(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103338831 A
(43)申请公布日 2013.10.02

(21)申请号 201180055980.X
(22)申请日 2011.11.14
(30)优先权数据
61/416,077 2010.11.22 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2013.05.21
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2011/060605 2011.11.14
(87)PCT申请的公布数据
WO2012/071206 EN 2012.05.31
(71)申请人 阿尔比马尔公司
地址 美国路易斯安那州
(72)发明人 C.J. 奈尔帕 周群辉 C. 瓦多维奇 G.H. 兰贝思
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 韦欣华 李进
(51)Int.Cl.
B01D 53/02(2006.01)
B01J 20/18(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

用于减少汞排放的溴化无机吸附剂

(57)摘要

本发明提供溴化吸附剂组合物，其为溴化无机吸附剂，其中具有按所述溴化无机吸附剂的总重量计约0.5重量%至约20重量%的溴。本发明还提供用于制备溴化吸附剂组合物的方法，以及采用溴化吸附剂减少汞排放的方法。在用于制备所述溴化无机吸附剂的方法中，溴源为元素溴和/或溴化氢。

CN 103338831 A

1. 一种溴化吸附剂组合物，其为溴化无机吸附剂，其中具有按所述溴化无机吸附剂的总重量计约 0.5 重量％至约 20 重量％的溴，其中所述溴化无机吸附剂由无机基质和溴源形成，所述溴源为

元素溴，前提条件是

当所述元素溴在溶液中或载气中时，所述无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大的 ZSM-5 沸石；和 / 或

溴化氢，前提条件是

当所述溴化氢为溴化氢水溶液时，所述无机基质或所述溴化无机吸附剂已用硫源处理，或所述无机基质为水泥粉尘或无机氢氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述溴化无机吸附剂为溴化天然沸石或溴化未煅烧沸石。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述溴化无机吸附剂为溴化天然菱沸石、溴化天然斜发沸石或溴化 ACZeo S-010。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的组合物，其中所述溴化无机吸附剂进一步包含按所述无机基质吸附剂之前的重量计约 0.1 重量％至约 15 重量％的硫。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物，其中所述硫源为元素硫或含硫离子的盐。

6. 一种制备溴化吸附剂的方法，所述方法包括

使无机基质与溴源接触，所述溴源为元素溴和 / 或溴化氢，

任选地使硫源与所述无机基质接触，而所述硫源与所述无机基质的接触在所述无机基质与所述溴源接触之前或期间进行，

以形成溴化无机吸附剂，前提条件是

当所述溴源为溶液中或载气中的元素溴时，所述无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大的 ZSM-5 沸石；以及

当所述溴源为溴化氢水溶液时，所述无机基质或所述溴化无机吸附剂已用硫源处理，或所述无机基质为水泥粉尘或无机氢氧化物。

7. 一种用于从包括至少燃烧气流和颗粒收集装置的排气系统中减少汞排放的方法，所述方法包括

A) 通过以下步骤制备溴化吸附剂

使无机基质与溴源接触，所述溴源为元素溴和 / 或溴化氢，

任选地使硫源与所述无机基质接触，而所述硫源与所述无机基质的接触在所述无机基质与所述溴源接触之前或期间进行，

以形成溴化无机吸附剂，前提条件是

当所述溴源为溶液中或载气中的元素溴时，所述无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大的 ZSM-5 沸石；以及

当所述溴源为溴化氢水溶液时，所述无机基质或所述溴化无机吸附剂已用硫源处理，或所述无机基质为水泥粉尘或无机氢氧化物；以及

B) i) 将 A) 中制备的溴化无机吸附剂

在颗粒收集装置上游的一个或多个点引入所述燃烧气流；以及

ii) 从所述燃烧气流中收集所述溴化无机吸附剂。

8. 一种用于从包括至少燃烧气流和颗粒收集装置的排气系统中减少汞排放的方法，所述方法包括

i）将溴化吸附剂在颗粒收集装置上游的一个或多个点引入所述燃烧气流；以及

ii）从所述燃烧气流中收集所述溴化吸附剂，

其中所述溴化吸附剂为溴化无机吸附剂，其中具有按所述溴化无机吸附剂的总重量计约 0.5 重量％至约 20 重量％的溴，其中所述溴化无机吸附剂由无机基质和溴源形成，所述溴源为

元素溴，前提条件是

当所述元素溴在溶液中或载气中时，所述无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大的 ZSM-5 沸石；和 / 或

溴化氢，前提条件是

当所述溴化氢为溴化氢水溶液时，所述无机基质或溴化无机吸附剂已用硫源处理，或所述无机基质为水泥粉尘或无机氢氧化物。

9. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法，其中所述无机基质为天然沸石或未锻烧沸石。

10. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法，其中所述无机基质为天然菱沸石、溴化天然斜发沸石或 ACZeo S-010。

11. 根据权利要求 6、7、9 或 10 任一项所述的方法，其中所述溴源为元素溴。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其中所述元素溴为气态形式。

13. 根据权利要求 11 所述的方法，其中所述元素溴为液态形式。

14. 根据权利要求 6、7、9 或 10 任一项所述的方法，其中所述溴源为溴化氢。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述溴化氢为气态形式。

16. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述溴化氢为溴化氢溶液。

17. 根据权利要求 6、7、9、10、11、12、13、14、15 或 16 任一项所述的方法，其中将所述无机基质与硫源接触，并且其中所述硫源为元素硫或含硫离子的盐。

18. 根据权利要求 17 所述的方法，其中所述硫源为元素硫或硫代硫酸盐化合物。

19. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述溴化无机吸附剂为溴化天然沸石或溴化未煅烧沸石。

20. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述溴化无机吸附剂为溴化天然菱沸石、溴化天然斜发沸石或溴化 ACZeo S-010。

21. 根据权利要求 7、8、19 或 20 任一项所述的方法，其中将所述溴化吸附剂在燃烧气流通过换热器之前注入所述燃烧气流。

22. 根据权利要求 7、8、19 或 20 任一项所述的方法，其中将所述溴化吸附剂在燃烧气流通过换热器之后注入所述燃烧气流。

23. 根据权利要求 7、8、19、20、21 或 22 任一项所述的方法，其中所述方法在不存在调节剂的情况下执行。

24. 根据权利要求 7、8、19、20、21、22 或 23 任一项所述的方法，其中将所述溴化吸附剂以约 0.5 至约 15 lb/MMacf 的速率注入。

用于减少汞排放的溴化无机吸附剂

技术领域

[0001] 本发明涉及减少燃烧气流的汞排放。

[0002] 背景

众所周知，汞是危险且有毒的。因此，常常需要移除来自诸如燃煤发电厂和水泥厂的工业过程的燃烧气流中的汞。捕获燃烧气流中的汞是一项技术难题，因为气体体积较大、汞在气体中的浓度通常较低并且燃烧气流温度相对较高。

[0003] 已知的是，可将活性炭注入含有汞蒸气的气流中。当汞蒸气接触活性炭粒子时，汞被捕获并通过活性炭粒子保持。然后，通过诸如静电除尘器或袋式过滤器的颗粒收集装置来收集这些粒子。通过用溴化物盐溶液或 Br_2 气体处理活性炭而形成的溴化活性炭也已知用于汞移除，并且还捕获并保持汞。已观察到，低水平的溴化即可提高活性炭吸附剂的汞移除性能；就此而言，参见美国专利 NO. 6,953,494。在燃煤发电厂中，活性炭由粉煤灰捕获。然而，在粉煤灰中存在活性炭通常会使得此粉煤灰不适于进一步用作（例如）混凝土中的成分。

[0004] 已报道了用于减少排放的非基于碳的吸附剂。美国专利 NO. 4,101,631 描述了用于汞移除的含硫铝硅酸盐沸石。在美国专利 NO. 5,695,110 中，使用某些天然沸石移除废气中的多种污染物，包括汞。锰氧化物已用于移除 NO_x 和 SO_x，并且也移除汞；参见美国专利 NO. 6,579,509 和 6,974,565。美国专利 NO. 4,748,013 报道了改性 ZSM-5 沸石的溴化；其中溴通过水洗或通过暴露于 60℃或更高的温度而移除。

[0005] 即使已经开发出了许多汞控制技术，但仍然需要有效和经济地减少汞排放的新方式。

[0006] 发明概述

本发明提供减少燃烧气流的汞排放的吸附剂、制备此类吸附剂的方法及使用此类吸附剂减少汞排放的方法。本文描述的方法采用元素溴和 / 或溴化氢作为溴源。令人惊讶的是，无机基质的溴化比较容易，并提供对移除燃烧气流中的汞相当有效的溴化吸附剂。通过本文描述的组合物和方法可提供若干益处。本发明的溴化无机吸附剂可暴露的温度比基于碳的吸附剂可暴露的那些温度更高（例如，高于约 1100 ℉或约 593℃）。此外，由于本发明的溴化无机基质为颗粒，因此可通过用于移除存在于燃烧气流中的其他颗粒的相同机制将它们从气流中移除。另一优点在于该溴化无机吸附剂可包含在混凝土中。

[0007] 出人意料的是，对于至少某些无机基质而言，用硫源处理比不存在硫源时的处理允许无机基质实现更大程度的溴化。这是有益的，因为对于相同量的吸附剂而言，吸附剂中更多数量的溴通常提供更多的汞移除。另一个优点在于，通常不吸收明显量的溴的某些无机基质在用硫源处理后，将会吸收适于使其成为有效汞吸附剂的量的溴。

[0008] 本发明的一个实施方案是溴化吸附剂组合物。该组合物为溴化无机吸附剂，其中具有按溴化无机吸附剂的总重量计约 0.5 重量 % 至约 20 重量 % 的溴。该溴化无机吸附剂由无机基质和溴源形成，该溴源为

元素溴，前提条件是

当溴源为溶液中或载气中的元素溴时，无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大的 ZSM-5 沸石；和 / 或

溴化氢，前提条件是

当溴化氢为溴化氢水溶液时，无机基质或溴化无机吸附剂已用硫源处理，或无机基质为水泥粉尘或无机氢氧化物。

[0009] 本发明的又一实施方案是制备溴化吸附剂的方法。该方法包括使无机基质与溴源接触以形成溴化无机吸附剂，该溴源为元素溴和 / 或溴化氢。任选地，可将硫源与无机基质接触，而硫源与无机基质的接触在无机基质与溴源接触之前或期间进行。

[0010] 本发明的其他实施方案包括减少汞排放的方法，这些方法采用刚才描述的溴化吸附剂。

[0011] 本发明的这些和其他实施方案以及特征通过后续描述和所附权利要求书将更进一步显而易见。

[0012] 发明详述

贯穿本文的术语“颗粒”是指悬浮于气流中的小粒子（直径通常为约 45 μm 或更小）。贯穿本文使用的术语“气流”是指在一个方向上移动的一定量的气体。贯穿本文使用的短语“燃烧气体”是指由燃烧产生的气体（混合物）。烟道气是燃烧气体的一种类型。就这一点而言，在“燃烧气流”中使用的术语“流”是指在一个方向上移动的一定量的燃烧气体。除非另外指明，否则贯穿本文件使用的术语“溴化吸附剂”是指溴化无机吸附剂，包括已用硫源处理的溴化无机吸附剂。

[0013] 本发明的溴化吸附剂通过用一定量的可有效提高无机基质吸收汞和 / 或含汞化合物的能力的溴源处理合适的基质而形成。更具体地讲，溴化无机吸附剂通过使无机基质与溴源接触而形成，该溴源为元素溴和 / 或溴化氢。元素溴是优选的溴源。溴源可以为气态、液态或在某些情况下呈溶液形式。使无机基质与溴源接触显著地提高由此形成的溴化无机吸附剂吸收汞和含汞化合物的能力。任选地，无机基质可在与溴源接触之前或期间用硫源处理（与硫源接触）。当无机基质在与溴源接触之前与硫源接触时，产物在与溴源接触之前有时称为“经硫处理的无机基质”。

[0014] 元素溴 (Br_2) 和 / 或溴化氢 (HBr) 可以气态形式或液态形式使用；在某些情况下，元素溴和 / 或溴化氢可呈水溶液形式。溴化氢可作为水溶液与无机基质和硫源或与水泥粉尘或无机氢氧化物一起使用，而不论硫源是否与水泥粉尘或无机氢氧化物一起使用。当无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大的 ZSM-5 沸石时，元素溴可作为水溶液使用。对于水溶液而言，浓度通常为约 0.1 重量 % 或以上，通常在约 0.1 重量 % 至约 10 重量 % 的范围内，并优选在约 0.5 重量 % 至约 5 重量 % 的范围内。优选地，当与无机基质进行接触时，元素溴和 / 或溴化氢呈气态形式。元素溴是无机基质溴化的优选溴源。可采用两种溴源的混合物；通常，此类混合物呈相同形式（例如，液体、溶液或气体）。

[0015] 当溴源为气态 Br_2 和 / 或气态 HBr 时，虽然可用载气来输送 Br_2(g) 和 / 或 HBr(g)，但优选使用未稀释的 Br_2(g) 和 / 或 HBr(g)。典型的载气为惰性的，并包括氮气和氩气；空气也可作为载气使用。当无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大的 ZSM-5 沸石时，元素溴可用于载气中。

[0016] Br_2 和 HBr 两者均可以液态形式使用。元素溴在室温下为液体，并且通常可在环境

条件下使用。可选地，溴可在高温与高压下使用。相似地，HBr 可通过增大压力而液化。无机基质或经硫处理的无机基质优选地通过向无机基质中添加液体溴或溴化氢而接触。使液体 Br_2 或 HBr 与无机基质接触的其他方式包括将液体溴或溴化氢和无机基质同时添加至相同的反应区。由于 Br_2 和 HBr 均具有腐蚀性和酸性，建议谨慎操作和选择设备。

[0017] 在一种产生方法中，可将 Br_2(g) 和 / 或 HBr(g) 注入装有无机基质的密封处理器皿中，其中器皿压力仅有适度、暂时的上升，而在或不存在器皿和 / 或其内容物搅动的情况下随着气体物质结合到无机基质中该压力将会下降。当气体接触无机基质时，通常很快被吸收。在某些实施方案中，该接触在高温下发生，使无机基质至少与含溴气体一样热；在高温下接触期间，无机基质优选地处于约 60℃或以上的温度。接触期间的合适温度在环境温度至约 175℃的范围内；接触期间的优选温度在约 60℃至约 150℃的范围内。

[0018] 在用于使元素溴与无机基质接触的另一种方法中，量取适量的液体溴，并在氮气吹扫下，将 Br_2 送入反应区，溴在其中蒸发。使 Br_2 与无机基质接触的另一种方式是将无机基质置于器皿中，在该器皿内的开口容器中添加液体溴，并将该器皿密封一段时间，通常约一小时至过夜。优选的开口容器为细管(例如，实验室规模的毛细管)。任选地，可将密封器皿加热历时容器密封时间的至少一部分；温度通常为约 60℃，优选约 60℃至约 100℃，更优选约 80℃至约 100℃。密封容器加热的进行应使得压力增大不足以破坏密封。为了在 HBr(或 HBr 和 Br_2 两者) 为溴源时采用这些方法，需要使用高压和 / 或低温。

[0019] 许多类型的无机基质均可用于实践本发明，包括多孔无机氧化物、天然沸石、合成沸石、粘土矿物、无机氢氧化物、混合金属氧化物、流化催化裂化 (FCC) 催化剂、加氢处理催化剂，其他金属化多孔基质等也可用于实践本发明。活性炭、粉煤灰和木炭在本发明的范围内不视为无机基质。基于钙的无机基质(诸如石灰和石灰石以及钙盐)不作为无机基质包括在内。

[0020] 合适的无机基质包括多孔无机氧化物，诸如氧化镁和二氧化钛；天然沸石，诸如菱沸石、斜发沸石和八面沸石；合成沸石，诸如合成菱沸石、具有高 Si:Al 比率的沸石(ZSM-5、β 沸石、方钠石)、具有中等 Si:Al 比率的沸石(Y 沸石、A 沸石)、硅铝磷酸盐 (SAPO) 沸石、离子交换型沸石、未煅烧沸石(包括 ACZeo S-010 (ACZeo S100 的未煅烧催化剂前体，一种 SAPO 沸石；有关另外的详细信息，参见国际公布 WO 2010/142448 A2))；粘土矿物，诸如高岭土、高岭石、膨润土和蒙脱石；无机氢氧化物，诸如氢氧化铁；混合金属氧化物，诸如水滑石和金属化双层状粘土；硅藻土；水泥粉尘(也称为水泥窑灰或 CKD)；FCC 催化剂，诸如含有沸石和改性沸石的那些、无定形和结晶态氧化铝、金属捕获剂和 / 或粘土和其他无机材料；加氢处理催化剂，包括载于由一或多种诸如钼、钨、铁、钴、镍、钯、铂的过渡金属进行金属化的诸如氧化铝、二氧化硅或二氧化钛的多孔基质上以及其他金属化多孔基质上的那些催化剂；猫砂；以及前述任何两种或更两种的组合。优选的无机基质包括天然沸石和未煅烧沸石，尤其是天然菱沸石、天然斜发沸石和 ACZeo S-010。

[0021] 虽然无机基质粒子的大小不是关键性的，但是无机基质的典型平均粒度在约 1 μm 至约 50 μm 的范围内，优选在约 3 μm 至约 20 μm 的范围内。若粒子大于期望值，则其大小可通过诸如研磨或碾磨的常用方法而减小。对于无机基质而言，粒度减小可在溴化步骤之前、溴化步骤期间(在元素溴和 / 或溴化氢存在下)发生，或在执行任选的硫源处理步骤时，粒度减小可在硫处理步骤之前或期间发生。

[0022] 通常进行用溴源处理无机基质，以使得吸附剂在与溴源接触后具有按溴化无机吸附剂的重量计约 0.1 重量％至约 20 重量％的溴。溴化无机吸附剂优选地具有按溴化无机吸附剂的重量计约 0.5 重量％至约 15 重量％的溴，更优选约 3 重量％至约 10 重量％的溴。根据需要，可使大于 20 重量％的量的溴结合到无机基质中。然而，随着吸附剂中溴量的增加，在某些情况下，一些溴可能从吸附剂中释放出的可能性更大。

[0023] 为了在溴化吸附剂中达到所需的溴量，将含有适量溴的一定量的溴源与无机基质组合。例如，为了形成具有 5 重量％溴的溴化无机吸附剂，将相应重量的溴源与相应重量的无机基质加在一起；当溴源中的溴量为总重量的 5％时，形成具有约 5 重量％溴的溴化无机吸附剂，因为溴源中所有的溴通常均结合到溴化无机吸附剂中。当进行任选的用硫源处理时，溴化无机吸附剂中的溴量如刚才所述，例外是溴的量按溴化、经硫处理的无机吸附剂的总重量计。

[0024] 任选地，无机基质可与硫源接触。硫源与无机基质通常并优选地在无机基质与溴源接触之前接触。硫源和溴源可同时接触无机基质；优选地，当硫源和溴源均呈相同的形式（例如，均呈溶液的形式）时发生此接触。贯穿本文使用的术语“硫源”意指元素硫和 / 或一种或多种硫化合物。相似地，贯穿本文使用的术语“硫处理”意指用硫源处理。

[0025] 合适的硫源包括元素硫（α、β、γ 及无定形形式）以及硫化合物，诸如二硫化碳和含硫离子的盐（硫盐），包括硫代硫酸盐、焦亚硫酸盐、焦硫酸盐、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫酸盐、硫酸氢盐、硫化物等。硫盐的反离子可以是碱金属（例如，锂、钠、钾、铯）、碱土金属（例如，镁、钙、钡）、铵和锌的阳离子。硫源可以为无水或水合的；在本发明的实践中，无水硫源不是必需的。优选的硫源包括元素硫和含硫离子的盐。优选的含硫离子为硫代硫酸盐；优选的硫代硫酸盐为硫代硫酸钠。在本发明的实践中，诸如二溴化硫和氯化硫的硫卤化物不用作硫源。

[0026] 硫化合物通常可以固体形式或以溶液使用；二硫化碳由于其相对低的沸点而适宜以液体形式或气态形式使用。溶液通常为水溶液。含硫溶液的浓度通常为约 0.2 重量％或以上，通常在约 0.2 重量％至约 10 重量％的范围内，并优选在约 0.5 重量％至约 5 重量％的范围内。可使用两种或更多种硫源的混合物；通常，此类混合物均呈相同的形式（例如，固体或溶液）。优选的硫源包括元素硫。

[0027] 通常进行任选的用硫源处理无机基质，使得经硫处理的无机基质具有按经硫处理的无机吸附剂的重量计约 0.1 重量％至约 15 重量％的硫。经硫处理的无机吸附剂优选地具有按经硫处理的无机吸附剂的重量（即，经硫处理的无机吸附剂的溴化之前）计约 0.5 重量％至约 10 重量％的硫，更优选地约 1 重量％至约 5 重量％的硫。

[0028] 为了在无机基质中达到所需的硫量，将含有适量硫的一定量的硫源与无机基质组合。例如，为了形成具有 5 重量％硫的经硫处理的无机基质，将相应重量的硫源与相应重量的无机基质加在一起；当硫源中的硫量为总重量的 5％时，形成具有约 5 重量％硫的经硫处理的无机基质，因为硫源中的所有硫通常均结合到经硫处理的无机基质中。

[0029] 若无机基质最初在环境温度下，则优选地将其预热，通常预热到约 100℃以上的温度。此预热的一个目的在于从无机基质中驱除阻塞无机基质孔并可能干扰硫处理步骤的任何物理吸附的水分。优选地，此加热在用硫源处理之前进行。根据需要，无机基质可无需干燥即用硫源处理。

[0030] 对于使固体硫源与无机基质接触而言，可使用标准干混技术。此类技术包括搅拌、翻滚等。另一种方法是研磨或碾磨固体同时将它们混合在一起。用于使无机基质与固体硫源接触的设备可以为(例如)固定式混合机、旋转滚筒、输送反应器或适于共混固体成分的其他接触器。快速而均匀地分配硫源以密切接触无机基质的任何设备或方法均可接受。

[0031] 当硫源呈溶液时，通常通过喷雾或浸渍(初始含浸法)使溶液与无机基质接触。喷涂后，通常通过加热或通过使空气流或惰性气体流流经或流过经硫处理的无机基质将溶剂移除。在浸渍处理中，将无机基质置于硫源溶液中，并将混合物搅拌一段时间，通常为实验室规模的几分钟。溶剂通常经过滤从经硫处理的无机基质中移除；可采用诸如离心的其他固 / 液分离技术。根据需要，可通过加热或通过使空气或惰性气体流流经或流过经硫处理的无机基质来实现进一步的溶剂移除。若经硫处理的无机基质结块到一起，则应将其分散。有时，在惰性环境下进行对经硫处理的无机基质加热的另一步骤。

[0032] 当无机基质经历任选的用硫源处理时，经硫处理的无机基质在硫处理之后优选经受另一步骤。该步骤可通过多种方法完成，包括对容纳经硫处理的无机吸附剂的器皿施加真空，用空气或惰性气体吹扫器皿，和 / 或将经硫处理的无机吸附剂加热到进行硫源处理所处温度以上的温度。优选地，通过加热经硫处理的无机吸附剂完成该步骤，通常加热至约 40℃或以上、通常在约 40℃至约 250℃范围内、优选在约 100℃至约 200℃范围内的一或多个温度。

[0033] 对于溴化而言，若无机基质最初在环境温度下，则优选地将其预热，通常预热到约 100℃以上的温度。此预热的一个目的在于从无机基质中驱除阻塞无机基质孔并可能干扰溴化步骤的任何物理吸附的水分。优选地，此加热在溴化之前进行。当进行任选的用硫源处理时，优选地在硫处理之前和溴化之前(硫处理之后)加热无机基质。根据需要，无机基质可在硫处理和溴化的一者或两者之前无需干燥即使用，但是，至少在溴化步骤之前干燥是优选的。

[0034] 优选地，在使溴源与无机基质接触之后，进行另外的步骤，即从溴化吸附剂中移除任何微弱保持的溴物质。该步骤可通过多种方法完成，包括对容纳溴化吸附剂的器皿施加真空，用空气或惰性气体吹扫器皿，和 / 或将溴化吸附剂加热到进行溴化所处温度以上的温度。优选地，通过加热溴化吸附剂完成该步骤，通常加热至约 60℃或以上、通常在约 60℃至约 150℃范围内、优选在约 100℃至约 150℃范围内的一或多个温度。

[0035] 本发明的溴化无机吸附剂通常含有约 0.1 量％至约 20 重量％的溴，优选约 3 重量％至约 10 重量％的溴。在某些情况下，存在一定程度的溴可能从吸附剂中释放出的可能性，尤其在溴化无机吸附剂的溴含量为约 5 重量％以上时。对于特定的吸附剂，更高程度的溴化通常与更大的最大汞容量相关。含溴物质与基质组合的最佳程度随特定情况而变化。

[0036] 当溴化无机吸附剂已经历任选的用硫源处理时，吸附剂具有按与硫源接触后的经硫处理的无机吸附剂的重量计约 0.1 重量％至约 15 重量％的硫。经硫处理的无机吸附剂优选地具有按经硫处理的无机吸附剂的重量计约 0.5 重量％至约 10 重量％的硫，更优选地约 1 重量％至约 5 重量％的硫。

[0037] 优选地，溴化无机吸附剂为溴化天然沸石或溴化未煅烧沸石。更优选的溴化无机吸附剂是具有 0.5 重量％至约 15 重量％的溴、更优选约 3 重量％至约 10 重量％的溴的溴化天然沸石和溴化未煅烧沸石。也优选的溴化无机吸附剂为溴化天然菱沸石、溴化天然斜

发沸石和溴化 ACZeo S-010；更优选的是具有 0.5 重量％至约 15 重量％的溴、更优选约 3 重量％至约 10 重量％的溴的溴化天然菱沸石、溴化天然斜发沸石和溴化 ACZeo S-010。

[0038] 在本发明的实践中，汞排放的减少采用溴化吸附剂组合物，该组合物为其中具有按溴化无机吸附剂的总重量计约 0.5 重量％至约 20 重量％的溴的溴化无机吸附剂。溴化无机吸附剂由无机基质和溴源形成，该溴源为元素溴和／或溴化氢，前提条件是当溴源为溶液中或载气中的元素溴时，无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大的 ZSM-5 沸石；并且当溴源为溴化氢水溶液时，无机基质为水泥粉尘或无机氢氧化物，或无机基质已用硫源处理。如上所述，根据需要，可将更大量的溴结合到无机基质中。然而，随着溴化吸附剂中溴量的增加，在某些情况下，一些溴可能从溴化吸附剂中释放出的可能性更大。

[0039] 本发明提供可应用于多种燃烧气流和广泛的排气系统设备构造的灵活方法。在这些方法中，i）将溴化吸附剂在颗粒收集装置上游的一或多个点处引入燃烧气流；以及 ii）从燃烧气流中收集溴化吸附剂以减少排气系统的汞排放，该排气系统至少包括燃烧气流和颗粒收集装置。通常，可将溴化吸附剂注入颗粒收集器上游的任何点。溴化吸附剂通常通过注入而引入燃烧气流，并通过其他颗粒和气体载送到颗粒收集装置，在该颗粒收集装置中吸附剂被收集。通常，将吸附剂与存在于燃烧气流中的其他颗粒一起收集。

[0040] 可将溴化吸附剂在气体流过换热器或空气预热器之前注入，即注入燃烧气体排气系统的所谓“热侧”，或在气体流过换热器或预热器之后注入，即注入燃烧气体排气系统的“冷侧”。用于注入溴化吸附剂的优选点可根据系统的构造而变化。当注入时，溴化吸附剂接触燃烧气流，与燃烧气流密切混合，并通常连同燃烧气流中存在的其他颗粒一起在颗粒收集器中与气流分离。在冷侧的操作温度通常为约 400° F（204℃）或更低。

[0041] 在这些参数内，建议注入溴化吸附剂以最大化吸附剂在系统中的滞留时间以及吸附剂在系统中的最佳分布，以便提供溴化吸附剂与汞和／或含汞化合物的最大接触机会。由于工厂构造的广泛变化，最佳注入点将在工厂与工厂之间变化。

[0042] 溴化吸附剂通常以约 0.5 至约 15 lb/MMacf（8×10^{-6} 至 240×10^{-6} kg/m^3）的速率注入。优选的注入速率为约 1 至约 10 lb/MMacf（16×10^{-6} 至 160×10^{-6} kg/m^3）；更优选的注入速率为约 2 至约 5 lb/MMacf（32×10^{-6} 至 80×10^{-6} kg/m^3），然而应当了解，优选的注入速率随汞物质与吸附剂的反应动力学、吸附剂的汞容量、相关汞排放限值和特定系统构造而变化。

[0043] 任选地，需要或希望时，可注入诸如调节剂的其他试剂。优选地，除了溴化吸附剂外，不添加试剂。优选的是，在不存在调节剂的情况下实践本发明。

[0044] 不受理论的束缚，据信溴化吸附剂与汞和／或含汞化合物接触，然后汞和／或含汞化合物被溴化吸附剂吸收。溴化吸附剂随燃烧气流从注入点行进，并可连同其他颗粒一起收集在置于燃烧气流中的颗粒收集装置中。

[0045] 提供以下实施例用于举例说明的目的，不旨在对本发明的范围加以限制。

[0046] 在所有以下实施例中，在具有模拟烟道气的中试管道注入系统中评估溴化吸附剂对汞的移除。50-acfm（85 m^3/h）中试测试系统包括产生热烟道（燃烧）气体的天然气燃烧器单元、向气体添加水分的增湿滚筒、具有元素汞渗透管的元素汞加标子系统、具有用于 SO_2、NO_x 和 HCl 的质量流量控制器的烟道气加标子系统、具有将吸附剂载送到管道的压缩空气的小型吸附剂进料器和喷射器、绝热管道热电偶、具有约 500 $ft^2/Kacfm$（27.3 $m^2/1000m^3/h$）

有效比集尘面积 (SCA) 的静电除尘器 (ESP)、备用织物过滤器、安全过滤器、测量流量的孔板以及变速抽气通风 (ID) 风扇。

[0047] 模拟烟道气含有 12% O_2、4% CO_2 和 8% H_2O，其余气体为 N_2。将元素汞从渗透管引入模拟烟道气中，而将 SO_2、NO_x 和 HCl 从演示瓶（气瓶）引入模拟烟道气。在模拟烟道气中，所添加的物质的浓度为约 10 μg/Nm^3 Hg^0、800 ppm SO_2、400 ppm NO_x 和 5 ppm HCl。注入点处的烟道气温度为约 205℃，静电除尘器处的烟道气温度为约 150℃。

[0048] 样品以多种速率注入热气中，在到达静电除尘器之前，管道系统滞留时间约 2 秒。在各测试运行中，将几克（通常 2 克）进行评估的样品在 400±10 °F （204± ～ 2℃）下注入模拟烟道气中；溴化吸附剂在模拟烟道气中保持飞行约 2 秒，然后将溴化吸附剂通过静电除尘器收集。

[0049] 各测试运行通常持续约 40 分钟。用在线气相元素汞分析仪（冷蒸气原子吸收 (CVAA) 光度计，型号 RA-915+，Ohio Lumex Company）连续测量烟道气中的汞含量。基于在吸附剂注入期间和之前的汞浓度计算汞移除率。

[0050] 平均汞移除率为注入之前的平均基线 Hg 浓度与吸附剂注入期间的平均 Hg 浓度之差与基线 Hg 浓度的相对值，并表示为百分比。计算平均汞移除率的一种方式为通过下式计算：

$$\text{平均汞移除率} = \frac{\text{平均汞浓度(注入前)} - \text{平均汞浓度(注入)}}{\text{平均汞浓度(注入前)}} \times 100$$

平衡汞移除率以与计算平均汞移除率相同的方式计算，但用注入期间的稳态汞浓度替换注入期间的平均 Hg 浓度。

[0051] 实施例 1

在 100℃下干燥天然菱沸石的样品以及商业炼油催化剂的未煅烧样品（ACZeo S-010，ACZeo S100 的未煅烧催化剂前体，一种 SAPO 沸石；Albemarle Corporation 的内部产品）；对于碾磨的菱沸石样品而言，在碾磨后进行干燥。

[0052] 用一定量的溴 (Br_2) 处理未碾磨的菱沸石和 ACZeo S-010。称取各样品加到玻璃瓶中。对于各样品而言，将已知量的液体溴引入较小的瓶子中。将装有液体溴的较小的瓶子竖直置于具有无机基质的瓶子中。将较大的瓶子密封；在室温下，使液体溴的较小瓶子敞口置于较大的瓶子内部。使瓶子装置不受扰动保持过夜。溴化后，两样品均为均匀灰白色至棕褐色。溴化完成后，将两种溴化吸附剂均加热到 100℃保持一小时，以移除存在的任何过量的（未吸附的）溴。

[0053] 在上述中试管道注入系统中，用上述模拟烟道气来评估刚才形成的溴化样品的汞移除。运行两个未溴化菱沸石的样品以作比较。确定平均汞移除和平衡汞移除的测量法如上所述。这些汞移除测试运行的结果总结于表 1 中；运行 A 和 C 为比较性运行。

[0054] 表 1

运行	无机基质或测试样品	溴源	溴量	热处理	注入速率	平均汞移除率	平衡汞移除率
A	未碾磨的菱沸石	--	0	--	3.96 lb/MMacf (63×10^{-6} kg/m^3)	4%	5%
B	未碾磨的菱沸石	Br_2	0.84 重量%	100℃ 1 小时	3.63 lb/MMacf (58×10^{-6} kg/m^3)	8%	12%
C	ACZeo S-010[1]	--	0	--	4.32 lb/MMacf (69×10^{-6} kg/m3)	4%	6%
D	ACZeo S-010[1]	Br_2	5 重量%	100℃，1 小时	2.57 lb/MMacf (41×10^{-6} kg/m^3)	50%	51%

[1]ACZeo S100 的未煅烧前体，一种 SAPO 沸石 ;Albemarle Corporation 的产品。

[0055] 实施例 2

在 100℃下干燥天然菱沸石(未碾磨)的样品和商业炼油催化剂的未煅烧样品(如上所述的 ACZeo S-010 ;Albemarle Corporation 的内部产品)。在用溴处理之前，将菱沸石样品之一和 ACZeo S-010 各自与元素硫混合并在大于 115℃的温度下加热一小时。然后，将样品冷却至室温。在上述中试管道注入系统中，用上述模拟烟道气评估这两个样品的一部分(含有硫但未溴化)的汞移除。确定平均汞移除和平衡汞移除的测量法如上所述，这些汞移除测试运行的结果总结于表 2 中作为比较性运行。

[0056] 通过用硫代硫酸钠水溶液(5 g,3.6 重量%)喷雾菱沸石 (5 g)，将另一菱沸石样品用硫处理。将该经硫处理的菱沸石在通风橱中风干过夜，然后在 110℃的烘箱中干燥 2 小时。干燥后的经硫处理的菱沸石呈均匀的橙黄色。独立地，在室温下将另一菱沸石样品与足量的固体硫代硫酸钠通过一起搅拌两种粉末 2 至 5 分钟而共混，以提供 2 重量 % 的硫。共混后的混合物具有与处理之前的菱沸石相同的颜色。

[0057] 在室温下，将两个硫经处理的菱沸石样品用液体溴溴化(参见下表 2)。对于用液体溴处理的样品而言，将预先量取量的液体溴置于滴液漏斗中并将液体溴逐滴添加到经硫处理的菱沸石样品。搅拌几分钟之后，溴的棕色消失，剩下与经硫处理的菱沸石相同颜色的固体。将经溴处理的样品在通风橱中敞开到环境中一小时。

[0058] 用气态溴 (Br_2) 处理已用元素硫处理的两个样品。将各基质称取到玻璃瓶中，在室温下，将已知量的气态溴送入各瓶中。使瓶子不受扰动保持过夜。经硫处理的溴化 ACZeo S-010 以及菱沸石样品分别为均匀的棕色和棕褐色。

[0059] 与各无机基质一起使用的硫源和溴源列于下表 2 中。各运行中含硫溴化吸附剂的硫含量列于下表 2 中，并作为相对于无机基质和硫源的总重量(无溴源的重量)的重量 % 而报告。假设来自硫源的硫全部结合到无机基质中。各运行中溴化吸附剂的溴含量列于下表 2 中，并作为相对于(无机基质 + 硫源 + 溴源)混合物的总重量的重量 % 而报告 ;假设来自溴源的溴全部结合到产品吸附剂中。

[0060] 完成溴化之后，将全部溴化吸附剂加热到 100℃保持一小时，以除去存在的任何过量的(未吸附的)溴。在上述中试管道注入系统中，用上述模拟烟道气来评估刚才形成的溴化样品的汞移除。确定平均汞移除和平衡汞移除的测量法如上所述。本发明的运行为 F、

G、H 和 I。这些汞移除测试运行的结果总结于表 2 中。

[0061] 表 2

运行	比较性	F	G	H	I	比较性
无机基质	未碾磨的菱沸石	未碾磨的菱沸石	未碾磨的菱沸石	未碾磨的菱沸石	ACZeo S-010[1]	ACZeo S-010[1]
硫源	元素 S	元素 S	$Na_2S_2O_3$（水溶液，3.6 重量%）	$Na_2S_2O_3$ (s)	元素 S	元素 S
硫量	5 重量%	5 重量%	2 重量%	2 重量%	5 重量%	5 重量%
溴源	Br_2(g)	Br_2(g)	Br_2(l)	Br_2(l)	Br_2(g)	Br_2(g)
溴量	0 重量%	10 重量%	10 重量%	10 重量%	8 重量%	0 重量%
注入速率	4.82 lb/MMacf (77×10^{-6} kg/m^3)	2.39 lb/MMacf (38×10^{-6} kg/m^3)	2.40 lb/MMacf (38×10^{-6} kg/m^3)	2.43 lb/MMacf (39×10^{-6} kg/m^3)	2.39 lb/MMacf (38×10^{-6} kg/m^3)	3.90 lb/MMacf (62×10^{-6} kg/m^3)
平均汞移除率	4%	73%	59%	57%	76%	7%
平衡汞移除率	7%	78%	63%	56%	77%	10%

[1]ACZeo S100 的未煅烧前体，一种 SAPO 沸石；Albemarle Corporation 的产品。

[0062] 本发明的其他实施方案包括不限于：

a) 一种溴化吸附剂组合物，其为溴化无机吸附剂，其中具有按溴化无机吸附剂的总重量计约 0.5 重量 % 至约 15 重量 % 的溴，其中所述溴化无机吸附剂由无机基质和溴源形成，该溴源为

元素溴，前提条件是

当溴源为溶液中或载气中的元素溴时，无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大的 ZSM-5 沸石；和 / 或

溴化氢，前提条件是

当溴化氢为溴化氢水溶液时，无机基质或溴化无机吸附剂已用硫源处理，或无机基质为水泥粉尘或无机氢氧化物，并且

其中所述溴化无机吸附剂进一步包含按无机基质溴化之前的重量计约 0.5 重量 % 至约 10 重量 % 的硫。

[0063] b) 一种溴化吸附剂组合物，其为溴化无机吸附剂，其中具有按溴化无机吸附剂的总重量计约 0.5 重量 % 至约 15 重量 % 的溴，其中所述溴化无机吸附剂由无机基质和溴源形成，该溴源为

元素溴，前提条件是

当溴源为溶液中或载气中的元素溴时，无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大

的 ZSM-5 沸石 ;和 / 或

溴化氢,前提条件是

当溴化氢为溴化氢水溶液时,无机基质或溴化无机吸附剂已用硫源处理,或无机基质为水泥粉尘或无机氢氧化物。

[0064] c) 如 b) 的溴化吸附剂组合物,其中所述溴化无机吸附剂进一步包含按无机基质溴化之前的重量计约 0.5 重量 % 至约 10 重量 % 的硫。

[0065] d) 如 c) 的溴化吸附剂组合物,其中所述硫源为元素硫或含硫离子的盐。

[0066] e) 如 a)-d) 中任一项的溴化吸附剂组合物,其中所述溴化无机吸附剂为溴化天然沸石或溴化未煅烧沸石。

[0067] f) 如 a)-e) 中任一项的溴化吸附剂组合物,其中所述溴化无机吸附剂为溴化天然菱沸石、溴化天然斜发沸石或溴化 ACZeo S-010。

[0068] g) 如 a)-f) 中任一项的溴化吸附剂组合物,其中所述溴化无机吸附剂具有约 3 重量 % 至约 10 重量 % 的溴。

[0069] h) 如 a)-g) 中任一项的溴化吸附剂组合物,其中所述溴化无机吸附剂进一步包含按无机基质溴化之前的重量计约 1 重量 % 至约 5 重量 % 的硫。

[0070] i) 如 h) 的溴化吸附剂组合物,其中所述硫源为元素硫或含硫离子的盐。

[0071] j) 一种溴化无机吸附剂,具有按溴化无机吸附剂的总重量计约 0.5 重量 % 至约 20 重量 % 的溴,所述溴化无机吸附剂通过以下步骤制备

使无机基质与溴源接触,该溴源为元素溴和 / 或溴化氢,以及

任选地使硫源与无机基质接触,而硫源与无机基质的接触在无机基质与溴源接触之前或期间进行,

前提条件是

当溴源为溶液中或载气中的元素溴时,无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大的 ZSM-5 沸石 ;以及

当溴源为溴化氢水溶液时,无机基质或溴化无机吸附剂已用硫源处理,或无机基质为水泥粉尘或无机氢氧化物。

[0072] k) 如 j) 的溴化吸附剂组合物,其中所述溴化无机吸附剂进一步包含按无机吸附剂溴化之前的重量计约 0.1 重量 % 至约 15 重量 % 的硫。

[0073] l) 如 j) 的溴化吸附剂组合物,其中所述溴化无机吸附剂进一步包含按无机吸附剂溴化之前的重量计约 0.5 重量 % 至约 10 重量 % 的硫。

[0074] m) 如 k) 或 l) 的溴化吸附剂组合物,其中所述硫源为元素硫或含硫离子的盐。

[0075] n) 如 j)-l) 中任一项的溴化吸附剂组合物,其中所述溴化无机吸附剂具有约 0.5 重量 % 至约 15 重量 % 的溴。

[0076] o) 如 j)-l) 中任一项的溴化吸附剂组合物,其中所述溴化无机吸附剂具有约 3 重量 % 至约 10 重量 % 的溴。

[0077] p) 一种用于制备溴化无机吸附剂的方法,该方法包括

使无机基质与溴源接触,该溴源为元素溴和 / 或溴化氢,以及

任选地使硫源与无机基质接触,而硫源与基质的接触在无机基质与溴源接触之前或期间进行,

以形成溴化无机吸附剂，前提条件是

当溴源为溶液中或载气中的元素溴时，无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大的 ZSM-5 沸石；以及

当溴源为溴化氢水溶液时，无机基质或溴化无机吸附剂已用硫源处理，或无机基质为水泥粉尘或无机氢氧化物。

[0078] q) 如 p) 的方法，其中在无机基质与溴源接触期间所述无机基质处于约 150℃或以上的温度。

[0079] r) 如 p) 的方法，其中无机基质与溴源的接触在约 65℃至约 175℃范围内的一或多个温度下进行。

[0080] s) 如 p)-r) 中任一项的方法，其中所述无机基质在环境温度下开始无机基质与溴源的接触。

[0081] t) 如 p)-s) 中任一项的方法，其中将所述无机基质在与溴源接触之前预热。

[0082] u) 一种用于制备溴化无机吸附剂的方法，该方法包括

使无机基质与溴源接触，该溴源为元素溴和 / 或溴化氢，其中无机基质最初在环境温度下，或将无机基质在与溴源接触之前预热，

任选地使硫源与无机基质接触，而硫源与无机基质的接触在无机基质与溴源接触之前或期间进行，

以形成溴化无机吸附剂，前提条件是

当溴源为溶液中或载气中气体形式的元素溴时，无机基质不是 SiO_2:Al_2O_3 比率为约 70:1 或更大的 ZSM-5 沸石；以及

当所述溴化氢为溴化氢水溶液时，无机基质或溴化无机吸附剂已用硫源处理，或无机基质为水泥粉尘或无机氢氧化物。

[0083] v) 如 p)-u) 中任一项的方法，其中溴源为元素溴。

[0084] w) 如 v) 的方法，其中元素溴为气态形式。

[0085] x) 如 p)-u) 中任一项的方法，其中所述溴源为溴化氢。

[0086] y) 如 p)-x) 中任一项的方法，进一步包括从溴化无机吸附剂中移除微弱保持的溴物质的步骤。

[0087] z) 如 p)-y) 中任一项的方法，其中将所述无机基质与硫源接触，并且所述硫源为元素硫或含硫离子的盐。

[0088] aa) 如 z) 的方法，其中所述硫源为元素硫或硫代硫酸盐化合物。

[0089] bb) 如 p)-aa) 中任一项的方法，其中通过所述方法制备的溴化无机吸附剂具有按溴化无机吸附剂的总重量计约 0.5 重量 % 至约 20 重量 % 的溴。

[0090] cc) 如 p)-aa) 中任一项的方法，其中所述溴化无机吸附剂具有按溴化无机吸附剂的总重量计约 0.5 重量 % 至约 15 重量 % 的溴。

[0091] dd) 如 p)-aa) 中任一项的方法，其中通过所述方法制备的溴化无机吸附剂具有按溴化无机吸附剂的总重量计约 3 重量 % 至约 10 重量 % 的溴。

[0092] 本说明书或权利要求书中任何地方通过化学名称或化学式提及的组分，无论以单数还是复数提及，均认定为它们在与通过化学名称或化学类型提及的另一种物质（例如，另一种组分，溶剂等）接触之前已存在。在所得的混合物或溶液中发生何种化学变化、转变和

/ 或反应(若有)并不重要,因为此类变化、转变和 / 或反应是为了使指定组分在依据本公开按所要求的条件下汇集于一起的自然结果。因此,将这些组分认定为与进行所需操作或形成所需组合物有关的将汇集于一起的成分。

[0093] 本发明可包括本文中叙述的材料和 / 或程序,由这些材料和 / 或程序组成,或基本上由这些材料和 / 或程序组成。

[0094] 如本文所用,修饰本发明组合物中的成分的量或用于本发明的方法的术语“约”是指数量的变化,其可(例如)通过用于在现实中制造浓缩物或使用溶液的典型测量和液体处理程序、通过这些程序中的疏忽错误、通过用于制造组合物或执行方法的成分的制造、来源或纯度的差异等而发生。术语约还涵盖由于由特定起始混合物产生的组合物的不同平衡条件而不同的量。无论是否通过术语“约”来修饰,权利要求书均包括数量的等同形式。

[0095] 除非另外明确指出,否则本文中使用(若有)的词语“一(个或种)”不旨在将说明书或权利要求书限制(且不应视为限制)于该冠词所指的单个要素。相反,除非另外明确指出,否则本文中使用(若有)的词语“一(个或种)”旨在涵盖一或多个此类要素。

[0096] 本发明的实践易于作出大量的变化。因此,先前的描述不旨在将本发明限制(且不应视为限制)于上文提供的特定示例。