160×10^{-6} kg/m³);更优选约2至约5lb/MMacf (32×10^{-6} 至 80×10^{-6} kg/m³) 的注入速率。

[0079] 溴化吸着剂将与水周期性短期(如在CDS情况中)和长期(如在SDA情况中)接触。因为其溴含量不可浸出,所以这些吸着剂在其整个应用期间保持其高的汞捕获能力(溴是用于汞去除或捕获的活性物质)。在全湿式SO₂洗涤器中,将溴化吸着剂注入湿式洗涤器上游

的气体流中或直接注入洗涤器的液体中。与液体一起,溴化吸着剂在洗涤器中再循环许多次并且将维持其汞捕获能力。在鲜明对比中,表1中显示且图3中展示的比较实施例2的结果表明溴化物盐PAC在通过系统一次时几乎失去其所有溴并且将不会像依据本发明生产的水不可浸出性(NWL)溴化含碳吸着剂那样有效,其中烯烃处理剂在溴化之前、期间和/或之后使用。

[0080] 如本文件通篇所使用的,短语“气体流”是指在一个方向上移动的一定量的气体。气体流的实例包括燃烧气体和烟气,二者常常均含有汞类物质和/或其它污染物。

[0081] 本发明的水不可浸出性溴化吸着剂可用于去除不同于汞或除汞之外的污染物,例如其它重金属。

[0082] 应当注意的是在实际服务温度条件下使用时,本发明的NWL溴化含碳吸着剂通常将暴露于低于300°F(约149°C)的温度。NWL溴化含碳吸着剂被视为在这些温度条件下热稳定。

[0083] 气体流将吸着剂颗粒带到微粒收集装置,吸着剂颗粒收集于此。典型的微粒收集装置包括静电除尘器(ESP)和织物过滤器(袋式过滤器)。对于用于半干式、高水分和湿式应用而言,织物过滤器为优选收集装置。

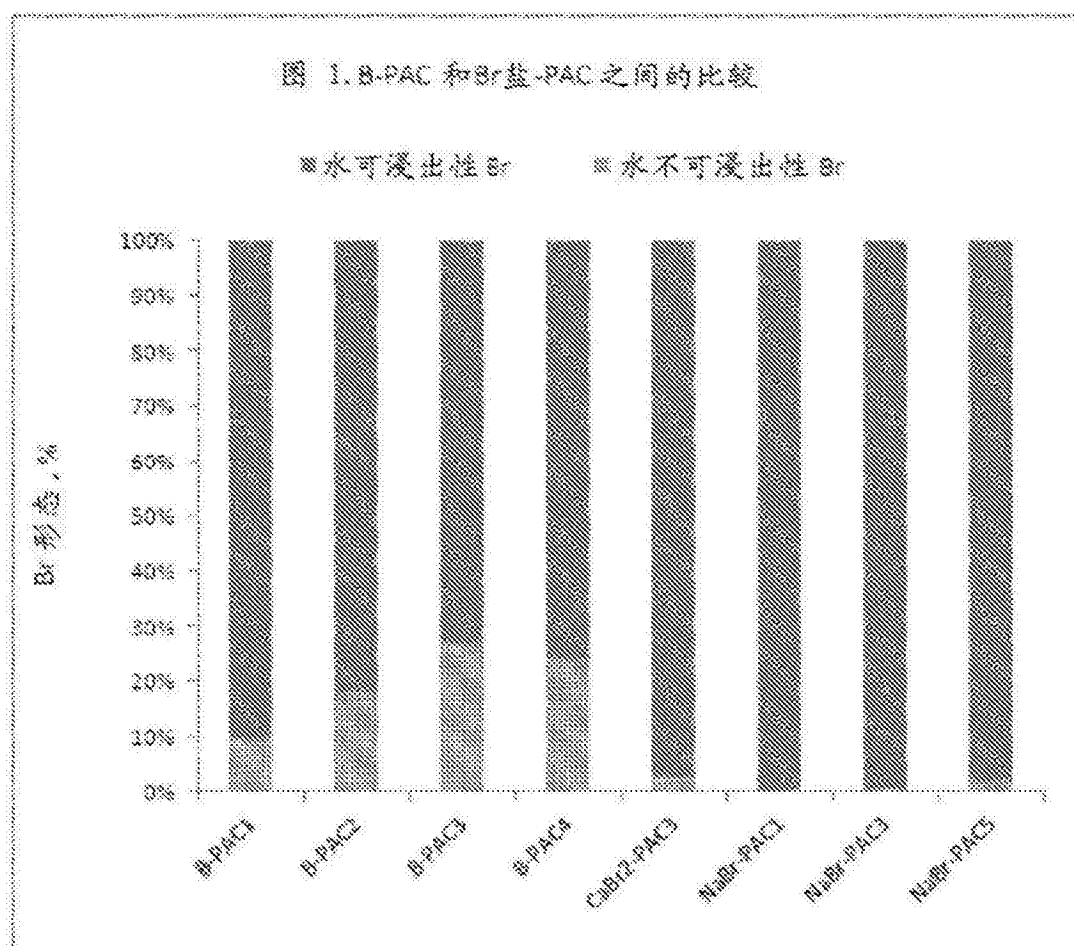
[0084] 如同连同本发明的方法和/或组合物一起使用那样,在本文(包括权利要求)的任何地方出现此类用法时,术语“汞的吸附剂”、“汞的吸着剂”、“汞吸附剂”和“汞吸着剂”意指相同事物。这些仅仅是相同事物的不同表达方式。

[0085] 说明书或其权利要求中任何地方的化学名称或化学式所指的组分,无论指单数还是复数,均鉴定为其在接触到化学名称或化学类型所指的另一种物质(例如,另一种组分、溶剂或等)之前存在。在所得混合物或溶液中发生何种化学变化、转化和/或反应(如果有的话)并不重要,因为此类变化、转化和/或反应是依据本发明所需的条件下将指定组分集合到一起的自然结果。

[0086] 本发明可包括本文叙述的材料和/或方法,由或基本上由本文叙述的材料和/或方法组成。

[0087] 除了可另外明确说明外,如果并且如同本文所使用,冠词“一种”或“一个”并非旨在限制,并且不应解释为将权利要求限制为冠词所指的单个要素。相反,如果并且如同本文所使用,除非上下文另外明确说明,冠词“一种”或“一个”旨在涵盖一种或多种此类要素。

[0088] 本发明在其实践中易受到相当大的变化。因此前面的描述并非旨在限制,并且不应解释为将本发明仅限于上文提出的特定范例。



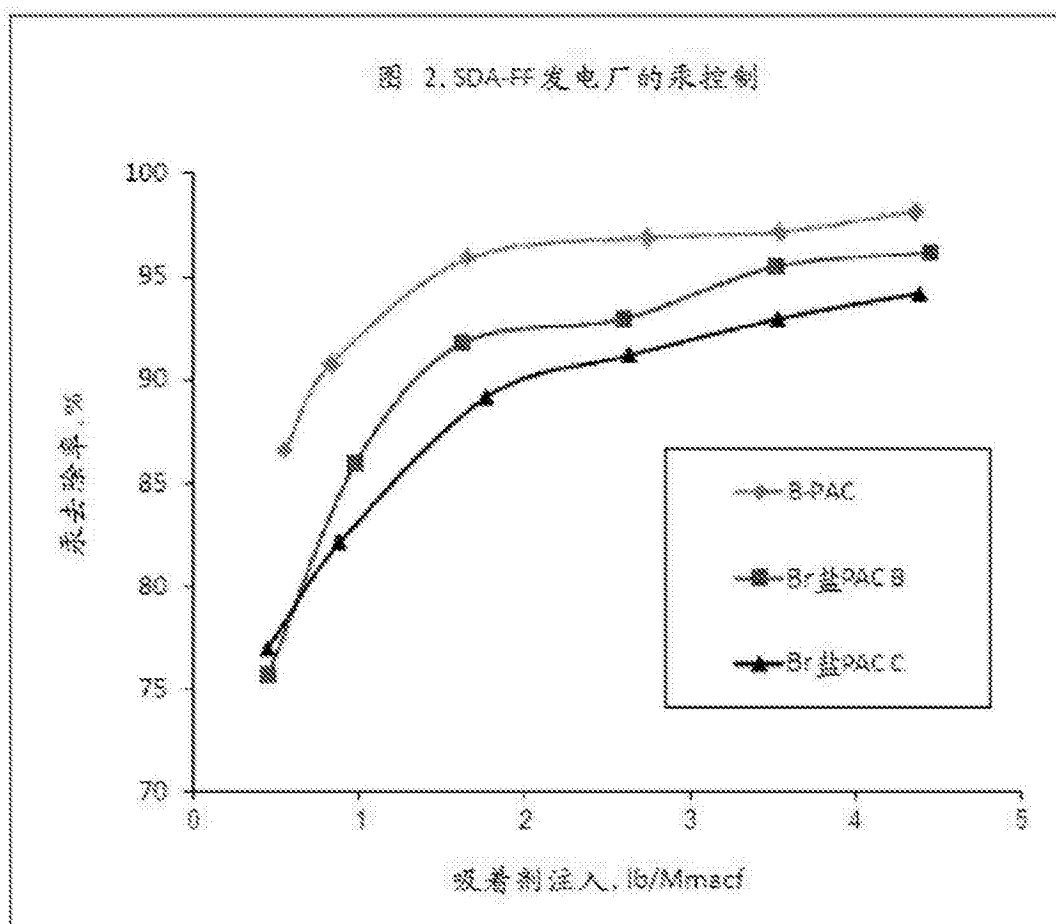


图 3. 经CH处理的和商用溴化PAC的Br形态

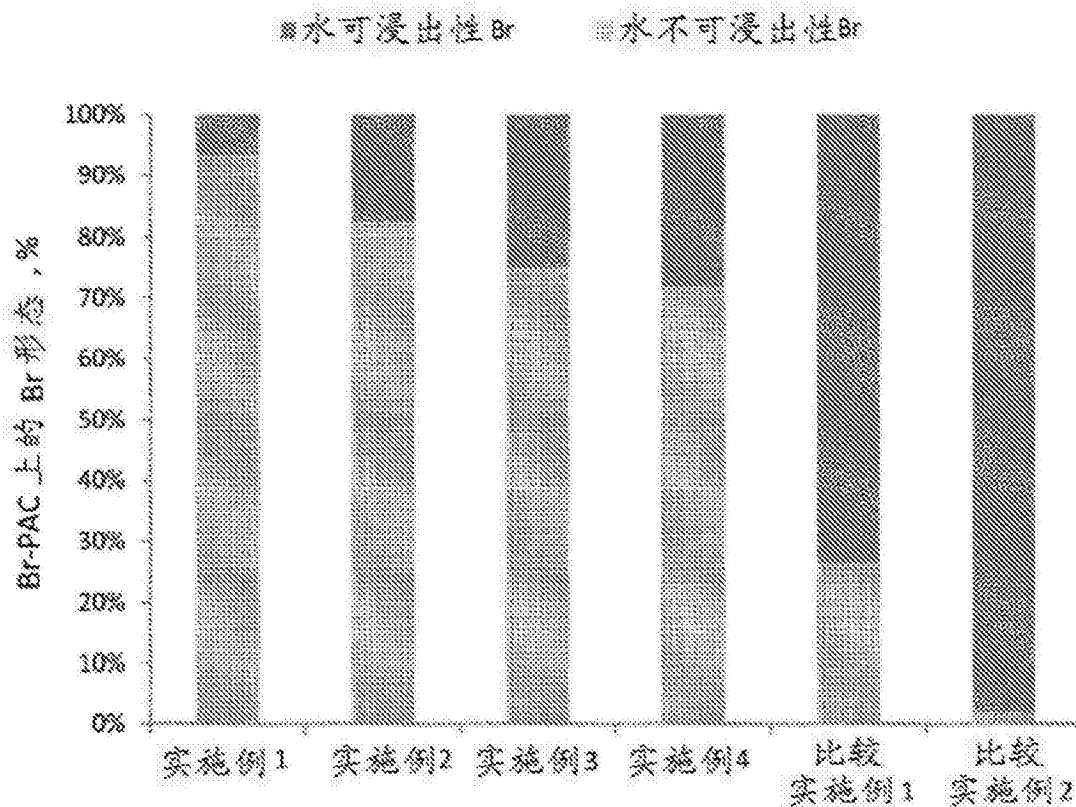


图 4. 经CH处理的和商用溴化PAC的汞去除

