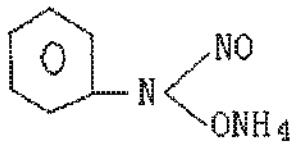
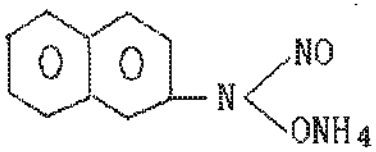
1、一种有机络合物负载型活性炭吸附剂，以活性炭为载体，有机络合物采用浸渍法负载到活性炭载体上，其特征在于有机络合物主要分布在活性炭的孔道上，负载的有机络合物占负载型活性炭吸附剂重量的0.05～8.0%；

所述有机络合物为N—亚硝基苯基羟胺的铵盐（Ⅰ）、N—亚硝基萘基羟胺的铵盐（Ⅱ）中的一种或两种；其中N—亚硝基苯基羟胺铵盐的化学结构式为



（Ⅰ），

N—亚硝基萘基羟胺铵盐的化学结构式为



（Ⅱ）。

2、按照权利要求1所述的有机络合物负载型活性炭吸附剂，其特征在于负载的有机络合物占负载型活性炭吸附剂重量的0.5～6.0%。

3、按照权利要求1或2所述的有机络合物负载型活性炭吸附剂，其特征在于所述活性炭的BET法比表面积为600～1300 m^2/g，孔径分布在0.5～100 nm，主要峰值在1.2～1.5 nm处。

4、按照权利要求3所述的有机络合物负载型活性炭吸附剂，其特征在于所述活性炭的孔径分布在1～30 nm。

5、权利要求1～4之一所述的有机络合物负载型活性炭吸附剂的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

（1）配制有机络合物浸渍液：有机络合物溶于有机溶剂中；所述溶剂为乙醇、丙酮、四氢呋喃中的一种或几种。

（2）用有机溶剂和去离子水配制成有机溶剂的浓度为0.2～10.0%重量的水溶液，得到淋洗液；所述溶剂为乙醇、丙酮或者四氢呋喃中的一种或几种；

（3）经抽真空处理的活性炭浸没在浸渍液中0.1～72小时，浸渍液中的有机溶剂与活性炭的质量比为2.0～3.0∶1。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 922

（4）抽真空脱除溶剂；

（5）用淋洗液冲洗步骤（4）所得的样品，对样品边淋洗边进行真空抽滤、每次淋洗所用淋洗液与活性炭的质量比为2.5～4.0∶1；

（6）用去离子水对样品边冲洗边进行真空抽滤，去离子水与活性炭的质量比为2.5～4.5∶1，干燥，得到有机络合物负载型活性炭吸附剂。

6、根据权利要求5所述的方法，其特征在于步骤（3）所述的抽真空处理的活性炭由下述方法得到：活性炭先用浓度为5～20%重量的稀酸溶液在40～50℃下进行浸泡、清洗、滤干，然后再用去离子水反复洗涤，烘干待用，所用稀酸可为盐酸或硝酸；然后在真空度为9.5×10^{4}Pa或以上，保持2～4小时。

7、根据权利要求5或6所述的方法，其特征在于步骤（4）中，在45～60℃下，真空度为9.5×10^{4}Pa或以上，保持0.5～4小时脱除溶剂。

8、根据权利要求7所述的方法，其特征在于步骤（6）所述干燥是真空干燥，条件为温度50～70℃，真空度在9.8×10^{4}Pa或以上，保持1～72小时。

9、权利要求1～4之一所述有机络合物负载型活性炭吸附剂用于纯化过氧化氢溶液的方法，其特征在于将吸附剂加入到过氧化氢溶液中，进行吸附，过滤；所述吸附剂的用量占过氧化氢溶液质量的0.05～2.0%，过氧化氢溶液的浓度为20～55%质量；所述吸附是在5～40℃下缓慢搅拌0.1～24小时。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 923

有机络合物负载型活性炭吸附剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及有机络合物负载型活性炭吸附剂及其制备方法。

本发明还涉及该吸附剂用于纯化过氧化氢（H_2O_2）溶液的方法。

背景技术

过氧化氢（H_2O_2）可用作氧化剂、漂白剂、消毒剂、聚合引发剂和交联剂等，在化工、电子、军工及航天等许多领域发挥着重要的作用。根据应用范围的不同，H_2O_2 分为工业级、试剂级、医药级和电子级四种级别，而电子级过氧化氢又可分为常规半导体级（各种金属离子含量低于 100ppb）、精细电子级 SEG（各种金属离子含量低于 10ppb）和超高纯级别 RGS（各种金属离子含量低于 1ppb）产品等。一般的使用，对过氧化氢中的杂质没有特别的要求。但在试剂和半导体制造工业中，特别是在半导体工业上，由于过氧化氢作为一种重要的加工试剂，常用于大规模集成电路的清洗工艺（湿化学处理过程）。该过程要求这些加工助剂（或试剂）具有极高的纯度，包括有极低的有机物含量（TOC）和极小的金属离子和各种阴离子浓度，否则将造成废品率高的情况。

目前，过氧化氢的工业生产主要采用的是蒽醌法。这种方法生产的过氧化氢溶液中往往带有残留的烷基蒽醌及其衍生物，C_{9-10} 的重芳烃、磷酸酯、稳定剂等多种有机物杂质，以及由设备、管线等带来的各种金属离子杂质。由于过氧化氢分子所具有的非对称链状结构及过氧键的存在，使过氧化氢分子易于自发分解。杂质、PH 值、温度、辐射、容器的粗糙表面等均会加快过氧化氢分解。因而过氧化氢在生产、应用、储存和运输过程中都是种极不稳定的化学品。

过氧化氢溶液中含有的有机杂质通常用总有机碳（TOC）来表示。而除去有机杂质的方法主要有蒸馏、树脂吸附、吸附剂吸附、膜分离等。

一般而言，用蒽醌法生产的过氧化氢，用传统的蒸馏法精制，可以除去大多的无机杂质，但其能耗高，受热时间长，而过氧化氢受热分解及其所含有的有机物使得精制过程存在一定的安全隐患，挥发性的有机物也不易有效除去，另外过氧化氢的得率也不高。

用树脂精制过氧化氢溶液的方法用的最多。使用阴、阳离子交换树脂脱除过氧化氢溶液中的阴、阳离子是广为人知的技术。但用一般的离子交换树脂对溶液中的有机物杂质是

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 924

很难有效去除的。用于溶液中的有机物的吸附常常使用的是吸附树脂。这类树脂一般不含离子交换基团，是内部形成交联网络结构的高分子吸附剂，具有一定的孔结构和比表面积，理化性质稳定,耐酸、碱，对有机溶剂也有一定的承受力。可分为非极性、弱极性、极性和强极性四大类。由于不带有酸、碱功能基，故不能发生离子交换反应。其吸附性是由于范德华引力或氢键力的结果。另外，由于吸附树脂孔结构的不同，所造成分子扩散的空间效应可用来选择吸附某些特定的有机物。但是，基于吸附树脂这类高分子材料的结构的特点，对于象过氧化氢溶液中有机物的脱除，要对包括不同的分子结构、不同极性的有机物一起吸附的情况，其效果就受到一定的限制。此外，由于树脂吸附容量比较小，而且溶液中的有机物还很容易造成树脂的污染，降低树脂的吸附和交换能力，对于 TOC 量大的情况下吸附则显得不合适。此外，由于树脂吸附或离子交换系统一般都是在密闭空间中（如吸附柱和离子交换柱）进行，由于过氧化氢的不稳定性，有机物在树脂上的累积还容易造成安全隐患。

活性炭是广泛使用的吸附剂。一般而言，由于其具有发达的孔隙结构及大的比表面积，因而对气相和液相中的有机物都具有极好的吸附作用。但是对于象过氧化氢溶液这样的体系，研究表明，活性炭会加剧过氧化氢的分解，关于过氧化氢催化分解机理的论述众多，有链式反应、氧化还原反应、游离基反应、过氧化合物中间物形成原理、扩散机理、吸附机理等等。活性炭孔道中残存的一些金属元素（如 Fe、Mn、Cu 等）以及过氧化氢水溶液中存在的一些痕量的金属离子，也会加快过氧化氢分解。除金属离子引起过氧化氢均相催化分解外，金属固体微粒及离子还可能引起过氧化氢的多相催化分解和络合物催化分解，此外，在活性炭存在的情况下，一些阴离子也可能使过氧化氢催化分解。这是活性炭基吸附剂的最大缺点。

此外还有膜分离法、萃取法和重结晶法的过氧化氢的精制过程。膜分离法虽然能去除有机物，设备及工艺简单，生产条件温和、操作可靠简便。但对膜材料质量要求高，使用寿命短。萃取法操作简单，有机杂质去除率高，物耗、能耗较低，但对设备要求高、投资较大。而重结晶法可获得高浓度、高纯产品，但须在低温冷冻条件下进行，耗能极高。

发明内容

本发明的目的在于针对现有活性炭基吸附剂会促进过氧化氢分解且对多种金属离子一起脱除效率低的不足的问题，提供一种有机络合物负载型活性炭吸附剂，通过添加有机络合组分对所选活性炭的负载改性，来抑制活性炭对过氧化氢的分解促进作用，同时能较好地保持对过氧化氢溶液中各种有机物的吸附能力，而添加的有机络合物对过氧化氢溶液

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 925

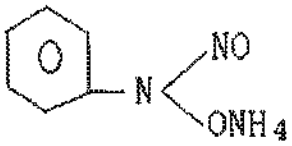
中的多种金属离子能形成络合物或沉淀并吸附在有机络合物负载型活性炭吸附剂上，从而使得过氧化氢溶液得到纯化。

本发明的目的还在于提供所述有机络合物负载型活性炭吸附剂的制备方法。

本发明的另一个目的是提供所述吸附剂用于过氧化氢溶液的纯化方法，通过用本发明的有机络合物负载型活性炭吸附剂进行吸附，过滤操作后，即可对过氧化氢溶液中的有机杂质和多种金属元素进行有效脱除，从而达到净化的目的。

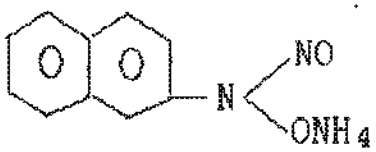
本发明的有机络合物负载型活性炭吸附剂，以活性炭为载体，有机络合物采用浸渍法负载到活性炭载体上，其特点是有机络合物主要分布在活性炭的孔道上，负载的有机络合物占负载型活性炭吸附剂重量的 0.05～8.0%；优选 0.5～6.0%

所述有机络合物为 N－亚硝基苯基羟胺的铵盐（Ⅰ）、N－亚硝基萘基羟胺的铵盐（Ⅱ）中的一种或两种；其中 N－亚硝基苯基羟胺的铵盐的化学结构式为



（Ⅰ），

N－亚硝基萘基羟胺铵盐的化学结构式为



（Ⅱ）。

负载的有机络合物占负载型活性炭吸附剂重量的 0.5～6.0%。

所述活性炭的 BET 法比表面积为 600～1300 m^2/g，优选 900～1100 m^2/g；孔径分布在 0.5～100 nm，且集中分布在 1～3nm；峰值在 1.2～1.5 nm 处。

所述活性炭的孔径分布在 1～30 nm。

所述的有机络合物负载型活性炭吸附剂的制备方法包括以下步骤：

（1）配制有机络合物浸渍液：有机络合物溶于有机溶剂中；所述溶剂为乙醇、丙酮或者四氢呋喃中的一种或几种。

（2）配制淋洗液：有机溶剂和去离子水配制成有机溶剂的浓度为 0.5～10.0%重量的水溶液作为淋洗液，所述溶剂为乙醇、丙酮或者四氢呋喃中的一种或几种；

（3）经抽真空处理的活性炭浸没在浸渍液中 0.1～72 小时，浸渍液中的有机溶剂与活性炭的质量比为 2.0～3.0∶1，优选 2.2～2.5∶1。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 926

（4）抽真空脱除溶剂；

（5）用淋洗液冲洗步骤（4）所得的样品，对样品边淋洗边进行真空抽滤、每次淋洗所用淋洗液与活性炭的质量比为 2.5～4.0∶1；

（6）用去离子水对样品边冲洗边进行真空抽滤，去离子水与活性炭的质量比为 2.5～4.5∶1，干燥，得到有机络合物负载型活性炭吸附剂。

步骤（3）所述的抽真空处理的活性炭由下述方法得到：活性炭先用浓度为 5～20%重量（优选 8～12%）的稀酸溶液在 40～50℃下进行浸泡、清洗、滤干，然后用去离子水反复洗涤，烘干待用；所用稀酸可为盐酸或硝酸；然后在真空度为 9.5×10^{4}Pa 或以上，保持 2～4 小时。

步骤（4）所述抽真空脱除溶剂是在 45～60℃下，真空度为 9.5×10^{4}Pa 或以上，保持 0.5～4 小时脱除溶剂。

步骤（6）所述干燥是真空干燥，条件为温度 50～70℃，真空度在 9.8×10^{3}Pa 或以上，保持 1～72 小时。

所述有机络合物负载型活性炭吸附剂用于纯化过氧化氢溶液的方法，包括：将吸附剂加入到过氧化氢溶液中，进行吸附，过滤；所述吸附剂的用量占过氧化氢溶液重量的 0.05～2.0%（优选 0.3～1.2%，最佳在 0.5～1.0%），过氧化氢溶液的浓度为 20～55%重量；吸附是在 5～40℃下缓慢搅拌 0.1～24 小时；得到纯化的过氧化氢溶液。

本发明与现有技术相比具有如下优点：

（一）选择本发明所述的具有一定孔隙结构和比表面的活性炭，先通过稀酸除去活性炭中的无机杂质，然后通过抽真空再浸渍的方法将所选有机络合物组分均匀分布在活性炭的大部分的孔道上，特别是分布在较小的孔道里。既对活性炭孔道中残存的的金属元素如 Cu、Fe、Mn、Ni 等离子进行络合，抑制这些金属离子杂质对过氧化氢的分解作用，也可对过氧化氢溶液中多种金属离子杂质进行络合并沉积在吸附剂的孔道内，从而达到纯化的目的。此外，还能较好地保持活性炭对多种有机物良好的吸附功能。

（二）通过步骤（5）、步骤（6）的处理，尽量减少本发明所述有机络合物组分在所选活性炭载体颗粒外表面上的分布量，使得有机络合物组分主要分布在活性炭颗粒的内孔上，形成类似“蛋黄”型的分布。从而使得负载的有机络合物和过氧化氢溶液中的各种金属离子形成络合物或沉淀的过程主要发生在活性炭内表面上。另外，还可以防止有机络合物扩散到过氧化氢溶液中去，造成有机络合剂典型的显示特征颜色的现象出现，造成对过氧化氢溶液形成的新的有机物污染。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 927

（三）使用本发明的有机络合物负载的活性炭吸附剂，在室温下对过氧化氢溶液进行吸附，再过滤除去吸附剂，即可对过氧化氢溶液中的有机物杂质及多种金属离子进行有效的脱除，从而达到对过氧化氢溶液进行净化的目的。

（四）上述对过氧化氢溶液纯化的方法和传统的蒸馏、树脂吸附、离子交换树脂交换等工艺相比，操作简单、能耗低，安全性高；和过去公开的专利所提及的活性炭吸附工艺相比，除了也能较好地脱除有机物外，还能较好地抑制过氧化氢的分解，而且还可以对过氧化氢溶液中的多种金属离子同时进行络合吸附脱除，具多重的功能。

（五）本发明的有机络合物负载活性炭吸附剂适用于过氧化氢溶液，特别是含有机物杂质较多的工业级过氧化氢溶液的纯化。

具体实施方式

本发明实施例中，过氧化氢溶液的总有机物含量（TOC）数据由 OI Analytical 1020 型 TOC 测定仪（美国）测定，金属元素含量则由 Elan 6100 型 ICP—MS 电感耦合等离子质谱仪（美国 PE 公司）检测。过氧化氢含量按照 GB/T 6684-2002 测定。所用去离子水（纯水）由 Milli—Q （美国）纯水制备仪制备。

实施例 1

按下述步骤制备本发明的有机络合物负载型活性炭吸附剂，并进行过氧化氢溶液的吸附纯化的操作。

（1）取具有本发明所要求的宏观结构的活性炭 10g 作为载体，用 100ml 浓度为 10%重量的稀盐酸溶液在 50℃下浸泡 2 小时、清洗、滤去酸液、然后用 1000ml 的去离子水分 5 次反复浸泡、洗涤，滤干，在 120℃下烘干；

（2）称取 N—亚硝基苯基羟胺的铵盐（Ⅰ）0.21g 溶于 30ml 丙酮中，制得浸渍液；

（3）配制 2.0%重量丙酮水溶液作为淋洗液，备用；

（4）将按步骤（1）预处理过的活性炭置于带搅拌的密闭容器内，抽真空 3 小时，真空度保持在 9.5×10^{4}Pa 或以上；

（5）在常温下，吸入按步骤（2）制得的浸渍液，并保持浸渍液能浸没密闭容器内的活性炭。关闭真空，使密闭容器内压力回复至常压，保持缓慢搅拌 3 小时，然后静置过夜；

（6）抽真空、真空度保持在 9.5×10^{4} Pa 或以上，逐渐升温至 50℃，保持 3 小时，脱除溶剂丙酮；

（7）将步骤（6）所得的样品置于带真空抽滤的过滤漏斗中，取步骤（3）配制的淋

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 928

洗液 40ml，边淋洗边抽真空过滤，滤去淋洗液。

（8）将步骤（7）得到的滤饼再重复步骤（6）、步骤（7）两次；

（9）在真空抽滤装置中，用 40 ml 去离子水快速冲洗样品，同时真空抽滤，滤去水分。共冲洗 3 次。

（10）升温至 60℃，保持真空度在 9.8×10^{4} Pa 或以上进行真空干燥 20 小时，获得 N—亚硝基苯基羟胺的铵盐负载型活性炭吸附剂，其中 N—亚硝基苯基羟胺的铵盐占吸附剂约 2 %重量；

(11)在 20 ℃下，取 1.0g 按上述方法制得的有机络合物负载型活性炭吸附剂，分散缓缓加入到 100 ml 浓度为 35.6%重量的工业过氧化氢溶液中，缓慢搅拌，吸附过程保持 3 小时。

（12）过滤，除去有机络合物负载型活性炭吸附剂，得到纯化了的过氧化氢溶液。

实施例 2～3

仅改变实施例 1 中(2)步骤，分别称取 0.42g、0.62g 的 N—亚硝基苯基羟胺铵盐（Ⅰ），其余步骤按照实施例 1 进行。制成 N—亚硝基苯基羟胺的铵盐分别占吸附剂约 4%、6%重量的 N—亚硝基苯基羟胺的铵盐负载型活性炭吸附剂，然后用于过氧化氢溶液的纯化。

实施例 4

仅改变实施例 1 中（2）步骤，称取 0.21g N—亚硝基萘基羟胺铵盐（Ⅱ），其余步骤按照实施例 1 进行。制成 N—亚硝基萘基羟胺铵盐占吸附剂约 2%重量的 N—亚硝基萘基羟胺铵盐负载型活性炭吸附剂，然后用于过氧化氢溶液的纯化。。

实施例 5

仅改变实施例 1 中（2）步骤，分别称取 0.21g N—亚硝基苯基羟胺铵盐（Ⅰ）和 0.21g N—亚硝基萘基羟胺铵盐（Ⅱ）并进行混合，其余步骤按照实施例 1 进行。制成两种有机络合物共占吸附剂约 4%重量的有机络合物负载型行活性炭吸附剂，然后用于过氧化氢溶液的纯化。

比较例 1

取浓度为 35.6%重量的某工业级过氧化氢原液作为比较样品。

比较例 2

取 1g 具有本发明所要求的宏观结构的活性炭作为吸附剂，按照实施例 1 中步骤(11)和步骤（12）进行吸附、过滤操作，得到处理后的过氧化氢溶液作为比较样品。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 929

采用上述的吸附剂对过氧化氢溶液进行处理后所得的结果见表 1、表 2 和表 3。其中表 1 是对过氧化氢溶液中 H_2O_2 分解的影响；表 2 是对过氧化氢溶液中 TOC 的脱除影响；表 3 是对工业过氧化氢溶液中各金属离子的络合吸附脱除的影响。

表 1 中的结果表明了单纯的活性炭载体在净化过程中对过氧化氢造成的分解率高，达到 12.75%（见比较例 2），而采用本发明的有机络合物活性炭吸附剂对过氧化氢溶液中过氧化氢的分解有明显的抑制作用，实施例 2 和实施例 5 可将分解率降至 6%以下。

表 1

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
H_2O_2 浓度/%	32.16	33.50	33.32	32.24	33.65	35.6	31.06
H_2O_2 的分解率/%	9.66	5.90	6.40	9.44	5.48	———	12.75

注：①工业过氧化氢（H_2O_2）溶液原液的浓度为 35.6%重量。

② H_2O_2 分解率 = （H_2O_2 溶液原液的浓度 − 处理后 H_2O_2 溶液的浓度）/ H_2O_2 溶液原液的浓度 × 100%

表 2 的结果表明，本发明的络合物负载型活性炭吸附剂对过氧化氢溶液中的有机物（以 TOC 数值表示）的脱除保持了较好的脱除率。

表 2

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
TOC/ppm	24.42	33.62	35.80	21.95	30.28
TOC 的脱除率/%	82.74	76.24	74.70	84.49	78.60

注：①工业过氧化氢（H_2O_2）溶液原液的 TOC 为 141.49 ppm 。

②总有机物脱除率 = （H_2O_2 溶液原液的 TOC − 处理后 H_2O_2 溶液的 TOC）/ H_2O_2 溶液原液的 TOC × 100%

表 3 的结果表明，采用本发明的络合物负载型活性炭吸附剂及其应用，对过氧化氢溶液中的 Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Mo、Ag、Sb、W、Au、Hg 等金属离子能同时进行络合脱除，使得过氧化氢溶液得以纯化。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 930

表 3

	经吸附剂处理后 H_2O_2 溶液中阳离子浓度 / ppb						
离子	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
Li	1.57	0.93	1.53	0.48	0.90	0.28	1.26
Be	0.69	0.52	0.69	0.34	0.73	1.67	0.29
Na	9974.96	9960.62	9925.89	10318.11	10930.34	10201.50	10564.71
Mg	118.34	109.54	109.73	104.08	121.91	89.45	140.99
Al	48.22	49.72	50.26	36.85	57.64	71.79	54.25
Si	0.31	0.27	0.24	0.19	0.00	0.00	0.00
K	1556.01	1534.84	1485.12	1296.85	1434.87	1160.56	1504.62
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sc	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	27.90	16.73
V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	23.90	0.00
Mn	36.17	35.06	37.45	36.44	39.52	40.41	36.33
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	282.11	134.06
Co	1.57	1.32	0.14	0.96	2.21	1.77	1.36
Ni	26.54	22.53	25.73	22.91	25.35	38.20	38.10
Cu	4.02	0.90	13.55	4.42	4.28	22.17	10.00
Zn	52.34	38.28	55.45	38.93	82.42	171.89	131.39
Ga	0.00	0.00	0.00	0.00	1.45	1.91	1.36
Ge	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00
As	0.47	0.65	0.59	0.00	0.44	0.62	0.45
Se	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Br	0.04	0.04	0.06	0.09	0.00	0.00	0.00
Rb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.15	10.89
Sr	5.24	4.35	5.96	4.87	5.83	6.26	6.95
Y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.07	0.00
Zr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
Nb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.86	0.84	0.43
Mo	0.20	0.12	0.18	0.11	0.08	3.64	0.57
Ru	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06
Rh	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Pd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.13	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	3.70	6.02	4.24
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.00
In	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.12	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	928.53	0.00
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.02	11.23
Te	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cs	0.04	0.06	0.05	0.04	0.03	0.03	0.24
Ba	78.97	79.25	85.55	77.23	26.66	51.58	50.40
La	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00
Ce	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.15	0.01

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 931

Pr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
Sm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Eu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Gd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Tb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Dy	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ho	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Er	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Yb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Lu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hf	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ta	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
W	0.60	0.46	0.51	0.39	0.28	2.30	2.44
Re	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Os	0.01	0.00	0.01	0.00	0.06	0.00	0.02
Ir	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pt	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Au	5.76	4.39	4.37	4.07	5.82	6.71	6.89
Hg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.95	0.64
Tl	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
Pb	3.61	4.18	4.92	5.47	4.27	6.20	1.71
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Th	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
U	0.02	0.02	0.04	0.01	0.06	0.02	0.05

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 932

Espacenet

Bibliographic data: CN101293196 (A) — 2008-10-29

Watersoluble polyurethane adsorption agent containing sulfhydryl group for removing hydrargyrum and preparation method thereof

Inventor(s): ZHENGLONG YANG [CN] ± (YANG ZHENGLONG)

Applicant(s): UNIV TONGJI [CN] ± (TONGJI UNIVERSITY)

Classification: **- international:** ***B01J20/26; B01J20/30; C02F1/28; C02F1/62***
- cooperative:

Application number: CN2008139200 20080619

Priority number(s): CN2008139200 20080619

Also published as: CN101293196 (B)

Abstract of CN101293196 (A)

The present invention pertains to the technical field of wastewater treatment, in particular to hydrophilic polyurethane absorbent containing sulfhydryl for removing Hg and a preparation method thereof. The present invention takes water and volatile non-water solvent as the mixed solvent, introduces chloromethyl thiirane monomer as the cross linking agent into hydrophilic polyurethane dispersion dope and finally carries out coating and solidification, thus obtaining the hydrophilic polyurethane absorbent containing sulfhydryl. The present invention has the advantages of simple and convenient technique, high production efficiency, high product quality and low cost. The composition of the prepared absorbent is controllable with the size of 50 to 250mm, the prepared absorbent has the advantages of large specific surface area, strong Hg-ion absorption capacity and rapid absorption rate.; In addition, the present invention with excellent high-concentration Hg-ion absorption capacity and trace Hg-ion absorption capacity, good mechanical property and damage ratio lower than 0.5 percent after being used for a plurality of times can be applied to Hg, lead, cadmium and other heavy metal industrial wastewater treatment within a more extensive concentration range.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810039200.2

[51] Int. Cl.
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 10 月 29 日

[11] 公开号 CN 101293196A

[22] 申请日 2008.6.19
[21] 申请号 200810039200.2
[71] 申请人 同济大学
地址 200092 上海市四平路 1239 号
[72] 发明人 杨正龙

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司
代理人 陆 飞 盛志范

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明属废水处理技术领域，具体为一种除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂及其制备方法。本发明以水和挥发性非水溶剂为混合溶剂，将环硫氯丙烷单体作为交联剂引入到水性聚氨酯分散体涂料中，最后进行涂膜和固化处理，而制得含巯基水性聚氨酯吸附剂。本发明方法工艺简便、生产效率高、产品质量高、成本低廉。所制备的吸附剂组成可控，尺寸在 50～250nm 之间，比表面积大，对汞离子的吸收能力强，吸收速度快；具有优异的高浓度汞离子吸附性能，和优异的痕量汞离子吸附性能，并且力学机械性能良好，多次使用后其破损率低于 0.5%，可应用于浓度范围更广泛的含汞、铅、镉等重金属工业污水的处理。

1、一种除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂，其特征在于由下述方法制备获得：以水和挥发性非水溶剂为混合溶剂，将环硫氯丙烷单体作为交联剂引入到水性聚氨酯分散体涂料中，最后进行涂膜和固化处理，制得一种含巯基水性聚氨酯吸附剂。

2、一种除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂的制备方法，其特征在于具体步骤如下：

(1) 将二异氰酸酯、聚酯多元醇、2，2’-二羟甲基丙酸、催化剂以及有机溶剂以 100：300～400：10～50：0.05～5：300～500 的重量比例混合均匀，升温反应一定时间，使反应趋于完成，即得以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物；将上述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物、扩链剂、催化剂以及有机溶剂，按以 100：1～50：0.5～2：50～200 的重量比例搅拌混合均匀，温度控制在 58～65℃，反应持续 4～12 小时，温度降低至 45～55℃，再加入 0.5～5g 三乙胺，反应 15～60 分钟；量取 50～300mL 去离子水，缓慢滴加入到上述混合物中，保持整个滴加时间为 30～60 分钟，温度为 45～50℃；滴加完毕后，温度为 30～38℃，再继续反应 15～45 分钟，真空抽滤除去有机溶剂后，得到一种水性聚氨酯分散体涂料，固含量为 25～55%；

(2) 采用 20~200 mL 水和 20~200 mL 挥发性非水溶剂为混合溶剂，其中水和挥发性非水溶剂的体积比为 1：0.5~5；称取 50~150 g 上述水性聚氨酯分散体涂料，用 20~200 mL 水-挥发性非水溶剂混合溶剂浸泡 2～24 小时，加入 5~50 g 环硫氯丙烷，其中环硫氯丙烷浓度保持在 5~15%；45~90℃下反应 2~12 小时，然后加入氢氧化钠溶液调节 pH 值至 10~14，再继续反应 6~36 小时；最后制得一种含巯基水性聚氨酯涂料，固含量为 25～55%，聚氨酯涂料中巯基的含量在 1.15×10^{-4}~6.0×10^{-3}mmol/g；

(3) 将上述含巯基水性聚氨酯涂料均匀涂于基体表面，进行热固化处理或 UV 固化处理后，制备得到一种除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂。

3、根据权利要求 2 所述的除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂的制备方法，其特征在于，所述所说的二异氰酸酯是甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、乙苯二异氰酸酯、4,6-二甲苯二异氰酸酯、3,3’-二甲基联苯-4,4’-二异氰酸酯或 3,3’-二甲基-4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯，或者是己二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、4,4’-二环己基甲烷二异氰酸酯或异佛儿酮二异氰酸酯；所说的聚酯多元醇是己二酸聚酯多元醇、苯酐聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、高分子量聚酯多元醇、带侧基的特种聚酯多元醇或聚碳酸酯二元醇；所说的催化剂是二丁基锡二月桂酸酯、辛酸亚锡、N一甲基吗啉或者三亚乙基二胺；所述的扩链剂是乙二胺、丙二胺、

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 935

1,4-丁二胺、己二胺等，可以是乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1，4-丁二醇、新戊二醇、1，2-戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、3-氯-1,2-丙二醇或癸二醇。

4、根据权利要求 2 所述的除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂的制备方法，其特征在于，所说的有机溶剂是丙酮、丁酮、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺或 N,N-二甲基乙酰胺；所说的挥发性非水溶剂是乙醇、四氢呋喃、二氧六环或乙腈，或其中几种的混合物。

5、根据权利要求 2 所述的除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂的制备方法，其特征在于，所述基体为无机或有机基体，无机基体为多孔玻璃、硅藻土、活性炭、石英砂、硅胶、玻璃纤维布、Al_2O_3 多孔陶瓷、Al_2O_3 微滤或超滤膜，有机基体为聚乙烯膜、聚四氟乙烯板、棉花、涤纶布、锦纶布、尼龙布或无纺布。

6、根据权利要求 2 所述的除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂的制备方法，其特征在于，所说的热固化处理，是将涂覆后的成型品放入恒温箱内，使成型品被远红外线照射或热风加热固化，温度控制在 60～100℃；所说的 UV 固化处理，是被涂覆后的成型品在特定波长的紫外线照射下，利用光化学反应使涂膜固化。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 936

一种除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂及其制备方法

技术领域

本发明属废水处理技术领域，具体涉及一种除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂及其制备方法。

背景技术

汞在造纸、涂料、化妆品、防腐剂、温度计、压力表、荧光灯和电池等工业领域中的应用越来越广泛，同时，汞也会带来一种严重的环境污染问题。在所有工业重金属污水排放中，汞是对环境影响最大的一种污染物质。据估计，全球每年自然界、人为和海洋喷射等新增加的汞污染高达 5500 吨，因此含汞废水的处理，直接关系到人类的身心健康。如何高效的处理汞，成为了人类面临的极为重要的难题。

传统的含汞废水的处理方法主要有化学沉淀法、金属还原法、吸附法、离子交换法、膜分离法、微生物法等。

化学沉淀法是应用较普遍的一种含汞废水的处理方法，该法具有工艺简单、操作方便、经济实用等优点。常见的沉淀剂为石灰、硫化物、聚合硫酸铁、碳酸盐，以及它们的混合物。化学沉淀法易于快速去除大量的汞金属离子，但由于受沉淀剂和环境条件的影响，出水浓度往往达不到排放要求，因此还需进一步处理，产生的沉淀物必须很好的处理处置，否则会造成二次污染。

离子交换法处理含汞废水，净化程度高，无二次污染，但该法受废水中杂质的影响以及交换剂品种、产量和成本的限制。

电渗析是膜分离技术的一种，它是在直流电场作用下，以电位差为推动力，利用离子交换膜的选择性，把电解质从溶液中分离出来，从而实现溶液的淡化、浓缩、精制或纯化的目的。处理含汞废水的其它膜技术还有：反渗透法、液膜法、超滤等。但是膜在处理废水时选择性比较高，不同的废水必须研究与之相匹配的膜，废水的成分也必须比较稳定才行，膜组件的设计也是一个难题，膜法处理废水的投资也比较高，这些都影响了膜的应用。

吸附法是利用多孔性的固体物质，使水中的一种或多种物质被吸附在固体表面而除去的方法。可用于处理含汞废水的吸附剂有：活性炭、风化煤、磺化煤、高炉矿渣、沸石、壳聚糖、硅藻土、改良纤维、活性氧化铝、蛋壳等。这些吸附剂处理含汞废水的机理不尽相同，有的是物理吸附占主导，有的是化学吸附占主导，有的吸附剂既起吸附作用，又起

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 937

絮凝作用。吸附法具有去除率高、设备相对简单等特点。吸附剂处理含汞废水的控制条件比较多，如吸附剂的粒度、吸附剂的添加量、废水的成分、废水的含铬浓度、pH 值、吸附时间等。因此，仍然需要开发高效、成本低廉和使用方便的新型吸附剂材料体系及其制备技术。

基于上述原因，吸附法对于处理含汞废水效果良好。关键是制备出工作容量大、制备工艺简单、无二次污染、环境协调性优越、性能价格比高、利于回收的吸附剂，从而提供控制和防治含有高浓度或微痕量汞离子浓度污染的新工艺和新技术。

目前国内外还没有关于一种除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂的制备方法的公开文献报道和专利申请。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术存在的不足，提供一种工作容量大、制备工艺简单、无二次污染、利于回收的除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂及其制备方法。

本发明将环硫氯丙烷单体作为交联剂引入到水性聚氨酯分散体涂料中，再将之均匀涂覆于基体表面制备一种除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂。由于该含巯基水性聚氨酯吸附剂中带有的大量功能性基团如巯基、聚硫醚、氨基以及酰胺基等所产生的对汞重金属离子的多重吸附作用，从而对含高浓度汞离子或微痕量汞离子的废水，产生极强的吸附效果，达到净化水体的目的。本发明的制备方法具有简单工艺方便、无污染、环境友好、涂膜质量高、投入产出比高、成本低廉和应用前景广泛等优点，

本发明提出的除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂，由下述方法制备获得：以水和挥发性非水溶剂为混合溶剂，将环硫氯丙烷单体作为交联剂引入到水性聚氨酯分散体涂料中，最后进行涂膜和成型处理，制得一种含巯基水性聚氨酯吸附剂。

本发明提出的一种含巯基水性聚氨酯吸附剂的制备方法，具体步骤如下：

(1) 将二异氰酸酯、聚酯多元醇、2，2’-二羟甲基丙酸、催化剂以及有机溶剂以 100：300～400：10～50：0.05～5：300～500 的重量比例混合均匀，升温反应一定时间，使反应趋于完成，即得以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物。将上述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物、扩链剂、催化剂以及有机溶剂，按 100：1～50：0.5～2：50～200 的重量比例搅拌混合均匀，温度控制在 58～65℃，反应持续 4～12 小时，温度降低至 45～55℃，再加入 0.5～5g 三乙胺，反应 15～60 分钟。量取 50～300mL 去离子水，缓慢滴加入到上述混合物中，保持整个滴加时间为 30～60 分钟，温度为 45～50℃。滴加完毕后，温度为 30～38℃，再继续反应 15～45 分钟，真空抽滤除去有机溶剂后，得到一种水性聚氨酯分散体涂料，固含

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 938

量为25～55%。

(2) 采用20~200 mL水和20~200 mL挥发性非水溶剂为混合溶剂，其中水：挥发性非水溶剂 = 1：0.5~5（体积比）。称取50~150 g上述水性聚氨酯分散体涂料，用20~200 mL水-挥发性非水溶剂混合溶剂浸泡2～24小时，加入5~50 g环硫氯丙烷，其中环硫氯丙烷浓度保持在5~15%。45~90 ℃下反应2~12小时，然后加入2%氢氧化钠溶液调节pH值至10~14，再继续反应6~36小时，最后制得含巯基水性聚氨酯涂料，固含量为25～55%，聚氨酯涂料中巯基的含量在1.15×10^{-4}~6.0×10^{-3}mmol/g。

(3) 将上述含巯基水性聚氨酯涂料均匀涂于基体表面，进行热固化处理或UV固化处理，即制备得到除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂。最后进行汞吸附性能测试。

本发明提出的除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂的制备方法中，所说的二异氰酸酯，可以是是芳香族二异氰酸酯，如甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、乙苯二异氰酸酯、4,6-二甲苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯或3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，或者脂肪族二异氰酸酯，如己二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯等。所说的聚酯多元醇，可以是己二酸聚酯多元醇、苯酐聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、高分子量聚酯多元醇、带侧基的特种聚酯多元醇或聚碳酸酯二元醇等；所说的催化剂，可以是二丁基锡二月桂酸酯、辛酸亚锡、N一甲基吗啉或者三亚乙基二胺，用量为0.1%一2%重量；所说的有机溶剂，可以是丙酮、丁酮、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮或N,N-二甲基甲酰胺和N,N-二甲基乙酰胺等。所述的扩链剂，采用二元胺或者二元醇，可以是乙二胺、丙二胺、1,4-丁二胺、己二胺等，可以是乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1，4-丁二醇、新戊二醇、1，2-戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、3-氯-1,2-丙二醇或癸二醇等。所说的挥发性非水溶剂，采用低沸点、高极性的有机溶剂，可以是乙醇、四氢呋喃、二氧六环或乙腈，或其中几种的混合物。

本发明提出的除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂的制备方法中，所述基体包括无机和有机基体，无机基体包括多孔玻璃、硅藻土、活性炭、石英砂、硅胶、玻璃纤维布、Al_2O_3多孔陶瓷、Al_2O_3微滤或超滤膜等，有机基体包括聚乙烯膜、聚四氟乙烯板、棉花、涤纶布、锦纶布、尼龙布或无纺布等。

本发明提出的除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂的制备方法中，所说的热固化处理，可以是：将涂覆后的成型品放入恒温箱内，使成型品被远红外线照射或热风加热固化。通常温度控制在60～100℃左右。所说的UV固化处理，可以是：被涂覆后的成型品在特定波长的紫外线（UV）照射下，利用光化学反应使聚氨酯涂膜固化的方法。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 939

本发明提出的除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂，它不仅能保证吸附剂具有足够的力学强度和尺寸稳定性等物理与力学性能，而且它能显著提高该聚合物材料在高浓度汞离子存在下对汞离子的吸附性能，和在微/痕量汞离子环境下对汞离子的有效吸收性能。

本发明提出的除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂，其制备方法简便易行，合成效率高，硫醇、硫醚、氨基以及酰胺基等活性吸附基团数量多，所制备吸附剂的汞离子吸附性能优异，应用范围广泛，尤其在含汞、铅、镉等重金属工业废水处理方面有广泛应用前景。

本发明的优点在于：（1）该方法制备的聚氨酯吸附剂具有优异的高浓度汞离子吸附性能，和优异的微/痕量汞离子吸收性能。（2）该方法制备的聚氨酯吸附剂，不但保持了水性聚氨酯材料对水介质有效的溶胀和接触效率，而且还通过与环硫氯丙烷单体交联反应来保证水性聚氨酯材料具有足够的力学强度和尺寸稳定性等物理与力学性能。（3）该方法制备的含巯基聚氨酯吸附剂具有组成可控，其尺寸在 50~250nm 之间，使得该吸附剂表面具有大比表面积，大幅增加了其与汞离子的接触机会，提高了其对汞离子的吸收能力和吸收速度。（4）最后，本发明的制备方法具有工艺简便、生产效率高、产品质量高和成本低廉等优点，是新一代高性能高效除汞产品，可应用于浓度范围更广泛的含汞等重金属工业污水的处理领域。

本发明所制备的除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂的损失率采用下列方法测定：将本发明中制得的吸附剂，准确称取 0.5g 放入 100mL 蒸馏水中，在 30°C 的恒温水浴中搅拌 24h，过滤，取出样品，自然晾干后称重，根据处理前后的重量变化计算损失率。由 3 次以上重复实验取其平均值。

本发明所制备的含巯基水性聚氨酯吸附剂吸附汞离子的吸附容量和去除率，采用静态吸附法检测，步骤如下：

室温下，称取 0.5 g 样品投入 100ml 锥形瓶中，该锥形瓶再分别加入 25mL 不同浓度 C_0 下的汞离子溶液（0.1 g/L、0.5 g/L、1 g/L、5 g/L、10 g/L、20 g/L），调解 pH 值为 7，在室温下搅拌吸附 45 分钟，过滤，用意大利 DMA-80 测汞仪测出稀释测定液中 Hg^{2+} 的浓度 C_1。根据式（1）和（2）分别计算吸附剂的吸附容量 Q（mg/g）和去除率 q（%）。

$$Q = (C_0 - C_1) * 25 / 0.5 \qquad (1)$$

$$q = (C_0 - C_1) * 100\% / C_0 \qquad (2)$$

具体实施方式

下面结合实施例对本发明一种除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂的制备方法进行详细的说明。但本发明并不限于所列出的实例。

实施例 1

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 940

将异佛儿酮二异氰酸酯、己二酸聚酯多元醇、2，2'-二羟甲基丙酸、二丁基锡二月桂酸酯和丙酮以 100：360：40：2：400(重量)的比例混合均匀，升温到 60℃反应 8 小时，使反应趋于完成，即得以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物；再将以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物、1，4-丁二醇、二丁基锡二月桂酸酯以及丙酮，以 100：12：1：100(重量)的比例，搅拌均匀，温度控制在 60℃左右，反应持续 5 小时，再加入 3g 三乙胺，温度降低至 45℃，反应 30 分钟。量取 125ml 去离子水，缓慢滴加入到上述混合物中，保持整个滴加时间为 45 分钟。滴加完毕后，再继续反应 30 分钟。35℃真空下除去丙酮后，得到一种水性聚氨酯分散体涂料，其固含量 35%。

采用 100 mL 水和 100 mL 二氧六环为混合溶剂，其中水：二氧六环 = 1：1（体积比）。称取 20 g 上述水性聚氨酯分散体涂料，用水-二氧六环混合溶剂浸泡 12 小时，加入 20 mL 环硫氯丙烷，其中环硫氯丙烷浓度保持在 10%以下。75 ℃下反应 2 小时后，加入 2%氢氧化钠溶液调节 pH 值至 11，再继续反应 14 小时。最后制得一种含巯基水性聚氨酯涂料，其固含量 30%，由返银量滴定法测定聚氨酯涂料中巯基的含量为 9.7×10^{-4}mmol/g。采用溶液共混法将活性碳和上述含巯基聚氨酯涂料以重量比 1:8 混合均匀，再经过过滤和烘干处理得到一种含巯基水性聚氨酯吸附剂，烘干温度为 90℃，烘干时间为 3.5 小时，活性碳表面的聚氨酯涂覆层厚度为 22μm。

经损失率试验，该含巯基水性聚氨酯吸附剂的损失率为 0.3%。经静态吸附法检测，该吸附剂对 25mL 初始浓度为 0.1 g/L 的硝酸汞吸附 45 分钟，测得其残余汞离子浓度为 0.76 mg/L，其吸附容量为 4.96 mgHg/g 吸附剂，汞去除率为 99.2%。经静态吸附法检测，该吸附剂对 25mL 初始浓度为 20 g/L 的硝酸汞吸附 45 分钟，测得其残余汞离子浓度为 102.5 mg/L，其吸附容量为 994.9 mgHg/g 吸附剂，汞去除率为 99.5%。

实施例 2

与实施例 1 相同，但是环硫氯丙烷的用量由 20mL 变为 30mL，由返银量滴定法测定吸附剂中巯基的含量为 1.28×10^{-3}mmol/g。

实施例 3

与实施例 1 相同，但是环硫氯丙烷的用量由 20mL 变为 10mL，由返银量滴定法测定吸附剂中巯基的含量为 4.24×10^{-4}mmol/g。

实施例 4

与实施例 1 相同，但是异佛儿酮二异氰酸酯、己二酸聚酯多元醇、2，2'-二羟甲基丙酸、二丁基锡二月桂酸酯和丙酮的重量比由 100：360：40：2：400 变为 100：360：40：6：400。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 941

实施例 5

与实施例 1 相同，但是异佛儿酮二异氰酸酯、己二酸聚酯多元醇、2，2'-二羟甲基丙酸、二丁基锡二月桂酸酯和丙酮的重量比由 100：360：40：2：400 变为 100：360：40：10：400。

实施例 6

与实施例 1 相同，但是采用 50 mL 水和 100 mL 二氧六环为混合溶剂，水：二氧六环 = 1：2。

实施例 7

与实施例 1 相同，但是采用 100 mL 水和 50 mL 二氧六环为混合溶剂，水：二氧六环 = 2：1。

实施例 8

与实施例 1 相同，但是采用溶液共混法将活性碳和上述含巯基聚氨酯涂料以重量比 1:4 混合均匀。

实施例 9

与实施例 1 相同，但是基体由活性炭变为硅胶。

实施例 10

与实施例 1 相同，但是基体由活性炭变为玻璃纤维布。

实施例 11

与实施例 1 相同，但是基体由活性炭变为棉花。

实施例 12

与实施例 1 相同，但是基体由活性炭变为尼龙布。

实施例 2-12 中获得的一种除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂与实施例 1 的吸附剂具有类似的性能。

由以上所述可见，本发明制备的一种除汞用含巯基水性聚氨酯吸附剂，它在高浓度汞离子环境下对汞离子的吸附率可高达 99.5%，在微/痕量汞离子环境下对汞离子的吸收率也可高达 99.2%。该吸附剂的力学机械性能良好，多次使用后其破损率可低于 0.5%以下。该发明具有制备工艺简单方便、生产效率高、产品质量高和成本低廉等优点，是新一代高性能高效除汞产品，可应用于浓度范围更广泛的含汞等重金属工业污水的处理领域。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 942

Espacenet

Bibliographic data: CN101816922 (A) — 2010-09-01

Chemically modified chitosan mercury-removing adsorbent and preparation process thereof

Inventor(s): SONG HU; SHENG SU; LUSHI SUN; XIANG JUN; ANCHAO ZHANG; YINGBIAO ZHOU ± (HU SONG, ; SU SHENG, ; SUN LUSHI, ; XIANG JUN, ; ZHANG ANCHAO, ; ZHOU YINGBIAO)

Applicant(s): UNIV HUAZHONG SCIENCE TECH ± (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY)

Classification: **- international:** ***B01D53/02; B01J20/24; B01J20/30***
- cooperative:

Application number: CN20101150351 20100420

Priority number (s): CN20101150351 20100420

Abstract of CN101816922 (A)

The invention discloses an adsorbent used for removing mercury (Hg0) in coal smoke and a preparation process thereof. The adsorbent comprises chitosan and halogen elements of bromine and iodine; as improvement, sulfuric acid is added, wherein the mass ratio of the chitosan to an iodine (bromine) compound to the sulfuric acid is (1-15):1:(0.5-5). The adsorbent is prepared by utilizing the reaction of the kali salt of the halogen elements of bromine and iodine and the sulfuric acid and better characteristics of the chitosan to the active iodine and the bromine under an acidy condition. The adsorbent has high Hg0 removal efficiency, lower cost, industrialized application and no secondary pollution of products.

(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 101816922 A
(43)申请公布日 2010.09.01

(21)申请号 201010150351.2

(22)申请日 2010.04.20

(71)申请人 华中科技大学
地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路1037号

(72)发明人 向军 胡松 张安超 韩路石 蒋胜 周英彪

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心 42201
代理人 朱仁玲

(51)Int.Cl.
B01J 20/24(2006.01)
B01J 20/30(2006.01)
B01D 53/02(2006.01)

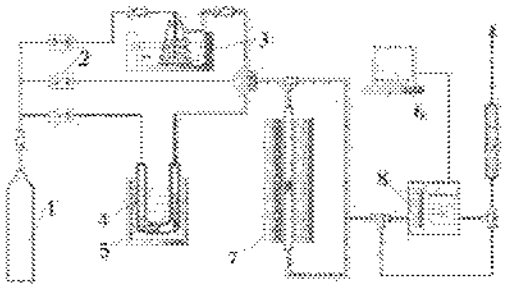
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54)发明名称

化学改性壳聚糖吸附脱汞剂及其制备工艺

(57)摘要

本发明公开了一种用于脱除燃煤烟气中元素汞(Hg^0)的吸附剂及其制备工艺，包括壳聚糖和卤族元素(溴和碘)，作为改进，还添加了硫酸，其中壳聚糖、碘(溴)的化合物、硫酸的质量比为(1～15)：1：(0.5～5)。本工艺利用卤族元素(溴和碘)的钾盐与硫酸反应和酸性情况下壳聚糖对活性碘和溴有较好吸附特性而制得。本发明吸附剂脱除Hg^0效率高，成本较低廉，产物不产生二次污染，可达到工业化应用要求。



CN 101816922 A

1. 一种用于脱除燃煤烟气中 Hg^0 的吸附剂，包括壳聚糖、硫酸、以及碘化钾或溴化钾，其中所述壳聚糖、硫酸与碘化钾或溴化钾的质量比为（1 ～ 15）：1：（0.5 ～ 5）。

2. 一种用于脱除燃煤烟气中 Hg^0 的吸附剂的制备工艺，包括如下步骤：

首先，称取 4-15 重量份的壳聚糖，加入 0.42-4 重量份的浓硫酸和适量的去离子水，搅拌 1 ～ 3h 后，再加入 1 重量份的碘化钾或溴化钾，不断搅拌 4 ～ 6h，静置 10 ～ 15h 后抽滤，烘箱中 80 ～ 100℃烘干，即制得所述的吸附剂。

3. 根据权利要求 2 所述的制备工艺，其特征在于，所述的浓硫酸浓度为 98%。

4. 根据权利要求 2 和 3 所述的制备工艺，其特征在于，在加入上述去离子水的同时还加入适量的无水乙醇。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 945

化学改性壳聚糖吸附脱汞剂及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱除燃煤电站烟气中 Hg^0 的吸附剂及其制备工艺。

背景技术

[0002] 电力工业污染物的排放已使环境日趋恶化。煤炭大量燃烧所释放的重金属、CO_2 和酸雨等问题正严重危害着人类的健康生活。重金属汞（Hg^0、Hg^{2+} 和 Hg^p）的污染尤为严重，据报道，全世界每年向大气中排放的总汞量为 4400 ～ 7500 吨，其中很大一部分是由煤燃烧所排放的。存在于环境或生产中的汞及其化合物可经呼吸面由肺、经溶解面由皮肤、经饮食面由消化道等途径进入人体，还可由母体胎盘进入胎儿体内。若中毒引起肾功能衰竭，并损害神经系统，是人体运动失调，听觉损害，语言障碍等，对其研究已成为环境问题的前沿问题。

[0003] 目前研究的脱 Hg^0 吸附剂主要为活性炭、飞灰和其他矿石类（沸石、蛭石和膨润土）物质，但脱除效率不高；而这些吸附剂经 $ZnCl_2$、$CoCl_2$、KBr、KI 和渗 S 等改性后能够大幅度提高其对汞的吸附量，但经济成本偏高。开发成本廉价且能有效脱除单质汞的吸附剂是目前研究的热点和难题。

[0004] 壳聚糖（Chitosan，CTS）是一种储量极为丰富的天然碱性高分子多糖，多为虾、蟹甲壳提取物，是由甲壳素部分脱乙酰化衍生物。它无毒、无味、耐热、耐碱、耐腐蚀，兼容性宽，具有优良的生物亲和性，它由生物合成也可以被生物降解，是一种高科技绿色新材料，其分子中含有大量的 $-NH_2$ 和 $-OH$ 官能团，是重金属离子的良好吸附剂，被广泛的应用环保领域，尤其是水处理领域；另外壳聚糖还可以吸附硫酸、盐酸，I_2/KI 溶液中的碘和 Br_2/KBr 溶液中溴离子。本发明中研制的碘（溴）和硫酸改性的壳聚糖吸附剂，脱 Hg^0 能力强，价格低廉，是一种新型的环保型吸附剂。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种用于脱除燃煤烟气中 Hg^0 的吸附剂，脱汞效率高，成本低廉，产物不产生二次污染，达到工业化应用要求。

[0006] 一种用于脱除燃煤烟气中 Hg^0 的吸附剂，包括壳聚糖、硫酸、以及碘化钾或溴化钾，其中壳聚糖、硫酸与碘化钾或溴化钾的质量比为（1 ～ 15）：1：（0.5 ～ 5）。

[0007] 一种用于脱除燃煤烟气中 Hg^0 的吸附剂的制备工艺，包括如下步骤：

[0008] 首先，称取 4-15 重量份的壳聚糖，加入 0.42-4 重量份的浓硫酸和适量的去离子水，搅拌 1 ～ 3h 后，再加入 1 重量份的碘化钾或溴化钾，不断搅拌 4 ～ 6h，静置 10 ～ 15h 后抽滤，烘箱中 80 ～ 100℃烘干，即制得所述的吸附剂。

[0009] 本发明所述的浓硫酸浓度为 98%。

[0010] 本发明在加入上述去离子水的同时还加入适量的无水乙醇。

[0011] 本发明以改性膨润土和高分子化合物壳聚糖及其复合物为吸附剂，在模拟烟气（N_2+Hg^0）氛围下研究对 Hg^0 的吸附能力。实验结果显示，本发明吸附剂是一种高效、经济的脱汞吸附剂，具体体现在：

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 946

[0012] 1. 原料易购买，吸附剂易制备，成本低、性价比高；

[0013] 2. 吸附剂比表面面积小，但是其脱汞效率较高，说明进行的是一种化学反应；

[0014] 3. 脱汞吸附剂稳定性好；

[0015] 4. 脱汞吸附剂脱汞效率高，其中实施例中 CTS-I-S-412 型吸附剂最大脱汞效率可达到 100% ；

[0016] 5. 脱汞吸附剂为干态粉末，不使用水溶液，无二次污染。

发明内容

[0017] 图 1 为 N_2 氛围汞吸附实验台架示意图；

[0018] 图 2 为不同含量硫酸的溴改性 CTS 吸附剂的 Hg^0 脱汞效率；

[0019] 图 3 为不同含量硫酸的碘改性 CTS 吸附剂的 Hg^0 脱汞效率。

具体实施方式

[0020] 以下结合附图和具体实施例对本发明做进一步说明。

[0021] 实施例 1

[0022] CTS-Br-S 系列吸附剂制备：称取 4g 壳聚糖，放入 100mL 的烧杯中，再加入 30mL 去离子水（适量的无水乙醇）和 0.42g 浓硫酸（浓度为 98% ），搅拌 1 ～ 3h 后，加入 1gKBr，不断搅拌 4 ～ 6h，静置 10 ～ 15h 后抽滤，烘箱中 80 ～ 100℃烘干，置于干燥皿中备用，记为 CTS-Br-S-410。用 2g 硫酸代替 CTS-Br-S-410 制备中硫酸的用量，制备出吸附剂 CTS-Br-S-412（其中 S 表示吸附剂制备过程中有硫酸添加，410 和 412 分别表示壳聚糖、改性剂和硫酸按以上制备方法的质量比）。

[0023] CTS-I-S 系列吸附剂制备：称取 4g 壳聚糖，放入 100mL 的烧杯中，再加入 30mL 去离子水（适量的无水乙醇）和 0.59g 浓硫酸（浓度为 98% ），搅拌 1 ～ 3h 后，加入 1gKI，不断搅拌 4 ～ 6h，静置 10 ～ 15h 后抽滤，烘箱中 80 ～ 100℃烘干，置于干燥皿中备用，记为 CTS-I-S-410。用 2g 硫酸代替 CTS-Br-S-410 制备中硫酸的用量，制备出吸附剂 CTS-I-S-412。

[0024] 实施例 2

[0025] CTS-Br-S-813 吸附剂：称取 8g 壳聚糖，放入 100mL 的烧杯中，再加入 30mL 去离子水（适量的无水乙醇）和 3g 硫酸（浓度为 98%），搅拌 1 ～ 3h 后，加入 1gKBr，不断搅拌 4 ～ 6h，静置 10 ～ 15h 后抽滤，烘箱中 80 ～ 100℃烘干，置于干燥皿中备用，记为 CTS-Br-S-813。

[0026] CTS-I-S-813 附剂：称取 8g 壳聚糖，放入 100mL 的烧杯中，再加入 30mL 去离子水（适量的无水乙醇）和 3g 硫酸（浓度为 98% ），搅拌 1 ～ 3h 后，加入 1gKI，不断搅拌 4 ～ 6h，静置 10 ～ 15h 后抽滤，烘箱中 80 ～ 100℃烘干，置于干燥皿中备用，记为 CTS-I-S-813。

[0027] 实施例 3

[0028] CTS-Br-S-1514 吸附剂：称取 15g 壳聚糖，放入 600mL 的烧杯中，再加入 100mL 去离子水（适量的无水乙醇）和 4g 浓硫酸（浓度为 98% ），搅拌 1 ～ 3h 后，加入 1gKBr，不断搅拌 4h，静置 10h 后抽滤，烘箱中 80 ～ 100℃烘干，置于干燥皿中备用，记为 CTS-Br-S-1513。

[0029] CTS-I-S-1514 吸附剂：称取 15g 壳聚糖，放入 600mL 的烧杯中，再加入 100mL 去离子水（适量的无水乙醇）和 4g 浓硫酸（浓度为 98% ），搅拌 1 ～ 3h 后，加入 1gKI，不断搅

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 947

拌 4h，静置 10h 后抽滤，烘箱中 80 ～ 100℃烘干，置于干燥皿中备用，记为 CTS-I-S-1513。

[0030] 为了解本发明吸附剂的性能，特在氮气 (N_2) 氛围下研究其对 Hg^0 的吸附能力。汞吸附实验台架如图 1 所示，它由气源 1（如 N_2）、流量计 2、水蒸气发生器 3、U 形管 4、汞发生器 5、数据自动采集仪 6、立式管式炉 7、汞浓度测试仪 8 组成。其中吸附床为立式固定床，其内径为 7mm，为避免吸附剂流化，采用烟气向下流动式。温控炉为吸附床提供恒定的床温。实验中吸附剂用量为 30mg；进入汞在线的气体总流量为 1000mL/min，其中通过汞渗透管的气流为 200mL/min，氮气为平衡气；汞蒸气由高纯氮气通过恒温水浴锅加热汞渗透管提供，图中虚线为装有加热带的保温管路；实验中汞浓度为 30 μ g/m^3。汞浓度检测采用德国 Mercury Instruments 公司的 VM3000 汞在线分析仪，它基于冷原子吸收测量采样气体中的单质汞，可实时方便的了解吸附剂对汞 (Hg^0) 的脱除效果。

[0031] 对实施例 1 中两种化学改性壳聚糖吸附剂吸附实验表明，壳聚糖经溴、碘和硫酸改性后相对于壳聚糖原样来说可以提高吸附剂的脱汞效率（如图 2 和 3 所示）。壳聚糖吸附除汞的反应是化学反应占主导，可以高效的脱除单质汞，且 CTS-I-S-412 可以长时间具有 100％的脱汞效率。采用本系列吸附除汞剂，能够达到工业应用的要求。

[0032] 利用图 1 的台架对实施 2 和 3 的吸附剂进行脱汞实验，结果表明：该吸附剂脱除 Hg^0 的反应是化学反应占主导，可以高效的脱除单质汞；在相同的制备条件下，适量硫酸的加入，可以极大的提高壳聚糖吸附剂脱汞效率。壳聚糖类型吸附剂的制备中，硫酸含量增加，可以大幅地提高其脱汞效率，但硫酸的加入量并不是越多越好。因含有硫酸根、酚（溴）和氨基等官能团，水蒸气的加入可以提高吸附剂表面的酸性氛围，更有利于 Hg^0 的脱除。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 948

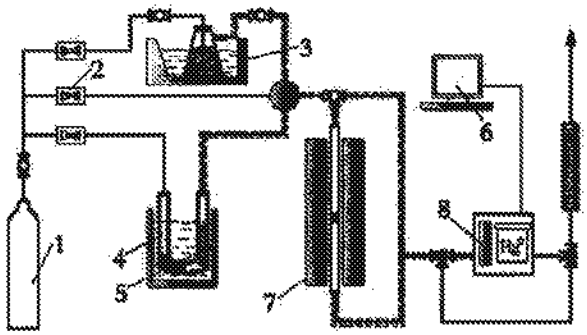


图 1

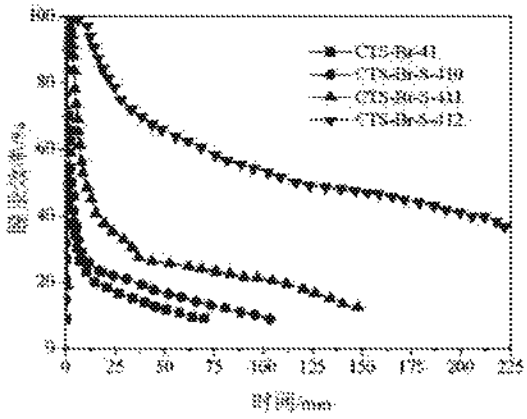


图 2

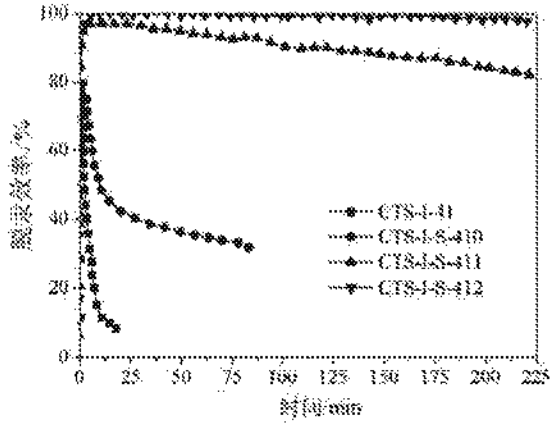


图 3

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 949

Espacenet

Bibliographic data: CN102413899 (A) — 2012-04-11

Sorbents for the oxidation and removal of mercury

Inventor(s): OLSON EDWIN S; HOLMES MICHAEL J; PAVLISH JOHN H ± (OLSON EDWIN S, ; HOLMES MICHAEL J, ; PAVLISH JOHN H)

Applicant(s): ENERGY & ENVIRON RES CT FOUND ± (ENERGY & ENVIRONMENTAL RES CT, ; ENERGY & ENVIRONMENTAL RESEARCH CENTER FOUNDATION)

Classification: - international: ***B01D53/02; B01D53/64; F23J15/00***
- cooperative: **B01D53/10**; **B01D53/64**; **B01J20/0262**; **B01J20/027**; **B01J20/04**; **B01J20/041**; **B01J20/043**; **B01J20/10**; **B01J20/106**; **B01J20/12**; **B01J20/20**; **B01J20/223**; **B01J20/28004**; **B01J20/3416**; B01D2253/102; B01D2257/602; B01J2220/42

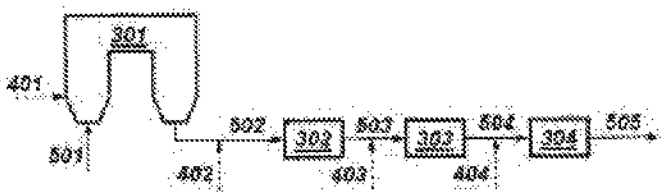
Application number: CN2010817698 20100202

Priority number(s): WO2010US22807 20100202 ; US20090429058 20090423

Also published as: CN102413899 (B) US2009297413 (A1) US8652235 (B2) US2014099244 (A1) US9468886 (B2) more

Abstract of CN102413899 (A)

A promoted carbon and/or non-carbon base sorbent are described that are highly effective for the removal of mercury from flue gas streams. The promoted sorbent comprises a carbon and/or non-carbon base sorbent that has reacted with and contains forms of halogen and halides. Optional components may be added to increase and/or preserve reactivity and mercury capacity. These may be added directly with the base sorbent, or in-flight within a gas stream (air, flue gas, etc.), to enhance base sorbent performance and/or mercury capture. Mercury removal efficiencies obtained exceed conventional methods. The promoted sorbent can



PAC ET AL - EXHIBIT 1023

be regenerated and reused. Base sorbent treatment and preparation methods are also described. New methods for in not flight preparation, introduction, and control of the active base sorbent into the mercury contaminated gas stream are described.

(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 102413899 A
(43)申请公布日 2012.04.11

(21)申请号 201080017698.8

(22)申请日 2010.02.02

(30)优先权数据
12/429,058 2009.04.23 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.10.21

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2010/022807 2010.02.02

(87)PCT申请的公布数据
WO2010/123609 EN 2010.10.28

(71)申请人 能源与环境研究中心机构
地址 美国北达科他州

(72)发明人 埃德温·S·奥尔森
迈克尔·J·霍姆斯
约翰·H·帕夫利什

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 李新红

(51)Int.Cl.
B01D 53/02(2006.01)
B01D 53/64(2006.01)
F23J 15/00(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 4 页
按照条约第19条修改的权利要求书 2 页

(54)发明名称

用于汞的氧化和移除的吸附剂

(57)摘要

本发明描述了一种促进的碳/非碳基础吸附剂，它们对除去烟道气流中的汞高度有效。促进的吸附剂包括已与卤素/卤化物反应并含有某种形态的卤素/卤化物的碳和/或非碳基础吸附剂。可以添加可选组分以增加和/或保持反应性和汞的捕捉能力。这些可以直接与基础吸附剂一起添加，或者在飞行中添加在在气流（空气、烟道气等）内，以提高基础吸附剂的性能和/或汞的捕捉能力。所获得的除汞效率超过传统的方法。促进的吸附剂可以再生和再使用。还描述了基础吸附剂的处理和制备方法。描述了在飞行中制备、把活性的基础吸附剂引入到含汞的气流中并控制的新方法。

CN 102413899 A

1. 一种从含汞气体中分离汞的方法，所述方法包括：

(a) 提供吸附剂材料；

(b) 提供卤素或卤化物促进剂；

(c) 通过使所述吸附剂材料与所述卤素或卤化物促进剂发生化学反应而形成促进的卤化吸附剂，从而促进所述吸附剂材料的至少一部分；

(d) 使所述含汞气体中的原子汞与所述促进的卤化吸附剂发生化学反应以形成汞 / 吸附剂化学合成物；以及

(e) 从所述含汞气体中分离颗粒以形成清洁的气体，所述颗粒包括灰分和第一汞 / 吸附剂化学合成物。

2. 权利要求 1 所述的方法，所述方法还包括向所述含汞气体中注入所述吸附剂材料和所述卤素或卤化物促进剂的步骤。

3. 权利要求 2 所述的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂和所述吸附剂材料在同一位置注入到所述含汞气体中。

4. 权利要求 2 所述的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂和所述吸附剂材料在分开的位置注入到所述含汞气体中。

5. 权利要求 4 所述的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂在所述吸附剂的注入的上游注入到所述含汞气体中。

6. 权利要求 5 所述的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂被注入到产生含汞气体的燃烧室内，并且所述吸附剂在所述燃烧室的下游注入。

7. 权利要求 6 所述的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂另外从所述燃烧室的下游注入。

8. 权利要求 6 所述的方法，其中所述燃烧室为锅炉，而所述含汞气体为烟道气。

9. 权利要求 3 所述的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂和吸附剂从产生含汞气体的室的下游注入。

10. 权利要求 9 所述的方法，其中所述室为锅炉，而所述含汞气体为烟道气。

11. 权利要求 2 所述的方法，其中所述吸附剂被注入的速率、所述促进剂被注入的速率或它们的组合是根据所监测到的清洁的气体中的汞含量进行调整的，以便所述清洁的气体中的汞含量基本上保持在期望的水平。

12. 权利要求 1 所述的方法，其中所述吸附剂包括碳基材料。

13. 权利要求 12 所述的方法，其中所述吸附剂包括活性炭。

14. 权利要求 1 所述的方法，其中所述吸附剂选自非碳基材料，包括多孔长英矿物材料、泡状长英矿物材料，多孔玄武岩材料、泡状玄武岩材料、粘土基化合物、碱性化合物、氢氧化钙化合物、醋酸钠化合物、碳酸氢盐化合物以及它们的组合。

15. 权利要求 13 所述的方法，其中所述吸附剂为活性碳基础材料，所述活性碳基础材料与所述含汞气体中的氧化的汞反应以形成第二汞 / 吸附剂化学合成物。

16. 权利要求 14 所述的方法，其中所述吸附剂为非碳基础材料，所述非碳基础材料与所述含汞气体中的氧化的汞反应以形成第二汞 / 吸附剂化学合成物。

17. 权利要求 1 所述的方法，其中所述吸附剂为含有路易斯碱基团的非碳材料。

18. 权利要求 1 所述的方法，其中所述吸附剂为含有路易斯酸基团的碳材料。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 953

19. 权利要求 1 所述的方法，其中所述吸附剂包括碳材料和非碳材料两者。

20. 权利要求 14 所述的方法，其中所述非碳材料包括无定形形式的网硅酸盐，所述网硅酸盐包含排列有与碱土金属结合的路易斯碱氧的纳米尺度腔。

21. 权利要求 20 所述的方法，其中所述的碱土金属包括第 I 和第 II 族的碱土金属。

22. 权利要求 13 所述的方法，其中所述非碳材料包括无定形形式的页硅酸盐，所述页硅酸盐包含排列有路易斯碱氧的纳米尺度腔。

23. 权利要求 1 所述的方法，其中所述促进的吸附剂包括在所述促进剂与在非碳吸附剂上的无机物种之间形成的介稳配合物。

24. 权利要求 23 所述的方法，其中所述无机物种选自如下各项：钠化合物、钙化合物、镁化合物、铝化合物、铁化合物以及它们的组合。

25. 权利要求 1 所述的方法，其中所述促进的吸附剂包括在所述促进剂与在非碳吸附剂上的金属 - 氧 - 金属结构之间形成的介稳配合物。

26. 权利要求 25 所述的方法，其中在与所述的金属 - 氧 - 金属结构配合之后的所述促进剂处于选自如下各项的形式：双卤素基团、卤素原子、氢卤化物基团、第 V 族的卤化物、第 VI 族的卤化物以及它们的组合。

27. 权利要求 1 所述的方法，其中所述促进的吸附剂包含活化的路易斯碱基团、活化的路易斯酸基团或它们的组合。

28. 权利要求 1 所述的方法，其中促进的吸附剂与所述含汞气流之间的所述相互作用包括：

汞从气相扩散到所述促进的吸附剂表面上；以及

与活化的路易斯碱基团、活化的路易斯酸基团或它们的组合反应以引起在所述吸附剂表面上的化学吸附。

29. 权利要求 1 所述的方法，所述方法还包括对所述的吸附剂进行预处理以增加在所述吸附剂上的路易斯碱基团、路易斯酸基团或它们的组合的数量。

30. 权利要求 29 所述的方法，其中对所述吸附剂进行预处理包括化学处理、热处理、真空处理以及它们的组合。

31. 权利要求 30 所述的方法，其中所述的化学处理包括酸处理和碱处理。

32. 权利要求 1 所述的方法，所述方法还包括向所述含汞气体中引入碱性组分。

33. 权利要求 1 所述的方法，其中碳吸附剂与所述促进剂反应以制备促进的碳吸附剂。

34. 权利要求 33 所述的方法，其中所述碳吸附剂、所述促进剂或它们的组合在一个或多个位置被引入到所述含汞气体中。

35. 权利要求 34 所述的方法，其中所述碳吸附剂被引入的速率、所述促进剂被引入的速率或它们的组合是根据所监测到的清洁的气体中的汞含量进行调整的，以便所述清洁的气体中的汞含量基本上保持在期望的水平。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 954

用于汞的氧化和移除的吸附剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请作为 PCT 国际专利申请在 2010 年 2 月 2 日提交，对于除美国之外的所有国家的指定的申请人为 Energy & Environmental Research Center Foundation，一个美国国营公司，而仅对于美国的指定的申请人为 Edwin S. Olson（美国公民），Michael J. Holmes（美国公民）和 John H. Pavlish（美国公民），并且要求 2009 年 4 月 23 日提交的美国部分继续专利申请系列 12/429,058 的优先权。

[0003] 发明所属技术领域

[0004] 本发明涉及从烟道气或气化系统所产生的气体中除去污染物的方法和材料。具体地，通过高活性的可再生的吸附剂除去化石燃料燃烧或气化所产生的气体流中所含的汞。

[0005] 发明背景

[0006] 如煤这样的化石燃料燃烧和气化所产生的烟道气中含有源自燃料的汞和其它痕量元素。汞（和其它污染物）向环境的排放必须通过使用吸附剂、洗涤剂、过滤剂、沉降剂以及其它除去技术来得到控制。在燃烧和气化过程中，汞开始是以元素形式存在。在下游的操作段，例如燃烧系统的导管和烟囱中，一些原子汞被氧化。所氧化的量依赖于烟道气中存在的酸气量及其它因素。汞的量随燃料变化，但典型的煤燃烧所产生的烟道气流中汞的浓度小于十亿分之五（5ppb）。大的煤燃烧工厂（例如发电厂）每天会释放一磅或更多的汞。汞的除去技术适用范围包括但不限于煤（或其它化石燃料）燃烧所产生的烟道气、废弃物的燃烧、气化过程中的放出气体，以及来自其它矿石加工、金属冶炼、干馏、水泥生产、氯碱工厂、牙齿工厂和焚尸炉的废气。

[0007] 汞吸附剂技术

[0008] 已经在研究的控制烟道气中的汞的方法有几种，包括向烟道气导管注入细的吸附剂颗粒以及使烟道气通过吸附剂床。细颗粒注射吸附剂包括活性炭、金属氧化物吸附剂、硫化钠颗粒和碱性硅酸盐或氧化物吸附剂。当应用颗粒注射技术时，吸附剂颗粒上捕获的汞在颗粒控制器 - 例如袋式除尘器或静电除尘器 (ESP) - 中从气流中除去并和灰分颗粒一起收集。硫化物、碱性硅酸盐和氧化物颗粒只对氧化的汞有效，而金属氧化物吸附剂比碳颗粒表现出更慢的捕捉动力学。此外，向烟道气流中注入细的碳颗粒对移除汞特别是原子汞仅取得了部分的成功，对一些采用 FF（织物过滤器）收集碳和灰分的应用而言有效除去的只有约 60%。当使用 ESP 收集碳时，由于碳与气体的接触时间很短，观察到的除去效率甚至更低。

[0009] 现有的碳注射系统的一个主要问题是吸附剂对汞是相对非活性的。因而，为了有效捕捉汞，这些吸附剂必须大量使用，吸附剂与汞的比例很高。这些吸附剂常常相对昂贵，也不能很容易地从灰分中分离以便再生和使用。收集灰分中的碳也会产生固体废弃物的问题，已用过的吸附剂可能污染收集的灰分，从而妨碍其在各种应用中的使用。

[0010] 一个方案是加入氧化的吸附剂，它包含活性炭和浸渍了非常大剂量的一种或多种氧化的金属卤化物的铝硅酸盐材料。例子可参见 Varma 等人的工作 (20070140940)。然而，用于汞氧化的金属盐的量通常较大且昂贵。此外，可用于这一工艺的几种盐是高毒性的。尽

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 955

管这种工艺中含有用于氧化的金属盐，但是为了得到汞的吸附，活性炭仍是必需的。这样，铝硅酸盐并没有显示出协同效应，因为它们看起来只是作为用于氧化的盐的载体。

[0011] 另一个途径是注入铝硅酸盐颗粒，例如膨润土，它既不含有氧化的盐，也不含有与路易斯碱部位配位的卤素，因而缺少在本发明中所描述的配合物的强大氧化能力。这样的例子可参加美国专利 7,413,719。此外，人们已经知道注入含有次氯酸钙的铝硅酸盐（高岭土或偏高岭土），次氯酸钙通热分解产生卤素。例子可参见美国专利申请 20030103882。为了生成氧化部位，这些和类似的浸渍的铝硅酸盐技术需要在适当高温下的飞行时间以加热一种或多种浸渍的盐。与本专利中所描述的在合适的路易斯碱吸附剂的表面上发生的路易斯酸的极快的配合反应相比，这显然表现出对活化的动力学障碍。这种动力学障碍仅针对加热次氯酸钙以将其分解为氯原子或分子的情形。卤素（双分子或原子）会在任意更低的温度下与碳或非碳配合而形成反应性的氧化部位。此外，卤化物需要非常高的温度或强酸以形成反应性的卤素或卤素配合物。

[0012] 另一方法是注入膨润土加上金属硫化物和金属盐，它们都不能氧化原子汞，因而需要慢的热活化步骤。例子可见美国专利申请 20070119300。

[0013] 本领域中熟知的另一技术是向加加热区内注入卤素或卤素的前体，然后与碱性材料在湿或干的洗涤器中接触。据称以这种方法原子汞被卤素氧化成 Hg(II)，Hg(II) 被洗涤器中的碱性材料收集。例子可见美国专利 6,808,692(Oehr)、美国专利 3,849,627(Hilgen)、美国专利 5,435,980(Felsvang)、美国专利 6,375,909(Dangtran)、美国专利申请 20020114749(Cole)、美国专利 6,638,485(Iida)、美国专利申请 20030185718(Sellakumar)、美国专利申请 20030147793(Breen) 和美国专利 6,878,358(Vosteen)。然而，尽管已经知道在燃烧过程的某些阶段注入卤素形式，这一工艺没有利用在吸附剂表面上的配合方法来进行氧化和捕捉。此外，碱性材料的表面迅速被高浓度的酸气所覆盖，降低了其对 Hg(II) 的吸附能力。也已经认识到最初引入或产生的卤素形式对烟道气中的更大浓度的 SO_2 和湿气有远更高的反应性，所以卤素与汞的气相反应受到阻碍。相比之下，本发明利用了在吸附剂表面上迅速形成的路易斯酸配合物来实施汞的氧化，而不依赖于气相反应来进行氧化。这样 HCl、HBr、SO_2Br 及其它气相产物都在表面上结起了花彩，通过与吸附剂形成配合物而形成被促进的吸附剂，从而促进了吸附剂的活性。

[0014] 因此，仍需要更经济和有效的除汞技术。本发明为低成本的除去污染物 - 包括汞而提供，它使用吸附剂增强添加剂和 / 或高反应性的吸附剂，只需数秒（或更少）的接触时间，而且可以再生和重复使用。

[0015] 概述

[0016] 本发明的各实施方案克服了现有技术在各个方面的不足，提供了从使用化石燃料而产生的气体中除去汞的新的经济方法。

[0017] 所述的卤素 / 卤化物促进的吸附剂对于从烟道气流中除汞是高度有效的。吸附剂包括任意的活性炭和 / 或非碳化合物，例如多孔的或泡状的长英矿物材料或玄武岩材料、粘土基化合物、碱性化合物、氢氧化钙化合物、醋酸钠化合物和 / 或碳酸氢盐化合物以及它们的组合。可以加入的可选第二组分和强碱进一步增加反应性和汞的捕捉量 (capacity)。所获得的除汞效率胜过或达到传统的方法，并且具有额外的优点，例如降低的成本。可选地，促进的吸附剂可以再生和重新使用。也描述了吸附剂的处理和 / 或制备方法。描述了

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 956

吸附剂、促进剂和促进的吸附剂的在飞行中的制备（in-flight preparation），引入及控制到汞污染的气流中的方法。

[0018] 当促进的或非促进的基础吸附剂与原子态或氧化态的汞反应时，就形成了汞 / 吸附剂的化学合成物，并且在原子汞与促进的基础吸附剂反应的情况下，汞就被氧化。如在说明书的其它部分的进一步详细论述的那样，基础吸附剂可以是碳或非碳材料或它们的组合物。此外，汞 / 吸附剂化学合成物可以由在促进的或非促进的基础吸附剂与氧化的汞之间的共价键、离子键和 / 或化学配合构成。非促进的基础吸附剂上的路易斯酸基团，或者促进的基础吸附剂上的未促进的部分，可以用于与含汞气体中已经存在的氧化的汞上的路易斯酸基团反应。这样，通过甚至在同一过程中的多种不同的汞 / 吸附剂化学合成物的形成，汞就可以从含汞的气流中被除去。例如，当基础吸附剂颗粒上的反应点只有一部分被促进时，在吸附剂颗粒上的多个反应点可以形成多种不同的汞 / 吸附剂化学合成物。

[0019] 在一些实施方案中，公开了碳和 / 或非碳的促进吸附剂和 / 或它们的组合，其包括与选自卤化物、卤素和它们的组合中的促进剂反应的吸附剂结构，以使得反应产物对于除去气流中的汞是有效的。碳吸附剂含有反应性路易斯酸基团 / 部位，而非碳吸附剂包含反应性路易斯碱基团 / 部位。

[0020] 在一个实施方案中，提供了一种促进的碳和 / 或非碳吸附剂，其中基础吸附剂选自碳、活性炭、多孔的或泡状的长英矿物材料和玄武岩材料、粘土基化合物、碱性化合物、氢氧化钙化合物、醋酸钠化合物和 / 或碳酸氢盐化合物或它们的组合，其中平均粒径与热过程（燃烧或气化）产生的飞灰的粒径相近或者比所产生的飞灰的粒径大以便能用物理方法分离，或上述情况的组合，并且促进剂选自分子卤素、第 V 族元素（在整篇文档中均使用 CAS 命名）的卤化物、第 VI 族元素的卤化物、氢卤化物以及它们的组合物。在一个实施方案中，促进的吸附剂（碳、非碳或者它们的组合）可以具有大的质量平均粒径，以便其可以通过物理方式基本上从将要移除其中的汞的气流中所夹带的灰分中分离。在一个实施方案中，基础吸附剂（碳、非碳或它们的组合）的质量平均粒径可能大于约 40 微米。

[0021] 在另一实施方案中，促进的吸附剂包括约 1 至约 30 克促进剂 /100 克基础吸附剂。另一实施方案还包含可选的第二组分，所述可选的第二组分包含卤素或卤化氢，以便促进的吸附剂的反应性和对汞的捕捉能力得到增强。

[0022] 在另一个实施方案中，可选的第二组分在吸附剂成品上的浓度为促进剂在吸附剂成品上的浓度的约 1 至约 15 重量％。

[0023] 在另一实施方案中，可以优选地加入可选的碱性组分，以通过这种碱与基础吸附剂的结合而形成协同效应。

[0024] 在另一实施方案中，可选的第二组分选自第 V 族元素的卤化物、第 VI 族元素的卤化物、HI、HBr、HCl 及它们的组合。在另一实施方案中，当与基础吸附剂结合时，促进剂实质上处于气态。在另一实施方案中，促进剂在与基础吸附剂反应之前先与有机溶剂结合。在另一实施方案中，促进剂和可选的第二组分与基础吸附剂基本上同时结合。另一实施方案中还包括加入汞的稳定试剂，这些试剂选自 S、Se、H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2、P_2S_5 及它们的组合。另一实施方案中还包括加入可选的碱性组分。

[0025] 在一实施方案中，提供包括如下过程的方法：提供颗粒基础吸附剂并将该基础吸附剂与促进剂反应，所述促进剂选自卤素、卤化物及它们的组合，以便反应产物包含对除去

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 957

气流中的汞有效的被促进的吸附剂。在进一步的实施方案中，反应产物包含约 1 至约 30 克促进剂 /100 克基础吸附剂。在另一实施方案中，反应产物的平均粒径分布比要除去汞的气流中夹带的灰分粒子的平均粒径尺寸大，这样反应产物可以通过物理方式从夹带的灰分粒子上基本上除去。在另一实施方案中，反应产物的质量平均粒径大于约 40 微米。

[0026] 在另一实施方案中，促进剂选自分子卤素、氢卤化物、第 V 族元素的卤化物、第 VI 族元素的卤化物及它们的组合。在另一实施方案中，当与基础吸附剂（碳、非碳及其组合）接触时，促进剂处于气相。在另一实施方案中，当与基础吸附剂接触（碳、非碳及其组合）时，促进剂在有机溶剂中。

[0027] 在另一实施方案中，促进剂选自 Br_2，第 V 族元素的溴化物、第 VI 族元素的溴化物及它们的组合物。

[0028] 在另一实施方案中，方法还包括将颗粒的非碳吸附剂与可选的第二组分反应，以提升促进的吸附剂的反应性和对汞的捕捉能力，所述第二组分包含卤素或氢卤化物。在另一实施方案中，促进剂和可选的第二组分同时与非碳的基础吸附剂结合。另一实施方案中，所述方法还包括加入汞的稳定试剂，这些试剂选自 S、Se、H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2、P_2S_5 及它们的组合。在一个实施方案中，提供了控制烟道气中汞的方法，并且该方法显著降低了对吸附剂的需求。通过提升吸附剂的反应性，每克吸附剂的除汞量增加，这样就通过降低吸附剂的需求量来减少了资金和运行的成本。

[0029] 在一个实施方案中，促进的吸附剂通过直接引入到烟道气流中而被引入。在另一个实施方案中，基础吸附剂在烟道气流内被促进。

[0030] 在一个实施方案中，提供了减少烟道气中汞的方法，所述方法包括通过向含汞烟道气流中注射或原位产生而提供吸附剂，在促进的吸附剂上收集超过 70 重量％的汞，以得到清洁的烟道气，然后从清洁的烟道气中基本回收促进的吸附剂。在期望除汞不超过 70 重量％的实施方案中，可使用比所需要的标准的基础吸附剂更少的基础吸附剂来实现。在进一步的实施方案中，还包括监测清洁烟道气中的汞含量、对回收的促进吸附剂进行再生并使用监测到的清洁的烟道气中的汞含量来控制基础吸附剂和促进剂的速率。在另一实施方案中，注入的促进的吸附剂是在通过基础吸附剂（碳、非碳及其组合）与促进剂在气动输送管线内反应而在飞行中制得的，反应产物通过气动输送管线注入到含汞烟道气流中。

[0031] 在另一实施方案中，促进剂选自分子卤素、卤化物及它们的组合。在另一实施方案中，促进剂在气相或作为气体发生反应。在另一实施方案中，相对于 100 克基础吸附剂（碳、非碳或它们的组合）加入约 1 至约 30 克促进剂。

[0032] 在另一实施方案中，注入的促进吸附剂是通过如下过程而在飞行中制得的：通过基础吸附剂（碳、非碳及它们的组合）、促进剂和可选的第二组分在气动运输管线内反应，以提高促进的吸附剂的反应性和捕捉能力，反应产物通过气动输送管线注入到含汞烟道气流中。

[0033] 在另一实施方案中，可选的第二组分选自碘、氢卤化物、第 V 族的卤化物、第 VI 族的卤化物及它们的组合。在另一实施方案中，可选的第二组分按促进剂含量的约 1 至约 15 重量％添加。在另一实施方案中，还包括向促进的吸附剂中加入汞的稳定试剂，所述汞的稳定试剂选自 S、Se、H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2、P_2S_5 及它们的组合。

[0034] 在一个实施方案中，所述方法还包括共同注入可选的碱性材料，包括但不限于碱

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 958

性的和碱上的成分，以通过捕捉氧化的汞和 / 或捕捉那些可以以其它方式降低促进的吸附剂的能力的气体成分来改善捕汞的效率。在另一实施方案中，可选的碱性材料可以优选包括本技术领域已知的氧化钙、碳酸钠及类似物。

[0035] 在另一实施方案中，所述方法还包括通过监测清洁后的烟道气中的汞含量来控制促进的吸附剂的成分。在另一实施方案中，促进的吸附剂是通过基础吸附剂（碳、非碳或它们的组合）与促进剂在烟道气流中或在输送管线里的反应而在飞行中制得的，反应产物通过输送管线注入到含汞的烟道气流中，其中此处的促进剂选自卤素分子、卤化物及它们的组合，其中促进剂是在气相或作为气体反应的，其中促进剂是按照每 100 克基础吸附剂（碳、非碳或它们的组合）加入约 1 至约 30 克的量添加的，其中促进剂的加入速度和促进的吸附剂的注入速度是至少部分根据监测到的清洁后的烟道气的汞含量由数字电脑确定的。

[0036] 在一个实施方案中，提供了一种用于降低含汞和灰分的气流中汞含量的方法，其中质量平均尺寸大于 40 微米的颗粒碳和 / 或非碳的促进的吸附剂被注入到气流中，汞被促进的吸附剂颗粒从气体中除去，促进的吸附剂颗粒与灰分颗粒按照尺寸大小来分离，然后促进的吸附剂颗粒被重新注入到气流中。在另一实施方案中，对含汞的促进吸附剂进行再生以除去部分或者基本上全部的汞。在另一实施方案中，碱性组分被注入到气流中。在另一实施方案中，促进的吸附剂还可以含有促进剂。促进剂可以优选包括卤化物、卤素或二者。

[0037] 在一个实施方案中，公开了一种将含汞气体中的汞降至期望水平的方法。此方法包括将碳基础吸附剂与至少一种选自分子卤素、卤化物和它们的组合中的促进剂反应，得到促进的碳吸附剂；使上述的促进碳吸附剂与含汞气体作用以在促进的吸附剂上捕捉含汞气体中的汞，从而得到清洁的气体；并监测清洁的气体中的汞含量。在有些实施方案中，碳基础吸附剂和促进剂在相同或不同的位置被引入到含汞气体中。在有些实施方案中，碳基础吸附剂或促进剂或它们的组合在一个或多个位置被引入到含汞气体中。在一个实施方案中，根据清洁的气体中的监测的汞含量来调整碳基础吸附剂的引入速度或者促进剂的引入速度或者二者的引入速度，以便以最小的操作成本使清洁的气体的汞含量基本上保持在期望的水平。

[0038] 在进一步的实施方案中，所述方法包括将非碳基础吸附剂与至少一种选自分子卤素、卤化物和它们的组合中的促进剂反应，得到促进的非碳基础吸附剂；使所述的促进的非碳基础吸附剂与含汞气体作用以在促进的吸附剂上捕捉含汞气体中的汞，从而得到清洁的气体；以及监测清洁的气体中的汞含量。在有些实施方案中，非碳基础吸附剂和促进剂在相同或不同的位置引入到含汞气体中。在有些实施方案中，非碳基础吸附剂或促进剂或它们的组合在一个或多个位置引入到含汞气体中。在一个实施方案中，根据监测的清洁的气体的汞含量来调整非碳基础吸附剂的引入速度或者促进剂的引注入速度或者二者的引入速度，以便以最小的操作成本使清洁的气体的汞含量基本上保持在期望的水平。

[0039] 在进一步的实施方案中，给出了将含汞气体中的汞含量降至期望水平的方法，所述方法包括将基础吸附剂与至少一种选自分子卤素、卤化物和它们的组合中的促进剂反应，得到促进的吸附剂，其中基础吸附剂选自非碳材料、碳材料和它们的组合；使所述的促进的吸附剂与含汞气体作用以在促进的吸附剂上捕捉含汞气体中的汞，从而得到清洁的气体；以及监测清洁的气体中的汞含量。

[0040] 在有些实施方案中，基础吸附剂和促进剂在相同或不同的位置引入到含汞气体

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 959

中。在有些实施方案中，基础吸附剂或促进剂或它们的组合在一个或多个位置引入到含汞气体中。在有些实施方案中，引入基础吸附剂和促进剂包括：将基础吸附剂和促进剂注射到含汞气体中。在有些实施方案中，促进剂在基础吸附剂的引入的上游被引入到含汞气体中。在有些实施方案中，促进剂在锅炉或燃烧室的上游引入。在一个实施方案中，根据监测的清洁的气体的汞含量来调整基础吸附剂的引入速度或者促进剂的引入速度或者二者的引入速度，以便以最小的操作成本使清洁的气体的汞含量基本上保持在期望的水平。

[0041] 在一个实施方案中，用于促进的吸附剂的基础吸附剂选自由如下各项组成的组中：碳、活性炭、多孔的长英矿物材料、泡状的长英矿物材料、多孔玄武岩材料、泡状玄武岩材料、粘土基化合物、碱性化合物、氢氧化钙化合物、醋酸钠化合物、碳酸氢盐化合物以及它们的组合。在有些实施方案中，非碳材料含有路易斯碱基团，而碳材料含有路易斯酸基团。在有些情形下，非碳材料包括无定形形式的网硅酸盐 (tectosilicate)，所述网硅酸盐包括排列有与碱土金属结合的路易斯碱氧的纳米尺度腔。碱土金属包括第 I 族的元素和第 II 族的碱土金属。在有些其它情形下，非碳材料包括无定形形式的页硅酸盐，页硅酸盐包含排列有路易斯碱氧的纳米尺度腔。

[0042] 在一个实施方案中，促进的吸附剂包括本公开的促进剂与在非碳基础吸附剂上的无机物种之间形成的介稳配合物。在有些实施方案中，所述的无机物种选自钠化合物、钙化合物、镁化合物、铝化合物、铁化合物以及它们的组合。在一个实施方案中，所述的促进的吸附剂由本公开的促进剂与在非碳基础吸附剂上的金属 - 氧 - 金属结构之间形成的介稳配合。在有些实施方案中，与金属 - 氧 - 金属结构配合之后的促进剂处于选自如下各项的形式：双卤素基团、卤素原子、氢卤化基团、第 V 族元素的卤化物、第 VI 族元素的卤化物以及它们的组合。在一个实施方案中，促进的吸附剂包括活化的路易斯碱基团或活化的路易斯酸基团或它们的组合。在有些实施方案中，促进的吸附剂与所述含汞的气流之间的相互作用包括：汞从气相扩散到所述的促进的吸附剂表面上；以及与活化的路易斯碱基团或活化的路易斯酸基团或它们的组合反应，从而导致在促进的吸附剂表面上的化学吸附。

[0043] 在一个实施方案中，用于将含汞气体中的汞减少至期望水平的方法还包括对基础吸附剂进行预处理以增加路易斯酸基团或路易斯碱基团或它们的组合的数量。在一些情形下，预处理方法包括化学处理、热处理、真空处理和它们的组合。在有些实施方案中，化学处理包括酸处理和碱处理。在一个实施方案中，用于将含汞气体中的汞减少至期望水平的方法还包括：将碱性组分引入到含汞气体中。

[0044] 如下文将要更详尽描述的那样，本发明与已有的已知技术相比表现出几个方面的优点，包括用于废气的更为显著有效及经济的汞吸收剂以及有利地可应用于处理来自燃烧和气化系统的气体流。

[0045] 为了可以更好理解下文的对本发明的详细描述，前面已经相当广泛地列出了本发明的特征和技术优势。本发明的另外的特点和优势将在下文中描述，形成本发明的权利要求书的内容。本领域技术人员应当认识到，所公开的概念和特定实施方案可以很容易地用作用于改变或设计其它结构以完成与本发明相同的目标的基础。本领域技术人员也应意识到，这样的等价构建并没有超出后附权利要求书所述的本发明的精神和范围。

[0046] 附图的简述

[0047] 为了更详细描述本发明的优选实施方案，现参考附图。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 960

[0048] 图 1 示意示出了依据本发明的用于制备促进的碳和 / 或非碳吸附剂的方法。

[0049] 图 2 示出了所提出的导致汞的氧化和捕捉的化学反应机理模型。

[0050] 图 3 示意示出了依据本发明的促进的碳和 / 或非碳吸附剂的制备以及用于将烟道气和 / 或由气化系统的产物气体中的烟道气体汞减少的方法，包括促进的碳和 / 或非碳吸附剂的在飞行中制备。

[0051] 图 4 给出了通过反应性卤素配合吸附剂的形成而促进金属氧化物基础吸附剂以及随后在促进的吸附剂上捕捉原子汞的机理。

[0052] 图 5A 示意性给出了促进的碳和 / 或非碳吸附剂的飞行中制备的示例性工艺流程图。

[0053] 图 5B 示意性给出了促进的碳和 / 或非碳吸附剂的飞行中制备的示例性工艺流程图。

[0054] 详细说明

[0055] 在此将详细描述本发明的特定优选实施方案，需要理解的是，此处公开的内容应被视作本发明原理的一个例证，而非将本发明局限于本文所示出和描述的内容。本发明易受不同形式或次序的优选实施方案的理解，但不应解释为本发明被限制为本文包含的特定表达方法或组成。特别地，本发明的各种优选实施方案提供了很多发明方法、组成及其用途的不同配置及应用。

[0056] 本发明提供了一种低成本的利用极高反应性的卤素 / 卤化物促进的吸附剂来捕捉污染物的方法，其使用溴化物（或其它卤素 / 卤化物）处理促进的吸附剂，通过汞 - 吸附剂的表面反应，在几秒以下的非常短的接触时间内捕捉汞。促进的吸附剂对污染物（即汞）的反应性被极大提高，并且吸附能力可以再生；也就是说，促进的吸附剂可以再生、再循环和 / 或再使用。

[0057] 本文论述的处理过的基础吸附剂（碳、非碳及它们的组合）、处理技术和可选的添加剂除了适用于来自燃烧系统的烟道气外，还适用于来自气化系统、合成气发生器的一种或多种产物气或废气及其它含汞气流的汞控制。因而应理解，本说明书全文中使用的术语燃烧系统和烟道气可以同等地应于气化系统和合成气或者燃料气，这点会为本领域的技术人员所理解。

[0058] 此后本公开可以有时会进一步详细论述碳基础吸附剂的使用，但非碳的基础吸附剂及碳与非碳的基础吸附剂的组合至少应与碳基础吸附剂受到同等程度的考虑。

[0059] 现参见图 1，它给出了一个方框流程图，示出了本发明的制备用于在含汞气体中 - 例如烟道气或来自气化系统气流的产物气中 - 捕捉汞的促进的吸附剂的方法的一些优选实施方案。在一个以路径 10-20 表示的优选实施方案中，方框 10 示出了提供基础吸附剂，而方框 20 示出了加入与基础吸附剂反应以产生促进的吸附剂产物的卤素或卤化物促进剂。例如在卤素或卤化物以气体形式加入的实施方案中，可以不再需要更多的步骤。在卤素或卤化物以在溶剂中的形式加入的实施方案中，可以适宜地使用由方框 20A 所示的溶剂移除，以产生适合于注射的促进的吸附剂产物。

[0060] 仍然参见图 1，本发明的方法的另一优选实施方案以路径 10-20-30 表示，包括：方框 10 所显示的提供基础吸附剂，方框 20 所表示的加入与基础吸附剂反应的卤素或卤化物促进剂，以及方框 30 表示的加入与方框 20 的结果反应形成促进的吸附剂产物的第二组分。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 961

当在一些实施方案中，卤素或卤化物促进剂及第二组分均以气体形式加入时，可以不再需要另外的步骤。当在一些实施方案中，卤素或卤化物促进剂和/或第二组分以例如在溶剂中加入时，可以适宜地使用方框 30A 表示的溶剂移除，从而对产生适合用于注射的促进的吸附剂产物。

[0061] 仍参见图 1，本发明的方法的另一优选实施方案以路径 10-40 表示，包括方框 10 表示的提供基础吸附剂，以及向基础吸附剂中一起加入卤素或卤化物促进剂及第二组分，它们间发生反应得到以方框 40 表示的促进的吸附剂产物。同样地，当在有些实施方案中，向基础吸附剂加入气态添加物时，可以不再需要更多的步骤。当在有的实施方案中，一种或多种组分被加入在溶剂中时，可以提供方框 40A 表示的溶剂移除步骤，从而产生适合用于注射的促进的吸附剂产物。

[0062] 仍参见图 1，以路径 10-50 与路径 20-50 相结合说明本发明的方法的另一优选实施方案。在此实施方案中，以方框 10 所表示的基础吸附剂被引入到以方框 50 所表示的含汞气体中，同时以方框 20 所表示的卤素或卤化物促进剂被引入到含汞气流中。这样基础吸附剂与促进剂在方框 50 反应，得到促进的吸附剂产物。以类似的方式，方框 30 所表示的第二组分可加入到以方框 20 所表示的卤素或卤化物促进剂并引入到由方框 50 表示的含汞气体中。当在有些实施方案中，卤素或卤化物促进剂与第二组分以蒸气形式加入时，不需要更多的步骤。当在有些实施方案中，卤素或卤化物与/或第二成分被加入在溶剂中时，可以适宜地使用以方框 20A 和/或方框 30A 所表示的溶剂除移除。

[0063] 仍参见图 1，也示出了一些优选的实施方案，其中如方框 50 所表示的那样，用如上所述制备的产品促进的吸附剂处理含汞气流。

[0064] 在有些优选的实施方案中，所提供的碳基础吸附剂可以优选是几种类型中的任意一种，这点可被本领域的技术人员所理解。例如，碳基础吸附剂可包括粉状的活性炭、颗粒状的活性炭、碳黑、未燃烧的碳、碳纤维、蜂窝炭或盘状结构的炭 (plate structure)、气凝胶炭薄膜、热解焦炭，由产物促进的碳吸附剂再生的活性炭，或本领域中已知的其它类型。

[0065] 在有些优选的实施方案中，所提供的碳基础吸附剂优选比要处理的含汞气体例如烟道气流中的飞灰有更大的质量平均粒径。

[0066] 在有些优选的实施方案中，所提供的碳基础吸附剂的质量平均粒径可以优选大于 40 微米，更优选大于 60 微米，或者其粒径分布比要处理的烟道气流或者其它要处理的含汞气体中的飞灰或夹带的灰分的粒径分布更大，以便可以通过物理方式分离活性炭和灰分。

[0067] 在有些实施方案中，加入了卤素或卤化物促进剂并与之反应的碳基础吸附剂可以优选包括（仅作为说明并不是限制性的）在蒸气或气体形式的分子卤素、在有机溶剂中的分子卤素、第 V 或第 VI 族元素的卤化物，例如分别在气相、液相或溶液形式（尽管并非在水溶剂中）的 PBr_3 或 SCl_2。

[0068] 所提供的有些实施方案中，有机溶剂可以优选包括氯化烃（例如二氯甲烷）、烃溶剂（包括例如石油醚、粗汽油、戊烷、已烷、甲苯和苯）、二硫化碳、废溶剂、醚、回收溶剂、超临界溶剂（例如超临界 CO_2）、水（不适用于第 V 族元素或第 VI 族元素的卤化物的情况）及其它对本领域技术人员显而易见的溶剂。

[0069] 现参见图 4，以图解说明了有科学证据的理论，以揭示促进的化合物的本质。例如，如图 4 所示，分子溴分子与包含大表面积形式的金属氧化物的基础吸附剂表面形成配合

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 962

物。通过与沿间隙腔排列的路易斯碱氧原子的结合及表面上的碱作用，与溴的配合可发生在表面上及玻璃状的无定形网硅酸盐表面上的缺陷部位。分子溴化氢或亲电的或路易斯酸溴化合物的反应形成类似的结构。在 Stark 和 Klabunde 的显示了向 MgO 表面添加酸、HCl、SO_x 和 NO 以形成表面配合物的一篇文章 (Klabunde K. J. , Chem. Mater. 1996, 8, 1913~1918) 中描述了与酸性物种的金属氧化物表面配合物的这种促进的优先次序。在 Koper 等的美国专利 6, 517, 423 中，所述的表面配合物对破坏生物试剂和毒素有活性。如图 4 所示，向金属氧化物表面 (A) 上加入卤素可以形成可被描述为溴化物 - 溴氧化合物物种 (B) 的配合物，其中归因于正电荷在表面上的形成而保持了亲电活性。在金属氧化物基础吸附剂上形成的亲电配合物包含用于原子汞的氧化的活性部位。向配合物加入汞导致汞氧键的形成，同时，图 4 中的配合物 C 也显示出汞溴键的形成。这样，最后的结构是可描述为溴化金属氧化汞 (metaloxymercuric bromide) 的稳定的氧化的汞形式 (D)。

[0070] 总之，现已发现，新的与金属氧化物表面的溴化物配合物的形成增加了对汞和其它污染物的表面活性。此外，所形成的溴化物化合物特别适合于促进汞的氧化。显然地，氧化的有效性来自卤化物的促进效果，卤化物在汞的氧化过程中影响正电荷的形成，这作为一种特定的催化效应在化学领域中是已知的。这样当汞的电子被拉向正的表面氧时，卤化物阴离子上的电子从另一侧推入，对汞上显现的正电荷起到了稳定作用并且降低了氧化过程所需的能量。溴的活性特别高，这是由于在离子的外层 4p 轨道上有高度极化的电子。因而向适当的金属氧化物加入 HBr 或 Br_2 而形成了类似的表面溴化合物配合物，其中正的氧在溴化物离子的帮助下对汞进行氧化。

[0071] 在有些实施方案中，带有含金属 - 氧 - 金属结构的路易斯碱部位 / 基团的非碳基础吸附剂被本公开的促进剂所活化，从而形成促进的吸附剂。促进剂与具有金属 - 氧 - 金属结构的非碳基础吸附剂形成介稳的配合物，这种配合物通过化学吸附捕捉汞。例如，介稳配合物可在卤素促进剂与非碳基础促进剂上的无机物种之间形成，其中无机物种包括钠 (Na)、钙 (Ca)、镁 (Mg)、铝 (Al)、铁 (Fe) 化合物及它们的组合。在有些实施方案中，介稳配合物包括与基础吸附剂的金属 - 氧 - 金属结构配合的双卤素基团，比如 Br-Cl、Br-Br。在有些实施方案中，介稳配合物包括与基础吸附剂的金属 - 氧 - 金属结构配合的卤素原子。在有些实施方案中，介稳配合物包括与基础吸附剂的金属 - 氧 - 金属结构配合的卤化氢基团。在有些实施方案中，介稳配合物包括与基础吸附剂的金属 - 氧 - 金属结构配合的第 V 族元素或第 VI 族元素的卤化物。在有些实施方案中，基础吸附剂的金属 - 氧 - 金属结构与本文披露的官能团的组合进行配合。不希望局限于理论的情况下，据信经由化学吸附的对汞的捕捉通过由这些介稳配合物所提供的汞氧化的作用而发生。

[0072] 在有些实施方案中，由石墨烯片层构成的含路易斯酸部位 / 基团的碳基础吸附剂被本公开的促进剂所活化，从而形成促进的吸附剂。促进剂与碳基础吸附剂的石墨烯片层形成稳定的化合物，它负责通过化学吸附捕捉汞。在不希望受限于理论的情况下，据信经由化学吸附的汞捕获通过由这些稳定的化合物所提供的汞氧化的行为而发生。在这一领域的技术人员会意识到与本公开的基础吸附剂 (碳、非碳和它们的组合) 和促进剂相关的化学多样性能够使得用于捕捉汞的促进的吸附剂系统具有多样化的应用。由于每天、每次操作和每个工厂的烟道气中的汞含量都会变化，这一点具有特别的益处。

[0073] 非碳基础吸附剂的例子是无定形形式的网硅酸盐，所述网硅酸盐包含排列有与第

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 963

I 族的碱金属元素和第 II 族的碱土金属结合的路易斯碱氧的纳米尺度腔。这种网硅酸盐可以在自然界出现的矿物中找到，包括但不限于珍珠岩和浮岩。非碳基础吸附剂的例子还包括无定形形式的页硅酸盐。也可使用其它矿物，而且还经化学和热处理以增加基础吸附剂材料（如无定形形式的页硅酸盐）的活性。

[0074] 在有些实施方案中，使用膨润土作为非碳基础吸附剂，包括钠膨润土和钙膨润土。也可考虑使用其它类型的膨润土，因为这对本领域的技术人员来说是已知的。使用膨润土基础吸附剂时，是将它们在汞捕捉系统的温度低于 800℃的某一位置引入到烟道气中。

[0075] 在有些实施方案中，对基础的吸附剂进行化学和 / 或热处理以增加它们的活性。例如，作为基础吸附剂的珍珠岩可先经真空处理后经热处理以减少它们含有的水分、增加其活性并可选地改变其形貌。其它处理过程包括化学处理，例如酸处理和碱处理。也可将这些处理方法组合以达到期望的效果，本领域的技术人员熟知这一点。一种期待的效果是增加碳基础吸附剂中可用的路易斯酸部位 / 基团和 / 或非碳基础吸附剂中可用的路易斯碱部位 / 基团的数量，这些部位 / 基团用于随后的经由与本文公开的促进剂的反应的活化。

[0076] 现参见图 3，提供了汞控制系统 100 的示意性流程图，它包括根据本发明的优选实施方案的促进的基础吸附剂的制备和烟道气中汞的减少。在给出的示例性实施例中，提供了基础吸附剂储存器 110，卤素 / 卤化物促进剂储存器 120，第二组分储存器 130 和碱性组分储存器 180，它们中的每一个都分别具有对应的一个或多个流量控制器 201、202、203 和 208/209。与碱性组分储存器 180 相结合的情况下，流量控制器 208 和 209 可以独立使用、一起使用或者不用。此外，储存器 110、120、130 和 180 是可选的，并且可以任意组合使用或者完全不用，由此其它的储存成分可以通过共同或独立的其它方式引入到系统中。此外，碱性和第二组分在系统中可以完全不使用，如果希望如此的话。

[0077] 如所示的，储存器 110、120、130 和 180 通过它们各自的流量控制器和经由相关的管道系统与输送管线 115 相连。碱性组分储存器 180 也可通过相应的流量控制器及经由相关的管线与输送管线 118 相连。为了夹带从储存器 110、120、130 和 180 流出的材料以及将这些材料通过注射点 116 注入到污染的烟道气流 15 中，空气、氮气或其它载气的源通过气源 170 提供至输送管线 115。为了夹带从储存器 180 流出的材料以及将这些材料通过注射点 119 注入到烟道气流 15 中，空气、氮或一种或多种其它输送气体可以通过气源 171 提供给输送管线 118。根据需要，气源 170 和 171 可以相同或不同。另一种选择是，通过气源 170 同时向输送管线 115 和 118 提供一种或多种输送气体（源 170 与管线 118 的连接未显示）。尽管图 3 中显示的气源 170 和 171 为压缩机或鼓风机，但是本领域的技术人员会想到，本领域中已知的输送能量中的任一种源也是可以接受的。

[0078] 为清晰起见，图 3 显示了单一注射点 116 或 119，尽管本领域的技术人员会理解多重注射点和 / 或位置是包括在本发明的范围内的。在所示的实施方案中，输送管线 15 包括多条管线，这使得基础吸附剂 110 和促进剂 120 和 / 或 130 的多重注射和分开的和 / 或组合的注射成为可能。例如，一种操作模式包括在共用管线中提供基础吸附剂 110，它在“飞行中”被促进剂 120 和 / 或 130 在管线内促进并且在点 116 处被注入。另一种操作模式例如包括：在单独的管线中的基础吸附剂 110 被注入到在促进剂 120 和 / 或 130 在管线中在点 116 注入的下游的点，点 116 在基础吸附剂 110 的注入的上游，由此导致在流 15 内促进的吸附剂的在飞行过程制备。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 964

[0079] 在所示的示例性实施例中，一个或多个可选的光密度测量器 204 与输送管线 115 和 / 或 118 相连接，以提供代表输送管线 115 和 / 或 118 内光密度随时间变化的信号。

[0080] 在注入点 116 和 119 的下游提供有粒子分离器 140。作为说明而不是限制性的，粒子分离器 140 可以包括一个或多个织物过滤器、一个或多个 ESP 或其它本领域已知的粒子除去装置。还应注意到可存在超过一个的串行或并行的粒子分离器 140，而当并行、串行或串并混连时，注射点 116 和 119 可以在 140 上游和 / 或下游的多个位置。粒子分离器 140 至少会产生主要的气态流（清洁的）142 和含有分离的固体材料的流 141。吸附剂 / 灰分分离器 150 将流 141 分离为基本为灰分的流 152 和基本为吸附剂的流 151。然后优选将流 151 通过可选的吸附剂再生器 160，得到再生的吸附剂流 161 和废气流 162。

[0081] 在废气流 35 中提供一种可选的用于汞的连续排放监测器（以下表示为“CEM”）205，以提供表示废气流 35 中汞浓度随时间的变化的电信号。可选的汞 CEM 205 与流量控制器 201、202、203、208 和 209 的经由可选的线 207（或者通过无线）电连接至可选的数字计算机（或控制器）206，所述数字计算机（或控制器）206 接收和处理信号并优选控制促进的碳吸附剂的制备及向污染的烟道气流 15 的注入。

[0082] 在运行中，作为实例，促进的吸附剂和 / 或可选的碱性组分被注入到污染的烟道气流 15 中。注入的材料经过与污染的烟道气流 15 接触后，注入的材料降低了汞的浓度，将污染的烟道气转变为降低汞的烟道气 25。注入的材料分别通过分离器 140 从烟道气 25 中除去，抛弃掉或进一步通过可选的分离器 150 分离，然后抛弃掉或通过可选的再生器 160 再生。然后通过可选的 CEM 205 监测降低汞的清洁烟道气流 142 的汞含量，CEM205 向可选的计算机 / 控制器 206 提供相应的信号。然后来自 206 的逻辑和优化的信号根据本领域熟知的控制算法调节流量控制器 201、202、203、208 和 209 以保持废气流 35 中汞的浓度在期望的限值内。流量控制器 201、202、203、208 和 209 也可以通过人工或通过一些其它自动化的方式根据本领域熟知的控制算法调节，以保持废气流 35 中汞的浓度在期望的限值内。

[0083] 仍参见图 3，图解说明了根据本发明制备和注射促进的吸附剂和 / 或碱性组分的几个实施方案。流 111 提供从储存器 110 引入基础吸附剂，由流量控制器 201 手动或根据计算机 206 的指令计量。卤素 / 卤化物可以按照几种提供的方法中的任一种与基础吸附剂结合并反应。卤素 / 卤化物可以优选通过管线 121 直接结合到输送管线 115，在 115 内它与基础吸附剂接触并反应，这发生在注射点 116 之前或点 116 的下游。这导致按照本发明的促进的吸附剂的飞行中制备。此外，在进入输送管线 115 之前，卤素 / 卤化物可通过管线 121b 与基础吸附剂结合。还另外地，卤素 / 卤化物可通过经由管线 121c 引入储存器 110 与基础吸附剂接触并反应。例如当储存器 110 中包含基础吸附剂的沸腾床或流化床时，优选使用这种可选的方式，这样卤素 / 卤化物以气态或作为蒸汽流动通过沸腾床或流化床。当然，如前面讨论的，也可能优选卤素 / 卤化物与液态或在溶剂中的基础吸附剂接触，如果需要，可以如参考图 1 论述的实施方案所提及的，提供溶剂移除（未在图 3 中显示）。

[0084] 类似地，可选的第二组分可以经由管线 131，或可选地如上面关于卤素 / 卤化物所述，经由管线 131b 和 131c，在输送管线 115 中直接进行接触与反应。

[0085] 类似地，来自 180 的可选碱性组分可以直接加入到输送管线 115，或可以通过输送管线 118 单独注射，在下游的烟道气 15 中结合，以实现与基础吸附剂、促进的吸附剂或可选的第二组分的协同效应。能够在现场调节可选的碱性组分相对于基础吸附剂、促进吸附剂

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 965

或可选的第二组分的量对于克服和优选现场特定的操作和烟道气条件是关键性特征。

[0086] 在有些优选的实施方案中，各组分的接触和反应是在液态或在溶剂中进行的情况下，可以提供这些液体和/或淤浆混合物的搅拌。在另外的有些实施方案中，卤素/卤化物促进剂和一种或多种可选的第二组分最好以溶液形式喷洒到基础吸附剂内或喷洒到基础吸附剂上。在一些这样的实施方案中，然后可以增加本领域熟知的干燥、过滤、离心、沉淀、倾析或其它溶剂移除方法。

[0087] 在有些实施方案中，卤素/卤化物促进剂处于气态或蒸汽形式，这时可能需要以空气、氮气或其它气体适当地稀释。卤素/卤化物气体，例如气态的HBr和Br_2，可以通过颗粒或纤维状的基础吸附剂的沸腾床或流化床，其中通过用于注射的气体夹带，所产生的促进的吸附剂从床的顶部被除去。

[0088] 在有些实施方案中，一种或多种第二组分可以优选包括碘或其它卤素、卤化氢（包括但不限于HI、HBr和HCl）、第V族或第VI族元素与的分子卤素，如SCl_2及其它。在有些优选的实施方案中，促进的吸附剂可以包括按每100克基础吸附剂计的约1至约30克卤素/卤化物。在有些优选的实施方案中，促进促进剂可以包含第二组分并且第二组分的浓度为卤素/卤化物组分的浓度的约1至约15重量%。

[0089] 在再其它的实施方案中，促进的吸附剂产物会可以施加到基底上。在其它实施方案中，可以使这样制备的一种或多种基底与污染的烟道气或气化系统产物气体流接触，以实现降低汞的目标。这样的基底可以是单斜的、旋转的或以其它本领域技术人员熟知的任何数量的方式暴露于气流中。

[0090] 在有些实施方案中，提供了向促进的吸附剂加入汞稳定试剂以形成双官能吸附剂的方法。这样的一种或多种稳定试剂可以在卤素/卤化物添加和反应之前或之后顺序添加。在有些实施方案中，卤素/卤化物优选包括Br或HBr，并且汞稳定试剂可以包括S、Se、H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2、P_2S_5及它们的组合。

[0091] 捕捉汞的卤素

[0092] 以卤素处理烟道气的方法一直存在难点，原因在于它们与其它气体和金属的反应能力，从而会导致腐蚀和健康问题。“卤素”被定义为包括元素周期表中第VIIA族元素（全文使用CAS命名：第VIIA族(CAS)相当于第VIIB族(IUPAC)）在内的非常活泼的元素的成员。分子形式的卤素中，包括F_2、Cl_2、Br_2和I_2，它们会与热烟道气中的成分反应，而与原子汞的反应部分极少。包括氟、氯、溴和碘原子在内的原子形式的元素卤素与汞的反应活性要高一百万倍以上，但以原子形式存在的浓度一般是极低的。对于大部分烧煤的电力设施而言，这么低的浓度不足以氧化相当大量的汞。

[0093] 本文使用的“卤化物”被定义为卤素与其它原子或自由基反应而形成的化合物。卤化物化合物通常的反应性比卤素分子弱很多，具有低的化学势。卤化物被视为还原态，它们不单独氧化其它化合物。因此在传统的观念中，卤化物盐处理的吸附剂不会有效氧化并捕捉原子汞。

[0094] 卤素促进的吸附剂的特点

[0095] 本文所述的促进吸附剂对氧化汞具有非常高的初始活性，因而以非常少的量使用就可实现很高的捕捉效率，从而降低运行成本并减少废物处理的问题。此外，可以通过使用本发明的技术所得到的促进的吸附剂的再生和再使用来进一步减少处理问题。汞与本发明

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 966

的促进的吸附剂在烟道气导管内成功相互作用及此后对促进的吸附剂上的汞和灰分的收集所需的时间间隔很短－不超过数秒钟。显然，这样的收集时间需要促进的吸附剂对汞具有高的捕捉能力和高的反应性。可以使用非常细的粉末态的促进的吸附剂，以尽量减小传质的限制。然而，同样地，反应性应该很高以捕捉细的粒子遇到的所有汞。此外，这些增强技术的使用使得对于更大的吸附剂粒也可有效捕捉，这也使促进的吸附剂与灰分分离，以使得此后的再生及灰分利用成为可能。此发明的一个特征是制备在基础吸附剂结构上和/或内含有卤化物成分的促进的吸附剂的方法，这提供了一种与汞污染的气流初始接触时具有高活性的吸附剂，这允许非常有效地捕捉汞。

[0096] 所发明的吸附剂利用基础吸附剂上的路易斯酸/碱部位化学结合溴物种。例如，X 射线光电子能谱已经确认加入的溴、氯、溴化氢或氯化氢在碳结构上形成了化合物。这样由卤素和基础吸附剂得到的促进的吸附剂不能表示为分子卤素的形式，而是一种新的发生化学变化的结构。对于反应性较低的碘或许不会出现这一现象，而是 I_2 分子配合物可存在于碳基面上。在溴的情况下，改性的碳正离子对汞的氧化而言有足够高的化学势。因而在图 2 中给出了表示溴处理的碳对汞的反应性的全新模型。反应性的碳形式可以优选通过加入溴、溴化氢或溴与其它元素的组合而产生，这如本文中所述。卤素处理形成更高反应性的碳，这是由于卤化物阴离子（特别是溴化物和碘化物）对促进氧化是有效的，这是通过对处于过渡的氧化态的汞上显现的正电荷的稳定化来促进的。基于这一模型，已经开发了几种新颖的低成本的反应性增强特征。

[0097] 可选的第二组分

[0098] 已经确定加入除溴以外的可选的第二组分会改善促进的吸附剂的反应性和吸附能力，典型地超过未处理的基础吸附剂和溴化的碳这二者的情况。第二组分包括第二卤素或由第二卤素衍生的化合物，例如 HI。这样除了已有的反应性碳形式外，第二组分产生对于稳定在汞上显现的正电荷具有更大能力的路易斯碱。因而第二组分为拥有多个可极化电子（4p 和 5p）的元素。

[0099] 可选的碱性组分

[0100] 已经证实向基础的或促进的活性炭加入可选的碱性组分会增加汞的捕捉，效果一般超过未处理的碳和促进的碳这二者的情形。测试数据表明，烟道气污染物、烟道气组分（SO_2、NO_x、HCl 等）、运行温度、汞的形式及汞的浓度都会影响碱性组分加入的效果。为了克服和优化给定的现场条件组，这建议需要能够调整和调节在现场的碱与活性炭的比例。

[0101] 对共同注入两种材料获得的协同效应可作如下解释。首先，测试显示活性炭（此后以"AC"表示）上的结合部位可以被氯物种、硫物种（即硫酸盐）及其它烟道气污染物（砷酸盐、硒酸盐等）消耗。加入可选的碱性材料会与这些物种/污染物作用和反应，这样使它们对 AC 汞结合部位的消耗降至最低。其次，测试也显示即使结合部位被完全消耗之后，标准的 AC 仍会继续对汞进行氧化。因而，这种氧化的汞可与碱性材料反应，并且随后被粒子控制器捕捉。因而，加入的可选的碱性组分起到保护汞结合部位及捕捉氧化的汞的作用，从而以更低的成本改进汞的减少。碱的成本通常比 AC 更低（约低一个数量级），这样碱性组分使用的越多，整体成本就会降低越多。

[0102] 在飞行中的吸附剂制备

[0103] 如前所述，卤素促进的吸附剂可以容易地在飞行中制备。例如，这可通过卤素和可

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 967

选的第二组分的任一组合的蒸气与基础吸附剂粒子在飞行中的接触而实现。这些粒子可分散在输送空气的气流（或其它气体，例如烟道气自身）中，此气流也将卤素 / 卤化物促进的吸附剂粒子输送到烟道气导管，或者分散在其它污染的气流中，然后将其中的汞移除。对于这种接触，没有特别的温度要求。这一技术的操作显然非常简单，并且使用此种用于汞捕捉的技术的设施的费用大为节省。

[0104] 参见图 5A 和 5B，工艺流程图被表示为从含汞气体中（例如烟道气）除去汞的工艺的一个例子。在图 5A 所示的一个实施方案中，气体入口流 501 通过腔室 301，然后作为流 502 进入空气加热器 302，然后作为流 503 离开空气加热器 302 并通过粒子控制器 303，并作为流 504 进入洗涤器 304；最后它作为流 505 离开洗涤器 304。如图所示，腔室 301 为锅炉，然而，本领域的技术人员应当理解到腔室 301 也可为烧煤锅炉的燃烧室、独立的燃烧室或任何其它的其中产生或通过含汞气体的燃烧室。除了流 501 外，注射流 401、402、403 和 404 为多个可以引入促进剂、基础吸附剂或促进剂与基础吸附剂的组合的位置。

[0105] 图 5B 显示了与图 A 类似的一个实施方案，但洗涤器和粒子控制器的位置互换了。具体地，气体入口流 501' 通过腔室 301'，然后作为流 502' 进入空气加热器 302'，然后作为流 503' 离开气体加热器 302'，并且通过洗涤器 304'，然后作为流 504' 进入粒子控制器 303'；最后它作为流 505' 离开粒子控制器 303'。如图所示，腔室 301 为锅炉，然而，本领域的技术人员应当理解到腔室 301 也可为烧煤锅炉的燃烧室、独立的燃烧室或任何其它的其中产生或通过含汞气体的燃烧室。除了流 501' 外，注射流位置 401'、402'、403' 和 404' 为多个其中可以引入促进剂、基础吸附剂或促进剂与基础吸附剂的组合的位置。

[0106] 对于每个前面提到的注射流位置 401、401'、402、402'、403、403'、404 和 404'，都会考虑多重注射点 501、501'，以便促进剂和基础吸附剂可作为单一注射流或作为分开的注射流注射，这还会在下面的示例性实施方案中说明。

[0107] 在一个实施方案中，促进剂在位置 401 处引入到腔室 301 中。基础吸附剂（碳、非碳及它们的组合）在空气加热器 302 的上游的位置 402 处被引入。在另外的实施方案中，促进剂在空气加热器 302 的上游的位置 402 处被引入。基础吸附剂（碳、非碳及它们的组合）也在位置 402 处作为分开的气流或作为与促进剂混合的单流被引入。在另外的实施方案中，促进剂在位置 401 和 402 被引入。基础吸附剂（碳、非碳或它们的组合）在位置 402 作为分开的流引入或作为与促进剂的混合单流引入。

[0108] 借助于本公开内容，本领域的普通技术人员将能够组合出许多不同方式的用于使用促进的吸附剂除汞的方法。所有这些组合都被认为是所披露的方法的等价物，因此也包含在所要求保护的发明的范围内。

[0109] 现场制备的优点

[0110] 卤素 / 卤化物促进的吸附剂在一定位置 (on location) 的飞行中制备有一定的优点。例如，处理系统可以与基础吸附剂注入系统在使用终端现场相结合。使用此技术，卤素 / 卤化物被引入到在输送管线中（或基础吸附剂储存和注入系统的烟道气导管部分）的基础吸附剂空气（或其它气体，包括烟道气或其它含汞气体）中。与不在现场处理吸附剂的当前的传统概念相比，这提供了如下的好处：

[0111] ●省去了处理设施的资金设备成本。

[0112] ●省去了运行处理设施的成本。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 968

[0113] ●省去了向处理设施输送碳和添加剂的成本。

[0114] ●本发明工艺使用现有的硬件和操作程序。

[0115] ●本发明技术确保吸附剂总是是新制的，这样会有更高的反应性。

[0116] ●不会带来新的处理问题。

[0117] ●从处理系统中移走碳不需要成本。

[0118] ●本发明工艺允许在现场对添加剂－吸附剂的比例进行调整，以配合烟道气变化的需要，例如当更换燃料或减小负荷时就会有这种需要，从而进一步优化成本。

[0119] ●本发明技术减少了用过的吸附剂的丢弃量。

[0120] 鉴于前述的及其它的特性，根据本发明提供的实施方案中包括制备和再生卤素／卤化物促进的吸附剂，通过向基础吸附剂结构中加入卤素（例如溴）而提升它们对汞的捕捉能力。

[0121] 吸附剂注入位置

[0122] 有些优选的实施方案使用粉末形态的卤素增强的吸附剂，它在灰分粒子除去之前或之后被注入到烟道气流中。其它的实施方案中，发明的卤素促进的吸附剂的组成包括通过添加 Br_2 或 HBr 与第二可选组分而制备的改性的粉末状 AC。其它的实施方案中，允许可选的碱性组分与基础的 AC 的结合添加和／或基于卤素的吸附剂的使用，以及本专利提供的吸附剂技术的任何其它组合的使用。其它的实施方案中，通过促进剂和基础吸附剂的使用及结合，容许在飞行中制备促进的吸附剂。此外，有些实施方案包括这样的方法：其中基础吸附剂处在移动的接触器上，其由含有一种或多种上面列出的组分的粒子或纤维组成。

[0123] 吸附剂的再生

[0124] 上述卤素／卤化物促进的碳和／或非碳吸附剂的任一实施方案都可以容易再生；烟道气中的毒性污染物被优先除去，并且加入低价的促进试剂，从而恢复对汞的吸附能力。这种提升碳和／或非碳自身能力的工艺与早期向基础吸收剂加入试剂（例如过氧化物、金、二碘化物等）的更昂贵的传统方法形成了对照。本发明的以溴和／或可选的组分处理的卤素／卤化物促进的碳吸附剂不具有腐蚀性。吸附剂再生技术的具体例子在共同悬而未决的共有的 PCT 专利申请 PCT/US04/12828 中有描述，该 PCT 专利申请的名称为“已用吸附剂的再生过程(process for regenerating a spent sorbent)”，该PCT专利申请通过引用将其全部内容结合到此。

[0125] 吸附剂注射控制方案

[0126] 本发明的另一优势体现在使用反馈系统以便能更有效地利用本发明的某些方面。当可能与期望的情况下，本发明的汞控制技术可优选利用汞排放的连续测量作为反馈以帮助控制吸附剂的注射速率。以这种方法可实现对吸附剂和一种或多种可选的组分水平的更严密控制，这将确保以最少的材料消耗达到除汞的要求，从而使相关成本最小化。在一个实施方案中，在注射位置的下游，优选是在烟囱的废气里，连续测量汞的排放。

实施例

[0127] 为了更清楚地对本发明进行解释，下面给出实施例。这个实施例是说明性的，不能依据此实施例得到或推论出对本发明的任何限制。

[0128] 实施例 1------ 在工业装置中对非碳的促进的吸附剂的测试

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 969

[0129] 在几家装配了 ESP 的烧煤设施进行了工业化的商业测试，其中三种类型的前体于 325° F 注入在 ESP 的上游。通过改变基础吸附材料、基础吸附剂材料的注入速度和促进剂的注入速度，总共进行了超过三十项的测试。促进剂为卤素基的材料。基础吸附剂为粘土基的材料，例如珍珠岩和浮岩 (pumacite)，它们是泡状形式的网硅酸盐，包括其中碱金属处于间隙 (interstitial) 空间内的硅酸盐和铝四面体。每种基础吸附剂都在 ESP 的上游注入。

[0130] 所测试的烟道气流速近似为 2300 万 $dsft^3$/ 小时，对应的汞流速为 0.0097 磅的汞 / 小时。在引入基础吸附剂或促进的吸附剂之前，烟道气中的初始汞浓度近似为 0.000417 磅汞 / 百万 $dsft^3$。

[0131] 如表 1 所示，每种基础吸附剂以三种不同的测试速度注入：约 100 磅 / 小时 (“低”)、约 150 磅 / 小时 (“平均”) 和约 200 磅 / 小时 (“高”)。在每种测试速度，都测量使用和未使用促进剂的除汞速度，以展示向烟道气流中引入促进剂的相对益处。对于向烟道气流中注入促进剂的测试，对“低”、“平均”和“高”的测试，促进剂的注入速度分别为约 20 磅 / 小时、约 25 磅 / 小时和约 30 至约 50 磅 / 小时。每次测试的除汞百分比都是基于对入口烟道气和出口烟道气的测定值而计算的。表 1 给出的结果清楚显示出，与只注入基础吸附剂时的情况相比，促进剂和基础吸附剂均被注入时在汞捕捉方面有显著的改善。

[0132] 表 1 对非碳的促进的吸附剂的测试数据

[0133]

基础吸附材料	基础吸附剂注入速度（磅/小时）			促进剂注入速度（磅/小时）			除汞百分比（%）		
	低	平均	高	低	平均	高	低	平均	高
珍珠岩	100	150	200	0	0	0	37	40	43
	100	150	200	20	25	35	55	72	74
浮岩	100	150	200	0	0	0	25	25	25
	100	150	200	20	25	50	52	60	65
二氧化硅和铝的粘土基混合物	100	150	200	0	0	0	50	52	54
	100	150	200	20	25	30	58	65	74

[0134] 尽管已经给出和描述了本发明的优选实施方案，但是本领域的技术人员可以在不脱离本发明的精神和教导的情形下对其进行改动。本文描述的实施方案仅是示例性的而非意在限制性的。对本文公开的发明的很多变动和改变都是可能的，并且在本发明的范围之内。因此，保护的范围并不限于以上描述的内容，而仅是由后附的权利要求书限制，保护范围包括等价于所有权利要求的主题的内容。

[0135] 在此公开中提供的实施例只是出于阐述和解释的目的而给出，而非意在限制本发明的权利要求或实施方案。尽管本发明的优选实施方案已经给出和描述，但是本领域的技术人员可以在不脱离本发明的精神和教导的情形下对其进行改动。对于本领域的技术人员而言，根据本文公开的内容，很容易确定实施本发明所需的工艺标准、设备等条件。本文公开的实施方案只是示例性的而非没有限制的意图。对在本文公开的发明的很多变化和变动是可能的，并且包括在本发明的范围之内。与本发明任一要素相关的术语“可选的”的使用意味着这种主题要素是需要的，或者备选地，是不需要的。它的替代选项也包括在本发明的范围内。

[0136] 在发明背景中的参考文献的论述并非是承认其是本发明的现有技术，尤其是出版日期在本申请的优先日期之后的任何参考文献。对所有在本文中引用的专利、专利申请和

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 970

出版物的公开内容都通过引用将它们的全部内容结合在此，在某种程度上它们为本专利的内容提供了例证、程序或其它细节补充。

[0137] 尽管本发明作为促进的吸附剂材料以及相关的对其制备及使用在本文中进行了描述，然而并不意在局限于所述的细节，因为在不脱离本发明的精神的情况下以及在权利要求的等价内容的范围内，可以在其中进行各种改变和结构变化。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 971

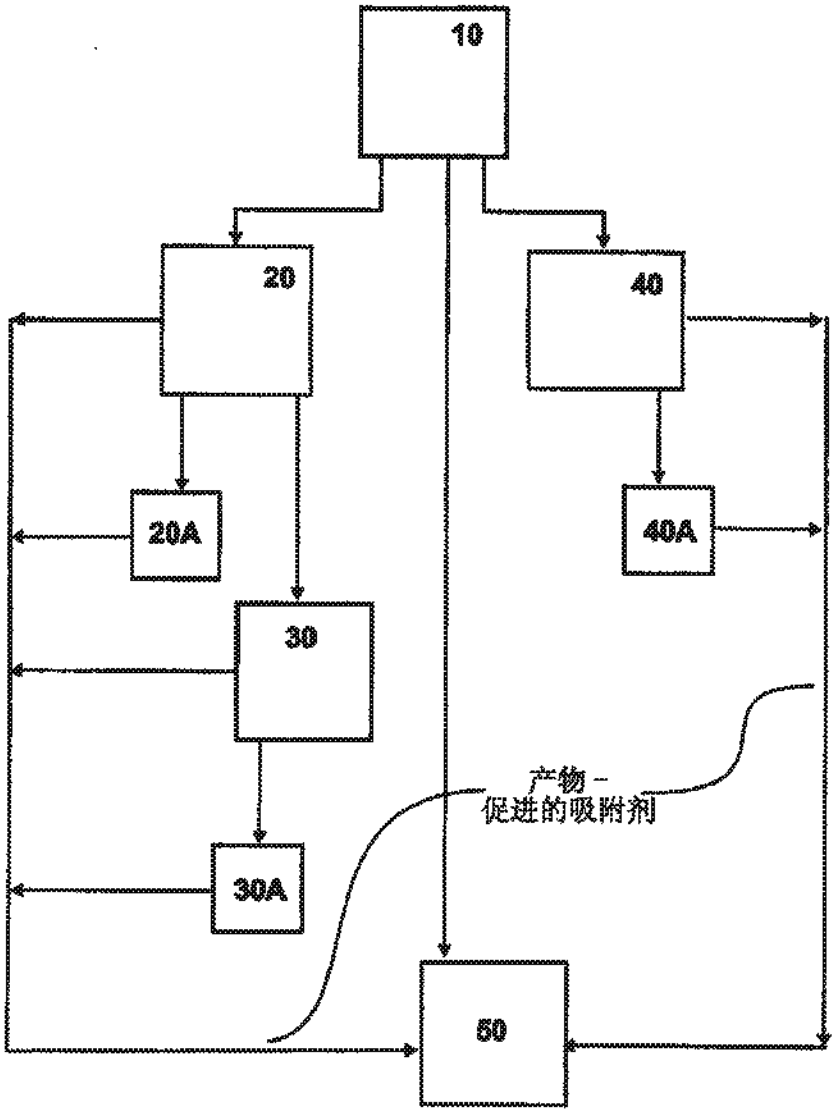


图 1

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 972

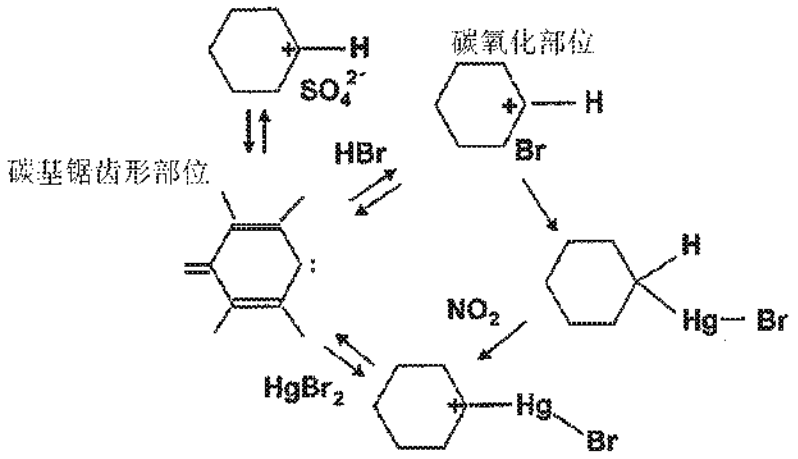


FIG. 2

图 2

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 973

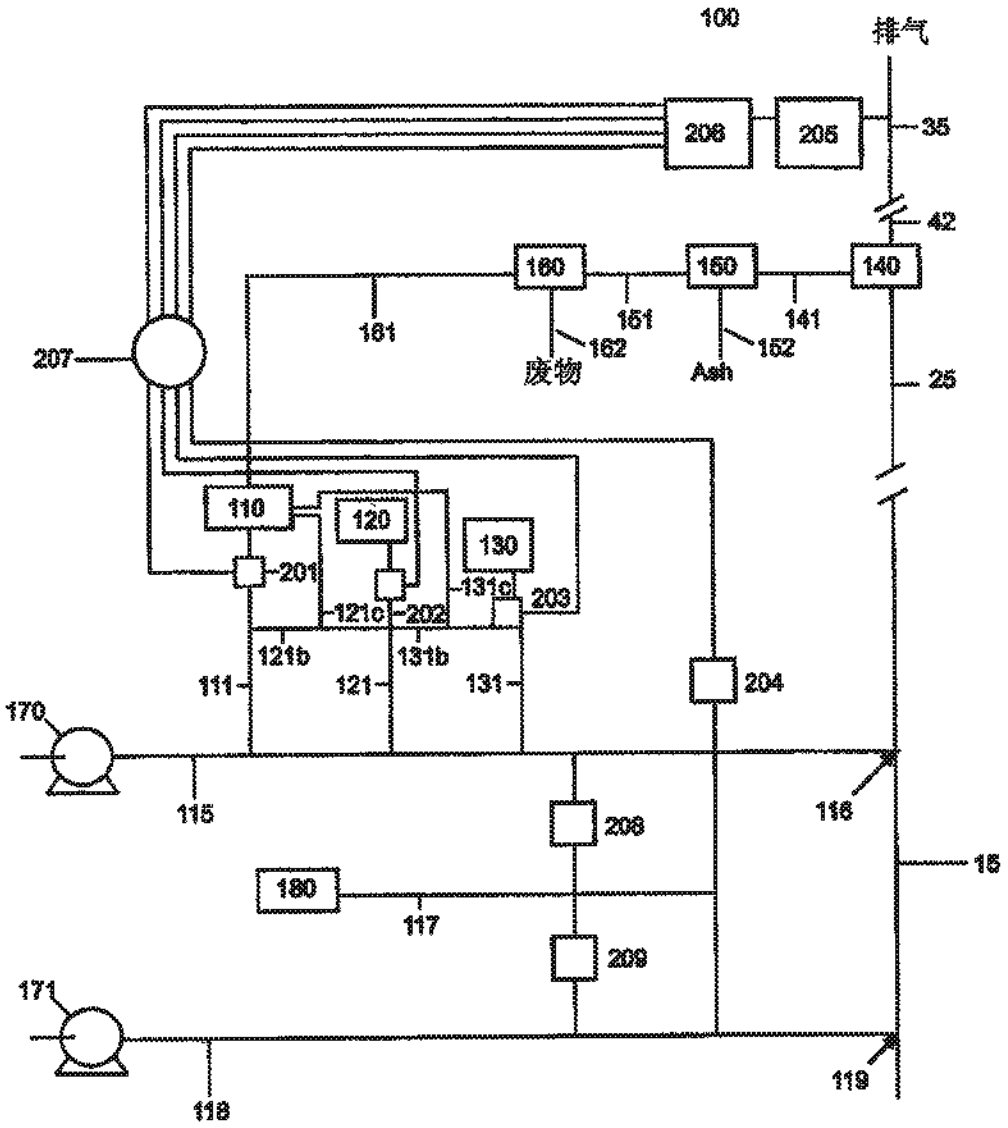


图 3

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 974

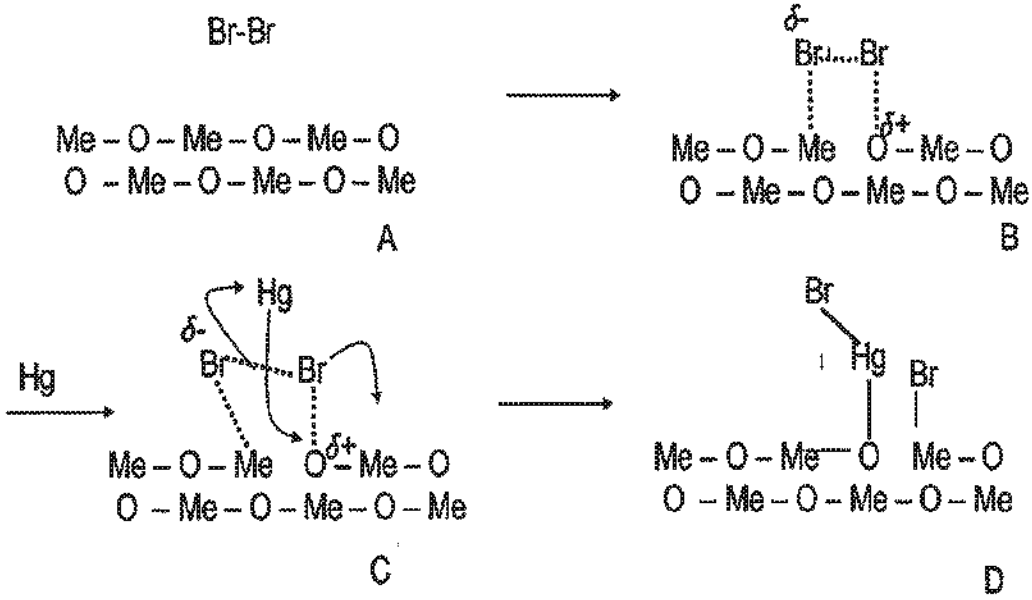


图 4

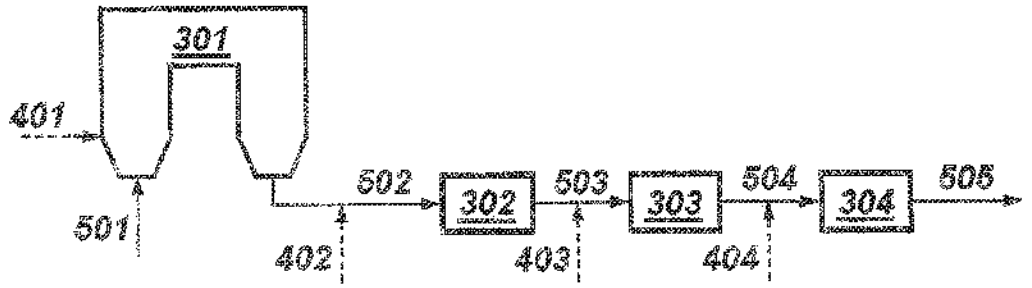


图 5A

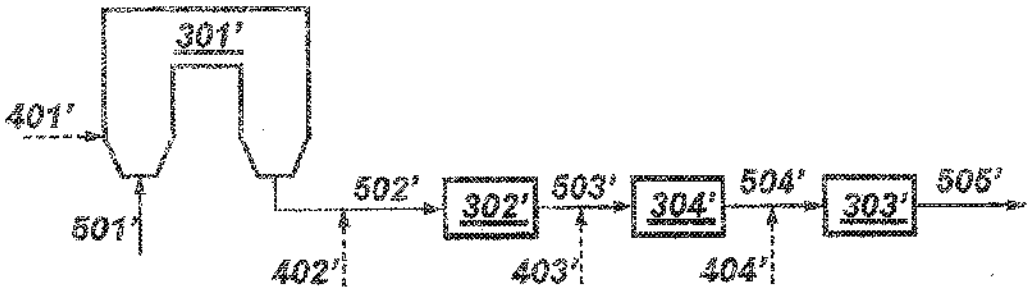


图 5B

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 975

1. 一种从含汞气体中分离汞的方法，所述方法包括：

(a) 提供非碳吸附剂材料；

(b) 提供卤素或卤化物促进剂；

(c) 通过使所述非碳吸附剂材料与所述卤素或卤化物促进剂发生化学反应而形成促进的卤化吸附剂，从而促进所述非碳吸附剂材料的至少一部分；

(d) 使所述含汞气体中的原子汞与所述促进的卤化吸附剂发生化学反应形成汞 / 吸附剂化学合成物；以及

(e) 从所述含汞气体中分离颗粒以形成清洁的气体，所述颗粒包括灰分和第一汞 / 吸附剂化学合成物。

2. 权利要求 1 所述的方法，所述方法还包括向所述含汞气体中注入所述非碳吸附剂材料和所述卤素或卤化物促进剂的步骤。

3. 权利要求 2 所述的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂和所述非碳吸附剂材料在同一位置注入到所述含汞气体中。

4. 权利要求 2 所述的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂和所述非碳吸附剂材料在分开的位置注入到所述含汞气体中。

5. 权利要求 4 所述的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂在所述非碳吸附剂材料的注入的上游注入到所述含汞气体中。

6. 权利要求 5 所述的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂被注入到产生含汞气体的燃烧室内，而非碳吸附剂材料在所述燃烧室的下游注入。

7. 权利要求 6 所述的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂另外在所述燃烧室的下游注入。

8. 权利要求 6 所述的方法，其中所述燃烧室为锅炉，而所述含汞气体为烟道气。

9. 权利要求 3 所述的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂和所述非碳吸附剂材料在产生含汞气体的室的下游注入。

10. 权利要求 9 所述的方法，其中所述室为锅炉，而所述含汞气体为烟道气。

11. 权利要求 2 所述的方法，其中所述非碳吸附剂材料被注入的速率、所述促进剂被注入的速率或它们的组合是根据所监测到的清洁的气体中的汞含量进行调整的，以便所述清洁的气体中的汞含量基本上保持在期望的水平。

12. 权利要求 1 所述的方法，其中所述非碳吸附剂材料选自如下各项：多孔长英矿物材料、泡状长英矿物材料，多孔玄武岩材料、泡状玄武岩材料、粘土基化合物、碱性化合物、氢氧化钙化合物、醋酸钠化合物、碳酸氢盐化合物以及它们的组合。

13. 权利要求 12 所述的方法，其中所述非碳吸附剂材料是与所述含汞气体中的氧化的汞反应形成第二汞 / 吸附剂化学合成物的材料。

14. 权利要求 1 所述的方法，其中所述非碳吸附剂材料含有路易斯碱基团。

15. 权利要求 1 所述的方法，其中所述非碳吸附剂材料包括无定形形式的网硅酸盐，所述网硅酸盐包含排列有与碱土金属结合的路易斯碱氧的纳米尺度腔。

16. 权利要求 15 所述的方法，其中所述的碱土金属包括第 I 族和第 II 族的碱土金属。

17. 权利要求 1 所述的方法，其中所述非碳吸附剂材料包括无定形形式的页硅酸盐，所述页硅酸盐包含排列有路易斯碱氧的纳米尺度腔。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 976

18. 权利要求 1 所述的方法，其中所述促进的吸附剂包括在所述的促进剂与在所述非碳吸附剂上的无机物种之间形成的介稳配合物。

19. 权利要求 18 所述的方法，其中所述无机物种选自如下各项：钠化合物、钙化合物、镁化合物、铝化合物、铁化合物以及它们的组合。

20. 权利要求 1 所述的方法，其中所述促进的吸附剂包括在所述促进剂与在所述非碳吸附剂上的金属 - 氧 - 金属结构之间形成的介稳配合物。

21. 权利要求 20 所述的方法，其中与所述金属 - 氧 - 金属结构配合之后的所述促进剂处于选自如下各项的形式：双卤素基团、卤素原子、氢卤化物基团、第 V 族的卤化物、第 VI 族的卤化物以及它们的组合。

22. 权利要求 1 所述的方法，其中所述促进的吸附剂包含活化的路易斯碱基团、活化的路易斯酸基团或它们的组合。

23. 权利要求 1 所述的方法，其中促进的吸附剂与所述含汞气流之间的相互作用包括：

汞从所述气相扩散到所述促进的吸附剂表面上；以及

与活化的路易斯碱基团、活化的路易斯酸基团或它们的组合反应以引起在所述吸附剂表面上的化学吸附。

24. 权利要求 1 所述的方法，所述方法还包括对所述吸附剂进行预处理以增加所述吸附剂上的路易斯碱基团、路易斯酸基团或它们的组合的数量。

25. 权利要求 24 所述的方法，其中对所述吸附剂进行预处理包括化学处理、热处理、真空处理以及它们的组合。

26. 权利要求 25 所述的方法，其中所述化学处理包括酸处理和碱处理。

27. 权利要求 1 所述的方法，所述方法还包括向含汞气体中引入碱性组分。

28. 权利要求 1 所述的方法，其中使碳吸附剂与所述促进剂反应以制备促进的碳吸附剂。

29. 权利要求 28 所述的方法，其中所述碳吸附剂、所述促进剂或它们的组合在一个或多个位置引入到所述含汞气体中。

30. 权利要求 29 所述的方法，其中所述碳吸附剂被引入的速率、所述促进剂被引入的速率或它们的组合是根据所监测到的清洁的气体中的汞含量进行调整的，以便所述清洁的气体中的汞含量基本上保持在期望的水平。

31. 权利要求 28 所述的方法，其中所述碳吸附剂包括活性炭。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 977

Espacenet

Bibliographic data: CN104619410 (A) — 2015-05-13

Carbon nanocomposite sorbent and methods of using the same for separation of one or more materials from a gas stream

Inventor(s):	OLSON EDWIN S; PAVLISH JOHN HENRY ± (OLSON EDWIN S, ; PAVLISH JOHN HENRY)
Applicant(s):	ENERGY & ENVIRON RES CT FOUND ± (ENERGY & ENVIRONMENTAL RESEARCH CENTER FOUNDATION, INC)
Classification:	**- international:** ***B01D53/02; B01D53/64; B01J20/12; B01J20/20; B01J20/30; B01J20/32***
	- cooperative: **B01D53/02**; **B01D53/508**; **B01D53/80**; **B01J20/12**; **B01J20/20**; **B01J20/205**; **B01J20/3078**; **B01J20/3204**; **B01J20/324**; B01D2251/108; B01D2253/102; B01D2253/108; B01D2253/11; B01D2253/25; B01D2253/304; B01D2258/0283; more
Application number:	CN2013833231 20130417 Global Dossier
Priority number(s):	WO2013US36964 20130417 ; US201213453274 20120423
Also published as:	CN104619410 (B) CA2871422 (A1) EP2841197 (A2) US2013280156 (A1) US2015098878 (A1) more

Abstract of CN104619410 (A)

The present invention relates to carbon nanocomposite sorbents. The present invention provides carbon nanocomposite sorbents, methods for making the same, and methods for separation of a pollutant from a gas that includes that pollutant. Various embodiments provide a method for reducing the mercury content of a mercury-containing gas.

(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 104619410 A
(43)申请公布日 2015.05.13

(21)申请号 201380033231.6
(22)申请日 2013.04.17
(30)优先权数据
13/453274 2012.04.23 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/036964 2013.04.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/162968 EN 2013.10.31
(71)申请人 能源及环境研究中心基金会
地址 美国北达科他州
(72)发明人 E.S.奥尔森 J.R.帕夫利什
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 邹雪梅 徐厚才
(51)Int.Cl.
B01J 20/12(2006.01)
B01D 53/02(2006.01)
B01J 20/30(2006.01)
B01J 20/32(2006.01)
B01D 53/64(2006.01)
B01J 20/20(2006.01)

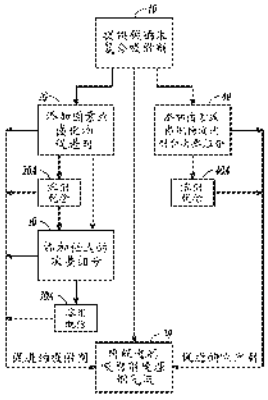
权利要求书3页 说明书24页 附图7页

(54)发明名称

碳纳米复合吸附剂及其用于从气流中分离一种或多种材料的方法

(57)摘要

本发明涉及碳纳米复合吸附剂。本发明提供碳纳米复合吸附剂、其制造方法和从包括污染物的气体中分离该污染物的方法。各种实施方案提供了降低含汞气体的汞含量的方法。



CN 104619410 A

1. 从包含一种材料的气体中分离所述材料的方法，所述方法包括：

提供或获得碳纳米复合吸附剂；

使至少一部分所述材料与所述吸附剂接触以形成材料 - 吸附剂组合物；和

从含所述材料的气体中分离至少一部分所述材料 - 吸附剂组合物以产生分离的气体。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述材料是污染物。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述污染物是汞。

4. 权利要求 2-3 任一项的方法，进一步包括

提供促进剂；和

通过使至少一部分吸附剂材料与所述促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂；

其中与至少一部分污染物接触的吸附剂包含所述促进的吸附剂。

5. 权利要求 4 的方法，其中所述促进剂是卤素或卤化物促进剂。

6. 降低含污染物的气体的污染物含量的方法，其包括：

提供或获得碳纳米复合吸附剂材料；提供或获得卤素或卤化物促进剂；

通过使至少一部分吸附剂材料与所述卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂；

使至少一部分促进的吸附剂与含污染物的气体中的污染物接触以形成污染物 - 吸附剂组合物；和

从所述含污染物的气体中分离颗粒物，所述颗粒物包含至少一部分所述污染物 - 吸附剂组合物，以产生净化气体。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述污染物是汞。

8. 权利要求 6-7 任一项的方法，其中获得或提供碳纳米复合吸附剂包括

提供或获得碳前体；

提供或获得基底材料；

使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料；和

加热所述纳米复合原材料以提供碳纳米复合吸附剂。

9. 权利要求 8 的方法，进一步包括使加热的纳米复合原材料与酸或碱反应以提供碳纳米复合吸附剂。

10. 权利要求 8-9 任一项的方法，其中所述碳前体包含碳水化合物。

11. 权利要求 8-10 任一项的方法，其中所述碳前体包含红糖、麦芽糖、焦糖、蔗糖、玉米糖浆、淀粉、糖蜜或糖废品。

12. 权利要求 8-11 任一项的方法，其中所述基底材料包含硅藻土、粘土、沸石或矿物。

13. 权利要求 8-12 任一项的方法，其中所述加热包括加热至超过大约 100℃。

14. 权利要求 6-13 任一项的方法，其中所述吸附剂材料包含与含污染物的气体中的污染物结合的结合位点。

15. 权利要求 6-14 任一项的方法，其中所述吸附剂材料包含已与卤素、卤化氢和第 V 族和第 VI 族卤化物反应或被卤素、卤化氢和第 V 族和第 VI 族卤化物浸渍的碳以形成所述促进的吸附剂中的污染物结合位点。

16. 权利要求 15 的方法，其中促进的 AC 中的结合位点与含污染物的气体中的污染物结

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 980

合以形成污染物－吸附剂组合物。

17. 权利要求 15-16 任一项的方法，其中促进的 AC 中的结合位点与含污染物的气体中的污染物反应以形成污染物－吸附剂组合物。

18. 权利要求 15-17 任一项的方法，其中 AC 的至少一部分结合位点与含污染物的气体中的氧化污染物反应以形成另一污染物－吸附剂化学组合物。

19. 权利要求 6-18 任一项的方法，其中从含污染物的气体中分离颗粒物的步骤包括在包含一个或多个 ESP 的颗粒物分离器中分离。

20. 权利要求 7-19 任一项的方法，其中所述含汞气体中的汞包含元素汞。

21. 权利要求 7-20 任一项的方法，其中所述汞－吸附剂组合物中的汞是氧化汞。

22. 权利要求 7-21 任一项的方法，其中所述促进的吸附剂与所述含汞气体中存在的至少大约 70 重量％的汞结合。

23. 权利要求 6-22 任一项的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂是包含蒸气形式、固体形式、在溶剂中或其组合的形式。

24. 权利要求 6-23 任一项的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂包含第 V 族卤化物和第 VI 族卤化物中的至少一种。

25. 权利要求 6-24 任一项的方法，其中所述吸附剂上的或随所述吸附剂注入的促进剂前体转化成与所述吸附剂反应的卤素或卤化物促进剂。

26. 权利要求 6-25 任一项的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂是 NH_4Br、NaBr、HBr、NaCl、$CaCl_2$或 HCl。

27. 权利要求 6-26 任一项的方法，进一步包括将碱性组分注入含污染物的气体中。

28. 权利要求 27 的方法，其中所述碱性组分包含碱金属或碱土金属元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐和磷酸盐中的至少一种。

29. 权利要求 6-28 任一项的方法，进一步包括将附加的卤素或卤化物促进剂添加到所述促进的吸附剂中。

30. 权利要求 29 的方法，其中所述附加的卤素或卤化物促进剂包含 HI、HBr、HCl、与卤素结合的第 V 族元素和与卤素结合的第 VI 族元素中的至少一种。

31. 权利要求 6-30 任一项的方法，进一步包括将稳定剂添加到所述促进的吸附剂中。

32. 权利要求 31 的方法，其中所述稳定剂包含 S、Se、H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2和 P_2S_5中的至少一种。

33. 权利要求 6-32 任一项的方法，其中促进至少一部分吸附剂材料的步骤至少部分在含污染物的气体与促进的吸附剂接触之前进行。

34. 权利要求 6-33 任一项的方法，进一步包括向气流中以一定注射速率注入碳纳米复合吸附剂和以一定注射速率单独注入至少一种促进剂，由此飞行中的反应产生促进的吸附剂，其中所述促进剂选自分子卤素、卤化物及其组合，其中所述促进剂在气相中或作为蒸气反应，其中每大约 100 克碳纳米复合吸附剂材料加入大约 1 至大约 30 克促进剂。

35. 权利要求 34 的方法，其中所述气流是含污染物的气体。

36. 根据权利要求 35 的方法，其中所述气流是输运气体。

37. 权利要求 34-36 任一项的方法，其中注入气体中的促进剂注射速率和吸附剂注射速率至少部分由所述净化气体的监测污染物含量确定。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 981

38. 权利要求 6-37 任一项的方法，进一步包括由所述污染物 - 吸附剂化学组合物再生所述促进的吸附剂的步骤。

39. 权利要求 38 的方法，进一步包括使用再生的促进的吸附剂从含污染物的气体中除去污染物。

40. 权利要求 6-39 任一项的方法，其中所述促进、所述接触和所述分离中的至少一项在水洗涤器中进行。

41. 权利要求 40 的方法，其中所述促进在洗涤器中进行，其中所述洗涤器包括包含所述促进剂的水性浆料。

42. 权利要求 40-41 任一项的方法，其中所述接触在洗涤器中进行，其中所述洗涤器包括包含活性炭纳米复合吸附剂的水性浆料。

43. 降低含汞气体的汞含量的方法，所述方法包括：

提供或获得碳纳米复合吸附剂，通过下列步骤制造所述碳纳米复合吸附剂：

提供或获得碳前体；

提供或获得基底材料；

使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料；和

加热所述纳米复合原材料以提供碳纳米复合吸附剂；

提供或获得卤素或卤化物促进剂；

通过使至少一部分吸附剂材料与所述卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂；

使至少一部分促进的吸附剂与汞接触以形成汞 - 吸附剂组合物；和

从含汞气体中分离至少部分所述汞 - 吸附剂组合物。

44. 制造碳纳米复合吸附剂的方法，所述方法包括：

提供或获得碳前体；

提供或获得基底材料；

使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料；

加热所述纳米复合原材料以提供碳纳米复合吸附剂。

45. 通过权利要求 44 的方法制成的碳纳米复合吸附剂。

46. 通过一种方法制成的促进的碳纳米复合吸附剂，所述方法包括通过使至少一部分权利要求 45 的吸附剂材料与卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂。

47. 通过使权利要求 45-46 任一项的碳纳米复合吸附剂与含汞气体接触制成的汞 - 吸附剂组合物。

48. 与汞或氧化汞接触的权利要求 45-47 任一项的碳纳米复合吸附剂。

49. 通过一种方法制成的促进的碳纳米复合吸附剂，所述方法包括通过使至少一部分碳纳米复合吸附剂材料与卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 982

碳纳米复合吸附剂及其用于从气流中分离一种或多种材料的方法

[0001] 优先权声明

本专利申请要求2012年4月23日提交的美国专利申请序号13/453,274的优先权，其全文并入本文作为参考。

[0002] 政府资助声明

本发明在U.S. Department of Energy (DOE)依据名为"EERC-DOE Joint Program on Research and Development for Fossil Energy-Related Resources"的DOE Cooperative Agreement Number DE-FC26-08NT43291；名为"Fate and Control of Mercury and Trace Elements"的Subtask 4.8；EERC Fund Number 14990给予的政府资助下完成。美国政府在本发明中拥有某些权利。

[0003] 发明背景

汞(Hg)排放由于它们的毒性和生物积累能力而成为健康和环境问题。美国环境保护署(EPA)已经颁发了用于控制来自垃圾能源化(waste-to-energy)、水泥生产和燃煤发电厂的Hg排放的规章。可以通过注入吸附剂，如活性炭捕获来自工业来源(例如发电厂)的烟气中的汞，然后可通过微粒收集装置除去。市场所需的标准吸附剂(例如活性炭)的量很大。标准吸附剂并非总是有效并随着注射速率提高而变得更昂贵。

[0004] 纳米复合材料是一种多相固体材料，其中一个相具有至少一个小于大约1000纳米的尺寸或其中小于大约1000纳米的重复距离将构成该材料的相隔开。纳米复合材料——其中一个或多个相是本体基质且一种或多种其它材料是纳米尺寸的相——具有独特的性质，该纳米复合材料的机械、电、热、光学、化学或催化性质明显不同于各组成材料。

[0005] 碳纳米复合材料的最初实例是通过将单体插入粘土中的层间间隙、使单体聚合并将该聚合物碳化制成。碳层的最小厚度为1.1纳米(Kyotani-1988)。在接下来的二十年，各种单体与几种粘土和其它多孔载体材料一起使用。在一些情况下，除去该复合材料的无机部分以研究类石墨的碳结构。在2004年，Bakandritsas等人使用蔗糖作为碳源生产碳-粘土纳米复合材料(Bakandritsas-2004)。对于粘土和石墨烯层，各层的厚度分别为大约1纳米和0.4纳米。稍后，这一团队描述了这些用于吸附水溶液中的气体(CO_2、CH_4、N_2)和有机溶质的用途(Bakandritsas-2005)。由于它们容易成型、具有高表面积并导电，使用源自蔗糖的碳-粘土纳米复合材料制造电极和传感器(Darder-2005, Gomez-Aviles-2007, Fernandez-Saavedra-2008, Gomez-Aviles-2010)。源自蔗糖的多孔碳-粘土纳米复合材料也已用于催化剂载体(Nguyen-Thanh-2006a, Nguyen-Thanh-2006b, Ikeue-2008)。

[0006] 在文献中已经描述了复合材料用于吸附金属离子，如Hg^{2+}的几个用途。这些包括下列材料：壳聚糖涂覆的陶瓷(Boddu-2002)、在粘土上的聚吡咯膜(Eisazadeh-2007)、在硅藻上的巯基官能化聚硅氧烷膜(Wang-2007)、在灰分上的聚苯胺膜(Ghorbani-2011)和聚苯胺与腐殖酸的复合材料(Zhang)。这些无一是碳纳米复合材料；相反，它们通常是沉积在载体上的聚合物膜并受限于稳定性以及再循环和加工困难。

[0007] 已用由非碳材料制成的几种类型的纳米复合材料从气流中分离元素或氧化汞。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 983

SiO_2-TiO_2纳米复合材料在紫外辐射下用于 Hg 捕获(Li-2008)。这种技术受困于必须有效照射含有细粒的燃烧流出物的困难。描述了磁铁矿 - 和 Ag- 浸渍的沸石纳米复合材料(Dong-2009)。Ag 纳米复合材料被质疑本身代表重大的环境风险以及是高成分吸附剂。报道了用 CeO_2-WO_3/TiO_2纳米复合材料捕获烟气中的 Hg(Wan-2011)。这些非碳吸附剂具有不合期望的更高成本和更慢动力学。

[0008] 发明概述

在各种实施方案中,本发明提供从包括一种材料的气体中分离所述材料的方法。在一些实施方案中,该材料可以是污染物或所述气体的不想要的成分。该方法包括提供或获得碳纳米复合吸附剂。该方法还包括使至少一部分所述材料与所述吸附剂接触以形成材料 - 吸附剂组合物 (composition)。该方法还包括从含所述材料的气体中分离至少一部分所述材料 - 吸附剂组合物。该分离产生分离的或部分分离的气体。

[0009] 在各种实施方案中,本发明提供降低含污染物的气体的污染物含量的方法。该方法包括提供或获得碳纳米复合吸附剂。该方法包括提供或获得卤素或卤化物促进剂(promoter)。该方法包括促进至少一部分吸附剂材料。吸附剂材料的促进包括使吸附剂材料的所述部分与所述卤素或卤化物促进剂化学反应。吸附剂材料的促进产生促进的吸附剂。该方法包括使至少一部分促进的吸附剂与污染物接触。在一些实施方案中,该方法还可包括使所述污染物与未促进的吸附剂接触。促进的吸附剂与污染物的接触形成污染物 - 吸附剂组合物。该方法还包括分离至少一部分所述污染物 - 吸附剂组合物。该分离产生具有比原材料(例如未净化的)含污染物的气体低的污染物含量的净化气体。在各种实施方案中,该污染物可以是汞。

[0010] 在各种实施方案中,本发明提供形成碳纳米复合材料的方法。该方法包括获得或提供碳前体材料。该方法包括提供或获得基底材料。该方法包括使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料。该方法还包括加热所述纳米复合原材料以提供碳纳米复合吸附剂。在各种实施方案中,本发明提供由该方法生成的碳纳米复合材料。在一些实例中,本发明提供与所述纳米复合材料在所述方法的运行过程中遇到的各种材料结合的纳米复合材料,如与汞、与氧化汞或与含汞气体结合的纳米复合材料。在一些实施方案中,该方法可包括添加卤素或卤化物促进剂并使所述促进剂与所述吸附剂反应以形成促进的碳纳米复合吸附剂。

[0011] 令人惊讶地,尽管活性炭常规用于捕获烟气流中的污染物,但碳纳米复合材料以前尚未用于气相汞捕获。传统意见在于,碳纳米复合材料中的过量无机载体,如粘土阻碍污染物吸附在碳上。但是,令人惊讶地,根据本发明的一些实施方案,该非碳部分可增强污染物吸附在邻近的碳石墨烯层上。该纳米复合材料的碳部分的基面在碳纳米复合结构内确实严重受阻。但是,在该结构中非常充分暴露出碳边缘结构,而这些是有效用于污染物捕获(例如汞、硒、砷等)的碳部分。如本文所述,可通过与卤素、卤化氢或卤化铵的反应促进石墨烯边缘结构以产生对污染物,如汞的氧化和捕获具有高度反应性的碳正离子边缘结构。

[0012] 由于载体材料,如粘土本身是惰性的,某些载体材料促进污染物被碳层氧化也是出乎意料的。但是,根据本发明的一些实施方案,聚阴离子铝硅酸盐层(例如来自粘土)可以稳定邻近的石墨烯碳结构上的阳离子位点(这对污染物,如汞的氧化是必不可少的)的开发。对于由石墨烯层和极性无机结构构成的碳 - 硅藻(硅酸盐)纳米复合材料或其它纳米复

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 984

合材料可发生相同的稳定效应。

[0013] 在包括通过由相应卤化铵的降解或反应获得的卤化氢化合物促进纳米复合材料的实施方案中，无机部分的另一有利作用是为铵盐的分解或反应释放的氨提供结合位点。结合的氨形成具有碱性特征的络合物，其与烟气中的 SO_2 反应并防止它们干扰污染物，如汞捕获在边缘结构上。

[0014] 在包括粘土作为载体的实施方案中无机载体的另一优点在于，该粘土稳定地分散在水性介质中。粘土通常难从水性介质中过滤或分离，但在与碳的纳米复合材料的形式下，该材料容易通过过滤从水性介质中分离。因此，该纳米复合材料可方便地用于捕获水环境中的汞。

[0015] 本发明可以有利地比其它方法更有效地从包括一种材料的气体中分离所述材料(例如污染物)。本发明与用于从含汞气体中除汞的其它方法和材料相比提供某些优点。本发明的各种实施方案的方法和材料可以比其它除汞方法更有效地从气体中捕获和脱除汞。本发明的各种实施方案的方法和材料可以比其它除汞方法更有效地运行。例如，各种实施方案的方法和材料与其它方法相比可以以更小的财政支出量除去给定量的汞。例如，各种实施方案的方法和材料与其它除汞方法相比，包括与包含碳吸附剂的其它除汞方法相比可以在给定的碳质量下除去更大量的汞。因此，各种实施方案的方法和材料与其它除汞方法相比能够使用更少的吸附剂材料(例如总体上更少的碳)以及处置更少的用过的吸附剂材料。

[0016] 在各种实施方案中，本发明提供降低含汞气体的汞含量的方法。该方法包括提供或获得碳纳米复合吸附剂。通过包括提供或获得碳前体和提供或获得基底材料的步骤制造所述碳纳米复合吸附剂。步骤还包括使碳前体和基底材料接触。该接触提供纳米复合原材料。步骤还包括加热所述纳米复合原材料。该加热提供所述碳纳米复合吸附剂。用于降低含汞气体的汞含量的方法还包括提供或获得卤素或卤化物促进剂。该方法包括促进至少一部分吸附剂材料。吸附剂材料的促进包括使吸附剂材料的所述部分与所述卤素或卤化物促进剂化学反应。吸附剂材料的促进产生促进的吸附剂。该方法包括使至少一部分促进的吸附剂与汞接触。促进的吸附剂与汞的接触形成汞－吸附剂组合物。该方法还包括从所述气体中分离至少一部分所述汞－吸附剂组合物。该分离产生具有比未净化气体低的汞含量的净化气体。

[0017] 在各种实施方案中，本发明提供制造碳纳米复合吸附剂的方法。该方法包括提供或获得碳前体。该方法包括提供或获得基底材料。该方法包括使碳前体和基底材料接触。碳前体和基底材料的接触提供了纳米复合原材料。该方法还包括加热所述纳米复合原材料。所述纳米复合原材料的加热提供了所述碳纳米复合吸附剂。

[0018] 附图简述

在不一定按比例绘制的附图中，几个视图中的类似数字描述基本类似的部件。具有不同字母后缀的类似数字代表基本类似的部件的不同情况。附图通常示例，例如但不作为限制，本文中论述的各种实施方案。

[0019] 图 1 示意性示例根据各种实施方案制备促进的碳吸附剂的方法。

[0020] 图 2 示例根据各种实施方案导致汞氧化和捕获的化学反应的提出的机械模型。

[0021] 图 3A 和 3B 示意性示例根据各种实施方案制备促进的碳吸附剂和烟气(例如来自

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 985

燃烧）和/或来自气化系统的产物气体中的烟气除汞方法。

[0022] 图4示例根据各种实施方案的NanoG-CM测试的微粒试验燃烧器（particulate test combustor）（PTC）结果。

[0023] 图5示例根据各种实施方案的NanoG-CM测试的PTC结果。

[0024] 图6示例根据各种实施方案，在高硫烟气中用复合吸附剂捕获飞行中的汞的模型结果。

[0025] 发明详述

现在详细提到所公开的主题的某些权利要求，在附图中示例其实例。尽管将联系枚举的权利要求描述所公开的主题，但要理解的是，它们无意将所公开的主题限于这些权利要求。相反，所公开的主题意在涵盖可包括在如权利要求规定的本公开的主题的范围内的所有替代物、修改和等同物。

[0026] 在本说明书中提到"一个实施方案"、"一种实施方案""一个实施例实施方案"等是指所述实施方案可包括特定要素、结构或特征，但不一定每一实施方案都包括该特定要素、结构或特征。此外，此类术语不一定是指同一实施方案。此外，当联系一个实施方案描述特定要素、结构或特征时，其意味着联系其它实施方案应用此类要素、结构或特征在本领域技术人员的知识范围内，无论是否明确描述。

[0027] 以范围格式表示的值应以灵活方式解释以不仅包括作为该范围的界限明确列举的数值，还包括该范围内包含的所有单个数值或子范围，就像明确列举各数值和子范围那样。例如，"大约0.1%至大约5%"的浓度范围应被解释为不仅包括大约0.1重量%至大约5重量%的明确列举的浓度，还包括所述范围内的各浓度（例如1%、2%、3%和4%）和子范围（例如0.1%至0.5%，1.1%至2.2%，3.3%至4.4%）。

[0028] 在本文中，除非上下文清楚地另有规定，术语"一种"、"一个"或"该"用于包括一种（个）或多于一种（个）。除非另有说明，术语"或"用于表示非排他的"或"。此外，要理解的是，本文所用的并且没有另行定义的用词或术语仅用于说明而非限制。章节标题的任何使用意在有助于阅读本文而非解释为限制；与章节标题相关的信息可能出现在该特定章节内或外。此外，本文中提到的所有出版物、专利和专利文献全文并入本文作为参考，就像逐一并入作为参考一样。在本文和并入本文作为参考的那些文献之间的用法不一致的情况下，并入的参考文献中的用法应被视为补充本文的用法；对于不可调和的矛盾，以本文中的用法为准。

[0029] 在本文所述的制造方法中，步骤可以以任何次序进行而不背离本发明的原理，除非明确地列举时间或操作上的次序。

[0030] 此外，指定的步骤可以同时进行，除非明确的权利要求用语提到它们单独进行。例如，要求保护的实施X的步骤和要求保护的实施Y的步骤可以在单个操作内同时进行，所产生的方法落在要求保护的方法的字面范围内。

[0031] 定义

术语"大约"允许数值或范围的一定程度的可变性，例如在指定的数值或指定的范围界限的10%内、5%内或1%内。当给出一个范围或一连串数值的名单时，除非另有规定，也公开了该范围内的任何数值或给定的一连串数值之间的任何数值。

[0032] 本文所用的术语"烃"是指包括碳和氢原子的官能团或分子。该术语还是指通常

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 986

包括碳和氢原子但其中所有氢原子被其它官能团取代的官能团或分子。

[0033] 本文所用的术语“孔隙”是指固体物中的任何尺寸或形状的凹陷、狭缝或空穴。孔隙可以贯穿物体或部分穿过物体。一个孔隙可与其它孔隙相交。

[0034] 本文所用的术语“溶剂”是指可以溶解固体、液体或气体的液体。溶剂的非限制性实例是硅酮、有机化合物、水、醇、离子液体和超临界流体。

[0035] 本文所用的术语“空气”是指具有与通常在地平面取自大气的气体的天然组成大致相同的组成的气体混合物。在一些实例中，空气取自周围环境。空气的组成包括大约 78% 氮气、21% 氧气、1% 氩气和 0.04% 二氧化碳，以及少量的其它气体。

[0036] 本文所用的术语“室温”是指环境温度，其可以为例如大约 15℃至大约 28℃。

[0037] 本文所用的“基本”是指大多数或大部分，例如至少大约 50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.99% 或至少大约 99.999% 或更大。

[0038] 本文所用的“纳米复合材料”是指一种多相固体材料，其中一个相具有至少一个小于大约 1000 纳米的尺寸或其中小于大约 1000 纳米的重复距离将构成该材料的至少一些相隔开。在一些实施方案中，一个相具有至少一个大约 1 纳米 -1000 纳米的尺寸或大约 1-1000 纳米的的重复距离将构成该材料的至少一些相隔开；在另一些实施方案中，该范围的下限可以小于大约 1 纳米。

[0039] 本文所用的“相”是指一个空间区域，其中材料的所有物理性质基本均匀，如物理状态、结构和化学。例如，液态和气态可以是两个不同的相。例如，分布在基底上的碳材料可以是两个不同的相。例如，分布在多孔基底上的碳材料可以是两个不同的相。

[0040] 本文所用的“矿物”是指通过生物地球化学过程形成的天然存在的固体化学物质，其具有例如特有的化学组成、高度有序的原子结构和特定的物理性质。

[0041] 描述

本发明的各种实施方案提供用于从气体中分离材料的方法和材料。在一些实施方案中，该材料可以是污染物或不想要的成分。在另一些实施方案中，该材料可以是任何合适的材料。该气体包括该材料；例如，该材料可以溶解或悬浮在该气体中。该材料包括碳纳米复合吸附剂。该方法包括提供或获得碳纳米复合吸附剂。该方法包括使气体中的至少一部分所述材料与所述吸附剂接触以形成材料 - 吸附剂组合物。该方法还包括从该气体中分离颗粒物。颗粒物包括至少一部分所述材料 - 吸附剂组合物。该分离产生分离的气体——其中所述材料的量低于原材料气体。在本文中给出实施方案的许多具体实例，其中被分离的材料是汞，其中用卤化物或卤素处理（例如促进）碳纳米复合吸附剂，或其中用其它材料处理碳纳米复合吸附剂。但是，本领域普通技术人员会自这些实例类推并且会认识到实施方案包括使用任何合适的碳纳米复合材料从气体中分离任何合适的材料（例如任何合适的污染物，例如砷、硒等）。

[0042] 在各种实施方案中，从气体中分离的材料是污染物（例如不想要或不合意的成分）并且希望从气体中除去该材料以净化气体。污染物可包括汞。污染物可包括元素汞。污染物可包括氧化汞。在各种实施方案中，该方法可包括提供促进剂。可以使该促进剂与至少一部分吸附剂材料化学反应，以形成促进的吸附剂。与污染物接触的吸附剂可包括促进的吸附剂。在各种实施方案中，该促进剂可以是卤素或卤化物促进剂。

[0043] 降低含汞气体的汞含量

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 987

在各种实施方案中，本发明提供用于降低含汞气体的汞含量的方法和材料。该方法包括提供或获得碳纳米复合吸附剂。该方法可包括提供或获得卤素或卤化物促进剂。该方法可包括通过使至少一部分吸附剂材料与所述卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂。该方法包括使至少一部分促进的吸附剂与汞接触以形成汞－吸附剂组合物。在各种实施方案中，与汞接触的吸附剂也可包括未促进的吸附剂。该方法还包括从含汞气体中分离至少一部分汞－吸附剂组合物。该分离产生具有比原材料气体低的汞含量的净化气体。该含汞气体中的汞可以是汞的任何合适的形式，例如元素汞。汞可以悬浮或溶解在该气体中。在一些实施方案中，促进剂可以是 HBr 或 NH_4Br，在一些实例中，可通过溴化铵 NH_4Br 的降解或反应提供 HBr。在一些实施方案中，促进剂（例如 HBr）或促进剂前体（例如 NH_4Br）可以与碳纳米复合吸附剂分开或与碳纳米复合吸附剂一起以一定注射速率注入烟气中（例如可以在注射前施加到吸附剂中）。

[0044] 碳纳米复合吸附剂

本发明实施方案提供的方法使用碳纳米复合吸附剂从气体中除去材料，例如从含汞气体中除汞。纳米复合材料由两个或更多个相构成，以使这些相在纳米级尺寸（例如 1000 纳米或更小）下互相密切连接。当这些纳米复合材料高度多孔，尤其是微米多孔或纳米多孔时，两种纳米复合材料的密切连接可产生该高表面积以及相应高的催化活性。当催化活性的材料，如某些形式的碳分散在具有高表面积的本体（bulk）基底上时，情况尤其如此。碳纳米复合材料可包括涂布在无机载体上或插入无机载体中的石墨烯片的薄层。

[0045] 在一些实施方案中，该碳纳米复合吸附剂可以含有大约 50％或更少的碳，或大约 3 重量％至大约 50 重量％碳，或大约 5 重量％至大约 10 重量％碳。在一些实施方案中，该碳纳米复合吸附剂可以含有大约 1 重量％至大约 99.5 重量％的本体基底，或大约 50 重量％至大约 97 重量％的本体基底，或大约 90 重量％至大约 95 重量％的本体基底（例如硅藻土、蒙脱石粘土等）。

[0046] 本发明的纳米复合材料可以是任何合适的碳纳米复合材料。在一些实例中，该纳米复合材料可以是分布在适当多孔或适当高表面积的基底上的适当形式的碳。该纳米复合材料可以制造或可以由商业途径获得。在一些实施方案中，由商业途径获得该纳米复合材料，并可能需要进一步加工步骤以适当活化碳以便用于分离材料，如分离汞。适当活化该纳米复合材料的进一步加工步骤可包括用热处理（例如煅烧）、用碱处理、用卤化物或卤素处理（例如促进）或它们的组合。例如，在一些实施方案中，用卤化物或卤素处理纳米复合材料可促进纳米复合材料以在纳米复合材料中形成可将汞从元素汞转化成氧化汞（例如汞氧化物）的活性位点。在一些实施方案中，不促进该纳米复合材料。例如，在一些实施方案中，用酸或碱处理纳米复合材料可以使纳米复合材料准备好用卤化物或卤素促进，或可以使纳米复合材料获得合适的反应性。在另一些实施方案中，在使用卤化物或卤素促进之前或在使用吸附剂从气体中除去汞或其它材料之前不用酸或碱处理。

[0047] 该方法可包括使至少一部分纳米复合吸附剂与气体中的材料，如汞接触以形成组合物，如汞－吸附剂组合物。本发明不依赖于任何特定的作用机制；只要使用碳纳米复合吸附剂从气体中除去该材料，作为本发明的一个实施方案包含该方法。在一些实施方案中，汞以其元素形式被该吸附剂吸收；汞－吸附剂组合物可包括吸附剂和汞的元素形式。在一些实施方案中，汞被该吸附剂通过化学反应（如氧化）转化，以使来自该气体的汞转化成汞的

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 988

氧化物(例如 HgO);汞 - 吸附剂组合物可包括吸附剂和汞的转化形式,如氧化汞。在一些实施方案中,汞 - 吸附剂组合物可包括元素汞和转化汞,如氧化汞的组合。在一些实例中,元素汞的吸收或汞的转化可改变该吸附剂,以使吸附剂在形成该组合物后至少略微不同;例如在特定形式的汞原子转化成氧化汞后,造成转化的吸附剂的活性位置可能变得无反应性或反应性较低。

[0048] 在一些实例中,元素汞或转化的汞可保持吸收在吸附剂上直至在稍后的分离步骤中除去该汞 - 吸附剂组合物。例如,元素汞或转化的汞可以被吸收到,或反应并吸收到吸附剂组合物中或上,以使含汞气流中至少大约 1 重量%、3 重量%、5 重量%、10 重量%、20 重量%、30 重量%、40 重量%、50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量%、90 重量%、95 重量%、96 重量%、97 重量%、98 重量%、99 重量%、99.9 重量%、99.99 重量%或大约 99.999 重量%或更多的汞被吸收到,或反应并吸收到吸附剂组合物中或上。在一些实施方案中,在从气体中分离汞 - 吸附剂组合物之前,可以从该汞 - 吸附剂组合物中释放元素汞或转化的汞;例如,可以从该汞 - 吸附剂组合物中释放少于大约 1 重量%、3 重量%、5 重量%、10 重量%、20 重量%、30 重量%、40 重量%、50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量%、90 重量%、95 重量%或少于大约 99 重量%的汞。在一些实例中,大部分被吸收的元素汞或转化的汞可保持为汞 - 吸附剂组合物的一部分直至在稍后的分离步骤中除去该汞 - 吸附剂组合物。在一些实例中,从汞 - 吸附剂组合物中释放的转化汞可稍后通过分离步骤从该气体中除去。在一些实例中,已从汞 - 吸附剂组合物中释放的元素汞或转化的汞可以接触碳纳米复合吸附剂以形成稍后通过分离步骤除去的汞 - 吸附剂组合物。

[0049] 在各种实施方案中,该碳纳米复合吸附剂包括与含汞气体中的汞结合的结合位点。在一些实例中,该吸附剂材料包括与卤素或卤化物反应或用卤素或卤化物浸渍的碳以形成促进的吸附剂中的汞结合位点。在一些实例中,该吸附剂材料可包括至少部分通过用碱处理活化的碳,其中该碱活化碳可以与卤素、卤化氢和第 V 或 VI 族卤化物反应或被卤素、卤化氢和第 V 或 VI 族卤化物浸渍以形成促进的吸附剂中的汞结合位点。在一些实例中,该碳中的结合位点与含汞气体中的汞反应以形成汞 - 吸附剂组合物。在一些实例中,该碳的至少一部分结合位点与含汞气体中的氧化汞反应以形成汞 - 吸附剂组合物。

[0050] 在一些实施方案中,该碳纳米复合材料中的至少一部分碳是石墨烯形式的碳。石墨烯形式的碳在一些实施方案中可包括较高浓度的适合作为纳米复合材料的活性位点的位置。在一些实例中,石墨烯碳的某些部分可具有适合作为纳米复合材料的活性位点的位置的最高浓度;在一些实施方案中在边缘,在一些实施方案中在非边缘位置。适合作为活性位点的此类位置可通过如本文所述用卤化物或卤素处理活化。在各种实施方案中,该碳纳米复合材料中的碳可具有至少大约 1 重量%、2 重量%、3 重量%、4 重量%、5 重量%、10 重量%、20 重量%、30 重量%、40 重量%、50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量%、90 重量%、95 重量%、96 重量%、97 重量%、98 重量%、99 重量%、99.9 重量%、99.99 重量%或大于大约 99.999 重量%的石墨烯形式的碳。

[0051] 在一些实施方案中,该碳纳米复合吸附剂具有大于 40 微米或大于 60 微米的平均粒径或大于要处理的烟气流中的飞灰或夹带灰分的粒度分布,以使碳纳米复合吸附剂和灰分可以在分离步骤中通过物理手段分离。

[0052] 在一个实例中,该纳米复合材料可以是当该多孔结构中所含的卤化物盐在注入加

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 989

热管道的过程中分解时被促进的(针对气相 Hg^0 氧化)碳纳米复合材料。在一些实例中,该卤化物盐可以是溴化铵。在一些实例中,该碳纳米复合材料可包括石墨烯。在一些实例中,该纳米复合材料的非碳部分包括高表面积的多孔无机基质。

[0053] 形成碳纳米复合吸附剂的方法

该碳纳米复合吸附剂可以获得、可以合成或它们的任何组合。例如,获得的碳纳米复合材料在适用于本发明的方法的实施方案之前可能需要进一步处理。各种实施方案提供形成碳纳米复合吸附剂的方法、由此形成的碳纳米复合吸附剂或碳纳米复合吸附剂与含汞气体的组合。例如,制造碳纳米复合吸附剂的方法可包括提供或获得碳前体,其中该碳前体提供碳纳米复合吸附剂中的碳。该方法可包括提供或获得基底材料,其中该基底材料提供碳纳米复合吸附剂中的本体基底。该方法可包括使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料。该方法可包括加热该纳米复合原材料。纳米复合原材料的加热提供了纳米复合吸附剂。在使用前,可任选对该纳米复合吸附剂施以加工步骤,如用碱处理,如用卤素或卤化物处理,这能在碳纳米复合材料上形成可与元素汞反应以将汞例如转化成氧化汞(例如汞氧化物)的活性位点。

[0054] 在一些实例中,使用基底,如粘土(例如提供开放和多孔的下部结构的基底),可以使碳水化合物(例如碳前体)与该基底接触。可以加热所得混合物,这产生具有低碳密度的碳层,其覆盖该基底材料的开放多孔结构。在一些实施方案中,在加热该混合物时,基底可以溶胀。可以通过由加热步骤造成的碳前体的化学反应,包括分解反应,包括例如热解、脱水或脱羧反应制造碳层。在一些实施方案中,制成的碳层包括石墨烯形式的碳,例如作为石墨烯带。石墨烯形式的碳,尤其在其边缘,在一些实施方案中可包括较高浓度的适合作为纳米复合材料的活性位点的位置。该碳涂布在高度多孔基质中无规堆叠的粘土粒子的表面。在实例中,可以将卤化物或卤素引入吸附剂,促进碳并增强吸附剂对汞的反应性。卤化物或卤素可以以各种形式引入。

[0055] 在一些实施方案中,可以"在飞行中"产生促进的吸附剂。这可以通过例如使卤素的任何组合的蒸气在飞行中与碳纳米复合吸附剂接触实现。可以通过在输运空气流或含汞的污染气流(要从中除汞)中使卤素的任何组合的蒸气与碳纳米复合吸附剂接触实现碳纳米复合吸附剂在飞行中的促进。可以将粒子分散在输运空气(或其它气体)流中,其将该卤素-/卤化物促进的碳吸附剂粒子送往烟道或其它污染气流,然后从中除汞。在一些实施方案中,可以将粒子直接分散在烟气流中。

[0056] 在飞行中促进的简单性和所带来的成本节省是有利的。可以消除处理设施的资本设备成本、运行成本和运输成本。在飞行中的制备可以利用现有硬件和运行程序并有助于确保促进的吸附剂始终新鲜并因此更有反应性。在飞行中的制备能够快速现场调节吸附剂的促进程度以确保反应性足以匹配烟气变化的要求(如改变燃料或降低负荷时可能需要的那样),因此进一步优化汞捕获的经济性和效率。

[0057] 碳前体

制造碳纳米复合吸附剂的方法可包括提供或获得碳前体,其中该碳前体提供碳纳米复合吸附剂中的碳。可以通过由加热步骤造成的碳前体的化学反应,包括分解反应,包括例如热解、脱水或脱羧反应制造该纳米复合材料中的碳层。

[0058] 碳前体可包括任何合适的碳前体,以使加热步骤将碳前体和基底转化成合适的碳

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 990

纳米复合吸附剂。例如，碳前体可以是任何糖源，如碳水化合物(糖类)，包括例如红糖、麦芽糖、焦糖、蔗糖、玉米糖浆、糖蜜、糖或糖加工废品，如甜菜糖废品、蔗糖废品等。碳前体可以是任何合适的淀粉或淀粉源。

[0059] 在一些实例中，碳前体可以以碳纳米复合吸附剂的原材料的大约 1 重量％至大约 99 重量％，大约 20 重量％至大约 80 重量％，或大约 40 重量％至大约 60 重量％存在。在一些实例中，碳前体可以以碳纳米复合吸附剂的原材料的大约 50％或更少碳、或大约 3 重量％至大约 50 重量％碳、或大约 5 重量％至大约 10 重量％碳存在。这一段中的重量％是指基于碳前体和基底材料的总重量的重量百分比。

[0060] 基底材料

制造碳纳米复合吸附剂的方法可包括提供或获得基底材料，其中该基底材料提供碳纳米复合吸附剂中的本体基底。

[0061] 该基底材料可包括任何合适的基底材料，以使加热步骤将碳前体和基底材料转化成合适的碳纳米复合吸附剂。该基底可包括任何合适的多孔材料。例如，该基底材料可以是硅藻土、沸石、多孔矿物(例如粘土)，包括例如蒙脱石(例如蒙脱土、膨润土、绿脱石、皂石)、高岭土、伊利石、绿泥石、海泡石或绿坡缕石。在一些实例中，该基底可包括聚合物、非金属、金属、类金属、陶瓷或混合物和其混物，以及它们的复合材料和合金。该材料可以是合成的或天然存在的或天然衍生的材料。合成聚合物的实例包括任何常见的热塑性材料和热固性材料。金属的实例包括铝、钛、铜、钢和不锈钢。陶瓷的实例包括任何形式的氧化铝、氧化锆、二氧化钛和二氧化硅。天然存在或天然衍生的材料的实例包括木材、木复合材料、纸、乙酸纤维素和地质地层，如花岗岩或石灰石。非金属的实例包括各种形式的碳，如石墨或碳。类金属的实例包括硅或锗。多孔材料可以是建筑材料，如混凝土或沥青。

[0062] 在一些实例中，基底材料可以以碳纳米复合吸附剂的原材料的大约 1 重量％至大约 99 重量％，大约 20 重量％至大约 80 重量％，或大约 40 重量％至大约 60 重量％存在。这一段中的重量％是指基于碳前体和基底材料的总重量的重量百分比。

[0063] 接触和加热

制造碳纳米复合吸附剂的方法可包括使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料。该方法可包括加热(例如提供能量给)纳米复合原材料。加热(或以其它手段提供能量给)纳米复合原材料提供了纳米复合吸附剂。

[0064] 该接触可以以任何合适的方式进行。该接触将碳前体和基底材料混合，以便在加热该凝聚体(conglomeration)时(或施以任何其它合适的能量源)时，形成碳纳米复合吸附剂。可以进行该接触以使碳水化合物大致均匀分布在基底上。在一些实例中，可以添加水或另一溶剂以助于碳前体分布在基底上。在碳前体和基底的混合物中包括水的实例中，该凝聚体可以在加热之前干燥。干燥可以以任何传统方式进行(例如对流、传导、微波等)，包括在溶剂的沸点附近或以上(在水的情况下为例如 50℃ -120℃或更高)、在大气压下、在压力下或在真空下加热。

[0065] 然后可以加热碳前体和基底的接触组合物以形成碳纳米复合吸附剂。该加热足以造成将碳前体转化成碳纳米复合材料中存在的碳形式的化学反应(例如分解反应)，包括例如热解、脱水或脱羧反应。该加热可以在任何合适的温度下进行以充分形成碳纳米复合材料，例如大约 50℃、100℃、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃、

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 991

1100℃或大约 1200℃。该加热可以进行任何合适的时间以充分形成碳纳米复合材料，例如超过大约 1 分钟、2 分钟、5 分钟、10 分钟、30 分钟、1 小时、1.5 小时、2 小时、3 小时、4 小时、5 小时、10 小时或超过大约 24 小时。该加热可以在任何合适的装置中进行，例如能使加热的空气在被加热的混合物周围流动的装置或炉。可以根据装置和纳米复合材料加速或延长该加热。

[0066] 卤素或卤化物促进剂

"卤素"被定义为周期表第 VIIA 族中包括的元素成员(第 VIIA 族 [CAS] 相当于第 VIIB 族 [IUPAC])。卤素的分子元素形式，包括 F_2、Cl_2、Br_2和 I_2相对不与热烟气中的元素汞反应。任何卤素离子、气体或化合物可以是促进剂。

[0067] 降低含汞气体的汞含量的方法的实施方案包括提供或获得卤素或卤化物促进剂。该方法包括促进至少一部分吸附剂材料。吸附剂材料的促进包括使一部分吸附剂材料与卤素或卤化物促进剂化学反应或用卤素或卤化物促进剂浸渍一部分吸附剂材料。该卤素或卤化物促进剂可衍生自另一化合物(例如促进剂前体)的反应或降解。吸附剂材料的促进产生促进的吸附剂。吸附剂材料的促进可以在注入气流中之前、在注入气流中的过程中、在注入气流中后进行，或它们的组合，其中该气流可以是含汞气流、输运气流或其组合。在一些实例中，可以在促进剂和吸附剂反应之前将促进剂添加到吸附剂中，以使该促进剂添加至的气流的热造成吸附剂的促进。例如，该促进剂可以作为气体、作为溶解在液体中的气体或作为固体，如盐，或溶解在液体(例如水)中的其它物质(例如酸)添加。在促进剂在液体，如水中加入的实例中，可以使水干燥，这可以使促进剂附着到纳米复合吸附剂上、浸渍纳米复合吸附剂或与纳米复合吸附剂反应，或它们的组合。在一些实例中，预添加的促进剂可以是铵盐，如氯化铵、溴化铵或碘化铵，包括例如单 -、二 -、三 - 或四烷基卤化铵，或 NH_4^+ 卤化物盐。在一些实例中，可以在接近促进时或在促进时将促进剂添加到吸附剂中；例如，促进剂可以与吸附剂一起添加到气流中或其在加热的气流，如含汞气流或进料气流内接触吸附剂。在一些实例中，该促进剂可以是 NH_4Br。

[0068] 在一些实施方案中，该促进剂可以是 HBr，在一些实例中，可通过促进剂前体，如溴化铵、溴化钠或溴化钙的降解或反应提供 HBr。该促进剂可以是 HCl，在一些实例中，可通过促进剂前体，如氯化铵、氯化钠或氯化钙的降解或反应提供 HCl。该促进剂可以是 HF，在一些实例中，可通过促进剂前体，如氟化铵、氟化钠或氟化钙的降解或反应提供 HF。在一些实例中，促进剂(例如 HBr 或 HCl)或促进剂前体(例如 NH_4Br、NaBr、$CaBr_2$、NH_4Cl、NaCl、$CaCl_2$)可以与碳纳米复合吸附剂分开或与碳纳米复合吸附剂一起注射到烟气中(例如可以在注射前施加到吸附剂中，在相同位置同时注射，或在不同位置同时注射)。

[0069] 无意将实施方案局限于任何特定的作用机制，在各种实施方案中，将卤素或来自卤化氢酸的质子添加到碳边缘结构上的碱性卡宾位点上形成了碳正离子，其从中性汞原子接收电子，以形成结合到吸附剂表面上的氧化汞物类。该反应性位点也可以在碳上的活性位点生成反应性卤素基团或碳基团。由此该碳纳米复合吸附剂提供可氧化汞并促进其捕获在碳纳米复合吸附剂上的高反应性含卤素试剂。在一些实施方案中，含有溴或由溴或溴试剂促进的吸附剂预计比由氯或氯试剂促进的相应吸附剂更具反应性并且比由碘或碘试剂促进的吸附剂便宜。

[0070] 卤素和酸性物类与促进的碳纳米复合吸附剂上的结合位点的反应可产生用于氧

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 992

化汞的活性位点。其它金属离子，如硼、锡、砷、镓、Sb、Pb、Bi、Cd、Ag、Cu、Zn、Se 或其它污染物也可以与该碳上的氧化位点反应。

[0071] 在一些实施方案中，添加到碳纳米复合吸附剂中并与其反应的卤素或卤化物促进剂可包括，例如但不限于，蒸气或气态形式的分子卤素、在有机溶剂中的分子卤素、蒸气、液体或溶液形式（例如在水或非水溶剂，如醇或其它有机溶剂中）的第 V 族或第 VI 族卤化物，分别例如 PBr_3 或 SCl_2。

[0072] 还提供有机溶剂包括氯化烃，如二氯甲烷，烃溶剂，包括例如，石油醚、轻石油（ligroin）、戊烷、己烷、甲苯和苯，二硫化碳、废溶剂、醚、再循环溶剂、超临界溶剂，如超临界 CO_2，水（尽管在第 V 族或第 VI 族卤化物的情况中不行）和如本领域技术人员显而易见的其它溶剂的实施方案。

[0073] 在一些实施方案中，该方法可包括将附加的卤素或卤化物促进剂添加到所述促进的吸附剂中。该附加的卤素或卤化物可以是本文中被描述为适合作为第一卤素或卤化物的任何卤素或卤化物。例如，该附加的卤素或卤化物促进剂可包括 HI、HBr、HCl、与卤素结合的第 V 族元素或与卤素结合的第 VI 族元素。

[0074] 在各种实施方案中，促进至少一部分吸附剂材料的步骤可以至少部分在含汞气体与该吸附剂接触之前进行。在一些实例中，促进至少一部分吸附剂的步骤可以至少部分在含汞气体与该吸附剂接触的过程中进行。在一些实例中，可以将碳纳米复合吸附剂以一定注射速率注射到气流中，其中将至少一种促进剂以一定注射速率单独注射到气流中，由此飞行中的反应产生促进的吸附剂。在一些实例中，该促进剂可以在气相中或作为蒸气反应。在一些实例中，每 100 克碳纳米复合吸附剂材料加入大约 0.01 克至大约 200 克，或大约 0.1 克至大约 100 克，或大约 1 克至大约 30 克促进剂。在一些实例中，吸附剂和促进剂注入的气流之一或两者可以是输运气体、烟气流（例如含汞气体）或其组合。在一些实例中，注入气体中的促进剂注射速率和吸附剂注射速率至少部分由净化气体的监测汞含量确定。

[0075] 吸附剂和含汞气体中的汞接触

在降低含汞气体的汞含量的方法的实施方案中，该方法可包括使至少一部分促进的吸附剂与含汞气体中的汞接触。促进的吸附剂与含汞气体中的汞的接触包括使促进的吸附剂与含汞气体接触。促进的吸附剂与汞的接触形成汞－吸附剂组合物。该接触可以在任何合适的位置进行。例如，该接触可以在气体中进行。在另一实施方案中，该接触可以在水性液中进行。在另一实例中，该接触可以在气体中进行，随后也可以在水相，如洗涤器中进行接触。

[0076] 在各种实施方案中，可以使用汞排放的测量结果作为反馈以助于控制吸附剂注射速率。由此可以实现对吸附剂和任选组分水平的更严密控制，这有助于确保以最低限度的促进剂和吸附剂要求满足除汞要求，由此使相关的成本最小化。在一个实施方案中，在注射位置下游，例如在烟囱的废气中连续测量汞排放。在各种实施方案中，至少一部分促进的吸附剂与含汞气体中的汞的接触可以在颗粒物控制装置之间进行。

[0077] 从含汞气体中分离至少一部分汞－吸附剂组合物

在降低含汞气体的汞含量的方法的实施方案中，该方法包括从气体中分离至少一部分汞－吸附剂组合物。该分离产生具有比原材料含汞气体低的汞含量的净化气体。在一些实施方案中，从含汞气体中分离至少一部分汞－吸附剂组合物包括从该气体中分离颗粒物，

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 993

其中所述颗粒物包含至少一部分汞－吸附剂组合物。

[0078] 在一些实例中，从含汞气体中分离颗粒物的步骤包括在颗粒物分离器中从该气体中分离颗粒物。该颗粒物分离器可以是任何合适的分离器。该颗粒物分离器可包括一个或多个旋风分离器、静电除尘器、织物分离器、洗涤器或如本领域中已知的其它颗粒物脱除装置。在一些实施方案中，可以使用静电除尘器，接着洗涤器。在另一些实施方案中，可以使用静电除尘器，无洗涤器，或可以使用另一颗粒物分离器。可充当颗粒物分离器的一些装置还可具有其它功能，例如洗涤器还可如下文进一步描述从气流中除去 SO_2 或 SO_3。在包括汞与吸附剂在水相中，例如在洗涤器中接触的实施方案中，通过汞与吸附剂在水相中的反应或相互作用而在水相内发生的该气体的除汞可被视为从该气体中分离汞－吸附剂组合物。

[0079] 在一些实例中，通过从含汞气体中分离颗粒物，可以从含汞气流中除去至少大约 20 重量%、30 重量%、40 重量%、50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量%、90 重量%、95 重量%、96 重量%、97 重量%、98 重量%、99 重量%、99.9 重量%、99.99 重量%或大约 99.999 重量%或更多的汞。如本文中论述，汞可以以元素汞形式、转化的汞，如氧化汞（例如汞氧化物）形式除去。

[0080] 洗涤器

在降低含污染物的气体的污染物含量的方法的各种实施方案中，可以使用水洗涤器。水洗涤器能使水性液体或水性浆料接触气流。洗涤器可以将水性材料喷洒、喷雾或以其它方式分布在气流流过其中的空间内，以提高在洗涤器中接触该气体的液体的表面积。该水溶液可落到洗涤器底部，在此其可再循环回顶部，或取出以再生、净化或更换。该水洗涤器可以是任何合适的水洗涤器。在一些实例中，该水洗涤器可以从气流中除去一种或多种污染物。

[0081] 洗涤器可以从气流中除去颗粒物。例如，当包含颗粒物的气流经过洗涤器时，接触到微滴或其它形式的水溶液的颗粒物会粘在或浸渍在该水溶液中。随着水溶液落到洗涤器的底部，粒子随其落下。该水溶液可以带着其中的至少一些粒子再循环回洗涤器顶部。该水溶液可具有任何合适的稠度，如自由流动的透明液体、具有悬浮固体的液体或任何合适粘度的浆料。连续或分批地，可以净化或更换洗涤器中的水溶液，以除去例如粒子、污染物或污染物副产物。在一个实例中，可以如 US 2007/0167309 中所述分离和再生水溶液中的吸附剂。

[0082] 在各种实施方案中，该方法可包括从含污染物的气体中除去至少一些 SO_2 或 SO_3（例如降低 SO_2 或 SO_3 的浓度）。可以以任何合适的方式进行脱除。在一些实例中，水洗涤器可以例如通过洗涤器中的水中存在的化学化合物与 SO_2 或 SO_3 的反应从气流中除去 SO_2 或 SO_3。洗涤器中的水中包括的可与 SO_2 或 SO_3 反应的化学化合物的一些实例包括在水中形成碱性溶液的盐，例如具有任何合适的抗衡离子，例如铵（NH_4^+）、钠（Na^+）、钾（K^+）、镁（Mg^{+2}）或钙（Ca^{+2}）的碳酸盐（CO_3^{-2}）、碳酸氢盐（HCO_3^-）或氨基甲酸盐（$OCONH_2^-$）。例如，该碱性盐可以是碳酸铵（$(NH_4)_2CO_3$）、碳酸氢铵（$(NH_4)HCO_3$）或氨基甲酸铵（$(NH_4)OCONH_2$）。

[0083] 在各种实施方案中，促进剂或促进剂前体可以在洗涤器的水溶液中。在一些实施方案中，可以将促进剂（例如 HBr）直接添加到水洗涤器中的水中。在一些实例中，可以将促进剂前体（例如 NH_4Br）直接添加到水洗涤器中的水中，其可以在此分解形成促进剂（例如 HBr）。可以将促进剂前体注射到热气体（例如热载气或烟气流）中，其可以在此转化成促进

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 994

剂，随后该气流可进入洗涤器，在此该前体吸收或溶解在洗涤器中的水中。该促进剂或促进剂前体可以以任何合适的方式进入洗涤器的任何合适的部分，例如其可以在进入洗涤器之前进入烟气流，其可以单独注射到洗涤器的气相中，或其可以注射到洗涤器的水相中。

[0084] 在一些实施方案中，洗涤器中的水溶液可包括活性炭纳米复合吸附剂。在这样的实施方案中，该洗涤器可通过使该活化的吸附剂在水相中与来自气流的一种或多种污染物反应或吸收来自气流的一种或多种污染物而从气流中除去一种或多种污染物，如汞。该纳米复合材料可以以任何合适的方式在任何合适的位置进入洗涤器，例如其可以在进入洗涤器之前进入烟气流，其可以单独注射到洗涤器的气相中，或其可以注射到洗涤器的水相中。任选地，包括活性炭纳米复合吸附剂的水溶液可包括可与该气流中的污染物反应的其它化学品，以使该洗涤器可除去多于一种类型的污染物。例如，除活性炭纳米复合吸附剂外，水洗涤器溶液还可包括可与 SO_2 反应的碱性盐。

[0085] 在一些实例中，碳纳米复合材料可以在该洗涤器中活化，如在洗涤器的水中包括促进剂的实施方案中。可以将碳纳米复合材料直接添加到洗涤器中(例如添加到气相或液相中)，或在洗涤器之前添加到流入洗涤器的气流中。可以在颗粒物控制装置(例如 ESP)和洗涤器之间的任何合适的点加入碳纳米复合材料。在一些实例中，可以将碳纳米复合材料和促进剂或促进剂前体都注射到热气流(例如热载气或烟气流)中，在此在进入洗涤器之前可以形成促进的碳纳米复合吸附剂。在一些实施方案中，可以用促进剂或促进剂前体涂布碳纳米复合材料并将涂布的碳纳米复合材料注射到热气体(例如热载气或烟气流)中，其可在此转化成促进剂，随后吸收在洗涤器中的水中。

[0086] 在包括 ESP 和洗涤器的实施方案中，碳纳米复合材料可任选在 ESP 之前以及在湿洗涤器中用于污染物脱除。在这种实施方案中，ESP 可除去纳米复合材料－污染物。或者，该碳纳米复合材料可用在洗涤器中并且不在 ESP 之前使用。或者，该碳纳米复合材料可以仅在 ESP 之前使用并且不用在洗涤器中或不主要用在 ESP 中。

[0087] 碱性组分

在一些实例中，从含汞气流中除汞的方法可包括将碱性 (alkaline) (例如碱性 (basic)) 组分注射到含汞气体中。在一些实例中，该碱性组分包括碱金属或碱土金属元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐。

[0088] 在各种实例中，与碳纳米复合吸附剂分开或一起添加碱性组分可改进汞捕获，在一些实例中超过促进的和未促进的碳纳米复合吸附剂。各种因素会影响碱性组分的添加效力，例如烟气污染物、烟气成分(例如 SO_3、NO_x、HCl 等)、运行温度、汞形式和汞浓度。在一些实例中，可以调节碱性组分／活性炭比率以针对给定的现场条件组进行优化。

[0089] 稳定剂

在一些实例中，可以将稳定剂添加到促进的吸附剂中。该稳定剂可以是汞稳定剂。在一些实施方案中，提供了将汞稳定剂添加到促进的碳吸附剂中以制造双功能吸附剂的方法。此类稳定剂可以在卤素／卤化物的添加和反应之前或之后依序加入。在一些实施方案中，卤素／卤化物包括 Br 或 HBr，且汞－稳定剂可包括 S、Se、H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2、P_2S_5及其组合。

[0090] 吸附剂的再生

在用于从含汞气流中分离汞的方法或材料的任何实施方案中，可以再生该碳吸附剂；

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 995

可以除去来自烟气的使吸附剂中毒的污染物；并可以将吸附剂再促进以恢复汞吸附活性。再生的吸附剂然后再用于该方法。在共同待审的共有 PCT 专利申请 No. PCT/US04/12828（名为“PROCESS FOR REGENERATING A SPENT SORBENT”，其全文并入本文作为参考）中描述了吸附剂再生技术的详细实例。

[0091] 示例性方法

在各种实施方案中，除来自燃烧系统的烟气外，本文中论述的碳纳米复合吸附剂、除汞方法和任选添加剂还可用于来自气化系统、合成气发生器的产物或排出气体和其它含汞气流的汞控制。因此，应该理解的是，本说明书通篇所用的术语燃烧系统和烟气如本领域技术人员理解的那样同样适用于气化系统和合成气或燃料气。

[0092] 现在参照图 1，显示了示例根据各种实施方案制备促进的碳吸附剂的方法的方框流程图。方框 10 示例提供碳纳米复合吸附剂，在方框 20 处示例添加卤素或卤化物促进剂，其与碳反应以产生促进的碳纳米复合吸附剂。在卤素或卤化物在例如溶剂中加入的实施方案中，可以如方框 20A 所示除去溶剂。方框 30 指示添加在方框 30 中示例的任选次要组分，其与方框 20 或 20A 的产物反应以产生促进的碳纳米复合吸附剂。在卤素或卤化物促进剂和 / 或次要组分在例如溶剂中加入的实施方案中，可以如方框 30A 所示除去溶剂。

[0093] 在图 1 中，步骤 50 之前的步骤在用促进的吸附剂处理烟气流之前产生促进的吸附剂。一种或多种促进剂的添加和与促进剂的反应或相互作用（这导致该吸附剂的促进）可以在任何合适的位置进行。在一些实例中，可以在热气流中，如在烟气流中，或如在热载气流中促进该吸附剂。在一些实施方案中，可以在将吸附剂注射到热气流中之前将促进剂添加到吸附剂中。在一些实施方案中，可以将促进剂与吸附剂一起添加到热气流中，在本文中称作吸附剂的“飞行中”促进。因此，在一些实施方案中，在步骤 50 之前，促进剂和吸附剂可以一起或分开注射到烟气流或另一热气流中。

[0094] 再参照图 1，路径 10-40 包括如方框 10 所示提供碳纳米复合吸附剂和如方框 40 所示将卤素或卤化物促进剂和次要组分一起添加到吸附剂中，它们与吸附剂反应以产生促进的碳纳米复合吸附剂。在一种或多种组分在溶剂中加入的实施方案中，可以如方框 40A 所示提供溶剂脱除步骤。

[0095] 再参照图 1，也示例了如方框 50 所示用如本文所述制备的促进的碳纳米复合吸附剂处理烟气流的实施方案。

[0096] 现在参照图 2，示例了由科学证据展开的解释促进化合物的性质的理论，其无意将本发明的实施方案限于任何具体操作理论。本发明的方法包括使用碳纳米复合材料以任何合适的方式从气体中除汞。

[0097] 例如，如图 2 中所示，溴化氢可以与碳纳米复合吸附剂的不饱和结构反应。可以由例如溴化铵提供溴化氢。仅举例而言，碳纳米复合吸附剂上的碳的反应性部分可以是该碳的石墨烯片结构的边缘上的卡宾物类。分子溴或其它溴化合物可反应形成类似结构——其具有可有效用于氧化汞（其随后被该吸附剂捕获）的正碳。

[0098] 含碳的溴化物化合物的形成提高了碳纳米复合材料对汞和其它污染物的反应性。另外，所得溴化物化合物独特地适合促进汞的氧化。该氧化的效率可来自该卤化物对氧化过程中汞上的正电荷开发的促进效应，这在化学领域中已知为特定的催化效应。因此，随着汞电子被吸引到正碳上，卤素阴离子电子可以从另一侧推入，以稳定汞上的正电荷开发和

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 996

降低该氧化过程的能量要求。由于该离子的外 4p 轨道中的高度可极化电子，溴化物尤其具有反应性。因此，将 HBr 或 Br_2 添加到碳纳米复合材料中可形成类似的溴化碳，其中正碳可借助溴离子氧化汞。

[0099] 图 3A 显示汞控制系统 100 的示意性流程图，其包括根据本发明的实施方案制备促进的碳吸附剂和烟气除汞。提供了碳纳米复合吸附剂储器 110、任选的卤素 / 卤化物促进剂储器 120、任选的次要组分储器 130 和任选的碱组分储器 180，它们各自分别具有相应的流量控制装置 201、202、203 和 207/208/209。具有相应的流量控制器 201、202 和 203 的储器 110、120 和 130 可以与传输线路 113 和 115 一起独立地使用，一起使用或完全不使用。例如，具有控制器 201 的储器 110 可以与传输线路 113 一起使用以独立地和单独地在注射点 114 注入材料，同时，具有相应的流量控制器 202 和 / 或 203 的任选储器 120 和 / 或 130 可以与传输线路 115 一起使用以独立地和单独地在注射点 116 注入材料。与任选的碱组分储器 180 一起，任选的流量控制装置 207、208 和 209 可以独立使用，一起使用或完全不使用。

[0100] 储器 110、120、130 和 180 通过它们各自的流量控制装置并经由相应的管路连向传输线路 113 和 115。任选的碱组分储器 180 也可以通过各自的流量控制装置并经由相应的管路连向传输线路 118。由气体源 169 向传输线路 113 提供空气、氮气或其它输运气体源以携带从储器 110、120、130 和 180 排出的材料并将此类材料经注射点 114 注射到污染的烟气流 15 中。由气体源 170 向传输线路 115 提供空气、氮气或其它输运气体源以携带从储器 110、120、130 和 180 排出的材料并将此类材料经注射点 116 注射到污染的烟气流 15 中。由气体源 171 向传输线路 118 提供空气、氮气或其它输运气体源以携带从储器 180 排出的材料并将此类材料经注射点 119 注射到烟气流 15 中。气体源 169、170 和 171 可以视需要相同或不同。或者，可以通过气体源 170 向传输线路 113、115 和 118 提供输运气体（没有显示从源 170 连向传输线路 113 和 / 或 118）。尽管气体源 169、170 和 171 在图 3A 中显示为压缩机或鼓风机，如本领域普通技术人员会认识到的本领域中已知的任何传输能量源是可接受的。例如，在 120 作为液体添加的情况下，169 可以是泵。

[0101] 为清楚起见，在图 3A 中显示了单注射点 114、116 和 119，尽管本领域普通技术人员会理解，多注射点也在本发明的范围内。将光学密度测量装置 204 连向传输线路 113 或 115（或 118，未显示）以提供随时间变化的代表传输线路 113、115 或 118 内的光学密度的信号。

[0102] 在注射点 116 和 119 下游提供颗粒物分离器 140。例如但非限制地，颗粒物分离器 140 可包括一个或多个织物过滤器、一个或多个静电除尘器（下文称作“ESP”）或如本领域中已知的其它颗粒物脱除装置。应该进一步指出，可相继或并列存在多于一个颗粒物分离器 140，当并列存在、相继存在或存在它们的组合时，注射点 116 和 119 可以在 140 上游和 / 或下游的位置。颗粒物分离器 140 可至少产生主要气态（“净化”）流 42 和包括分离的固体材料的流 141。吸附剂 / 灰分分离器 150 可以将流 141 分离成主要灰分流 152 和主要吸附剂流 151。或者，未显示地，流 141 可作为废物流弃置或直接送往任选的吸附剂再生器 160。然后可将流 151 送往任选的吸附剂再生器 160，这产生再生吸附剂流 161 和废物流 162。

[0103] 在任选的 ESP 140 后提供任选的水洗涤器 190。水洗涤器 190 可以与 ESP 140 一起或不与 ESP 140 一起提供。洗涤器 190 可以从气流中除去颗粒物，可以通过与碱性水性液体的化学反应从气流中除去污染物，如 SO_2，可以通过与洗涤器中的活性炭纳米复合吸附剂反应或被其吸收从气流中除去污染物，如汞，或它们的任何合适的组合。除了或代替在单

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 997

元 140 之前注入和促进碳纳米复合吸附剂，可以向水洗涤器 190 提供促进剂 120 或促进剂前体。可以将该促进剂或促进剂前体注射到气流 42 中，或可以直接提供到洗涤器中（没有显示 120/130 和 190 之间的传输线路）。促进剂或促进剂前体可以作为用促进剂或促进剂前体涂布或与促进剂或促进剂前体结合的碳纳米复合吸附剂在洗涤器 190 之前提供或提供到洗涤器 190 中。涂布或结合的吸附剂 / 前体的促进可以在洗涤器 190 中，在该洗涤器前的气流 42 中或在向 42 或 190 输送活化的纳米复合材料的加热载气线路（未显示）中进行。除了或代替在单元 140 之前注入和促进碳纳米复合吸附剂，可以向水洗涤器 190 提供碳纳米复合材料。可以将该碳纳米复合材料注射到气流 42 中，或可以直接提供到洗涤器中（没有显示 110 和 190 之间的传输线路）。洗涤器中的水溶液可以在分批或连续法中再生或更换，以除去吸收的颗粒物、吸收的污染物或吸收的污染物副产物。

[0104] 在废气流 35 中提供对汞的任选连续排放监测器（下文称作“CEM”）205 以提供随时间变化的代表废气流 35 中的汞浓度的电信号。任选的汞 CEM 205 和流量控制器 201、202、203、207、208 和 209 经由任选线路 227（或无线）电连接到任选的数字计算机（或控制器）206 上，其接收和加工信号并可以控制促进的碳吸附剂的制备和注射到污染的烟气流 15 中。

[0105] 在示例性运行中，可以将碳纳米复合吸附剂和 / 或任选的促进剂和 / 或任选的碱组分注射到污染的烟气流 15 中。在注入的材料与污染的烟气流 15 接触后，注入的材料降低汞浓度，以将污染的烟气转化成汞减少的烟气流 25。分别地，可以通过分离器 140 从汞减少的烟气流 25 中除去注入的材料，弃置或通过任选分离器 150 进一步分离，和弃置或通过任选再生器 160 再生。或者或另外，洗涤器 190 可以借助促进的碳纳米复合材料除去 SO_3、污染物，如汞，除去颗粒物，或它们的任何组合。然后通过任选的 CEM 205 监测汞减少的“净化”烟气流 42 和 / 或 35 的汞含量，这向任选的计算机 / 控制器 206 提供相应的信号。来自 206 的逻辑和优化信号随后可根据本领域中公知的控制算法调节流量控制器 201、202、203、207、208、209 以使废气流 35 中的汞浓度保持在所需界限内。也可以手工或通过另一些自动化手段根据本领域中公知的控制算法调节流量控制器 201、202、203、207、208、209 以使废气流 35 中的汞浓度保持在所需界限内。

[0106] 再参照图 3A，示例了用于制备和注射碳纳米复合吸附剂、促进的碳吸附剂、卤素和卤化物促进剂和 / 或碱组分的几个实施方案。流 111 用于从储器 110 引入碳纳米复合吸附剂，其手动或在计算机 206 的指导下通过流量控制器 201 计量加入。卤素 / 卤化物可以根据几个提供的方法的任一种与碳纳米复合吸附剂结合和反应。卤素 / 卤化物（120 和 / 或 130）可经由传输线路 121（和 / 或 131）直接并入传输线路 115（或 113）中，在其内在注射点 116（或 114）之前与碳纳米复合吸附剂（例如在储器 110）接触和反应。这一选项是在本文中被称作根据本发明的促进的碳吸附剂的“飞行中”制备的一种形式。此外，卤素 / 卤化物（120 和 / 或 130）可通过传输线路 121（和 / 或 131）经由烟气流 15 并入传输线路 115 和注射点 116，其在传输线路 113 中传输并在注射点 114 注入碳纳米复合材料后与烟气流 15 中的碳纳米复合材料（例如来自储器 110）接触和反应。这一选项是在本文中被称作根据本发明的促进的碳纳米复合吸附剂的“飞行中”制备的另一形式。此外，卤素 / 卤化物可经由传输线路 121b 与进入传输线路 113 和 / 或 115 之前的碳纳米复合吸附剂合并。再进一步，卤素 / 卤化物可以通过经传输线路 121c 引入储器 110 而与碳纳米复合吸附剂接触和反应。当例如储器 110 包括碳纳米复合吸附剂的沸腾床或流化床时，可以使用这一选项，卤

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 998

素 / 卤化物以气体形式或作为蒸气流经该床。在另一些实施方案中，卤素 / 卤化物可以如上文论述以液体形式或在溶剂中与碳纳米复合吸附剂接触，然后如果必要，如参照图 1 论述的实施方案中提到的那样，提供溶剂脱除（未显示在图 3A 中）。

[0107] 类似地，任选的次要组分可以经由传输线路 131 直接在传输线路 115（和 / 或 113）中，或任选如上文参照卤素 / 卤化物所述经由传输线路 131b 和 131c 接触和反应。

[0108] 类似地，来自储器 180 的任选的碱组分可以直接在传输线路 113 和 / 或 115 中添加，或可以由传输线路 118 单独注入，以保持独立和 / 或在烟气流 15 的下游结合以与碳纳米复合吸附剂、促进的碳或任选的次要组分协同作用。可以针对现场特有的运行条件和烟气条件优化任选碱组分的量的现场变化（相对于碳纳米复合吸附剂、促进的碳或任选的次要组分）。

[0109] 图 3B 显示汞控制系统 300 的示意性流程图，其包括根据本发明的实施方案制备促进的碳吸附剂和烟气除汞。碳吸附剂 310 可以经线路 395 注射到位置 396 或经线路 390 注射到位置 391。促进的碳吸附剂 320 可以经线路 395 注射到位置 396 或经线路 390 注射到位置 391。碳吸附剂 310 可以在飞行中促进，如通过将线路 390 和 / 或 395 将碳吸附剂 310 注射到位置 391 和 / 或 396 并经线路 380 将卤素 / 卤化物促进剂 340 注射到位置 385，或通过经线路 390 和 / 或 395 将碳吸附剂 310 注射到位置 391 和 / 或 396 并经线路 350 将卤素 / 卤化物促进剂 340 注射到位置 355 和 / 或经线路 360 将卤素 / 卤化物促进剂 340 注射到位置 365 和 / 或经线路 370 将卤素 / 卤化物促进剂 340 注射到位置 375。

[0110] 除了或代替在任选的 ESP 单元之前使用促进的碳纳米复合材料，可以使用任选的洗涤器单元通过在该洗涤器中使用促进的碳面除去污染物，如汞，通过在该洗涤器中使用碱性水溶液面除去污染物，如 SO_2，在该洗涤器中除去颗粒物，或它们的任何组合。材料，如促进剂或碳纳米复合吸附剂可以在洗涤器中或在 ESP 和洗涤器之间注射到洗涤器中。促进的吸附剂 320 可以经线路 397 注射到洗涤器中。碳吸附剂 310 可以在飞行中促进，例如通过碳吸附剂 310 经由加热载体线路（未显示）与促进剂 340 一起注射到洗涤器中。卤素 / 卤化物促进剂 340 可以经线路 381 添加到洗涤器中，同时经线路 397 加入碳吸附剂 310，并可以在洗涤器内促进该吸附剂。

[0111] 在组分之间的接触和反应在液相或溶剂相中进行的一些实施方案中，可以提供此类液体和 / 或浆料混合物的搅拌。在一些实施方案中，卤素 / 卤化物促进剂和任选的次要组分以溶液形式注射到碳纳米复合吸附剂中或上。在一些这样的实施方案中，可随后提供如本领域中已知的干燥、过滤、离心、沉降、滗析或其它溶剂脱除法。

[0112] 在该卤素 / 卤化物促进剂是气体或蒸气形式的实施方案中，其可以酌情在空气、氮气或其它气体中稀释。可以使卤化物 / 卤素气体，例如气态 HBr 或 Br_2 经过颗粒或纤维状的碳纳米复合吸附剂的沸腾床或流化床，可以通过气体夹带从该床的顶部取出如此制成的促进的碳吸附剂以供注射。

[0113] 在一些实施方案中，次要组分可包括碘或其它卤素、氢卤化物，包括但不限于 HI、HBr、HCl、与分子卤素结合的第 V 族或第 VI 族元素，如 SCl_2 等。在一些实施方案中，该促进的碳吸附剂可包括大约 1 克至大约 30 克卤素 / 卤化物 /100 克碳纳米复合吸附剂材料。在一些实施方案中，该促进的碳吸附剂可包括占卤素 / 卤化物组分的浓度大约 1 重量 % 至大约 15 重量 % 的浓度的次要组分。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 999

[0114] 在另一些实施方案中，可以将该促进的碳纳米复合吸附剂施加到基底上。在另一些实施方案中，可以使如此制成的基底与污染的烟气或气化系统产物气流接触以减少汞。这样的基底可以是整块的，旋转、移动或以本领域技术人员已知的各种方式暴露在气流中。基底可包括例如蜂窝结构、织物、过滤器、板等。

实施例

[0115] 参照作为示例提供的下列实施例更好地理解本发明。本发明不限于本文中给出的实施例。

[0116] 实施例 1. 来自商业蔗糖蜜的介孔活性炭 (AC)纳米复合材料

实施例 1.1. NanoG-CM

将获自 Aldrich 的高表面积蒙脱土(粘土)（200 克）快速添加到用更少量的水（200 克/140 毫升）稀释的 Brer Rabbit 糖蜜(未硫化)中并搅拌以制造稠糊。

[0117] 一旦所有粘土被糖蜜润湿，将该糊在 110℃下干燥整夜以除去过量水。或者，将较少部分的糊在微波中加热 1 分钟。较小批量在炉中在 110℃下更快(1 小时)干燥。

[0118] 将干燥的固体分两批加载到圆柱形钢管中并在管式炉中在氮气流过该床的同时加热至 700℃。将排出的气体鼓过脱水器(water trap)。继续加热 1 小时。该管在氮气下缓慢冷却至环境温度并排空。将所得黑色复合碳块称重并在研钵和研杵中研磨。将产物纳米复合材料分成两个筛分粒度——大于 325 目和大约 325 目。大约 325 目材料用于 Hg 捕获试验。

[0119] 纳米复合材料的产量为 217 克。

[0120] 实施例 1.2. NanoG-CB.

制备类似于 NanoG-CM，只是用高钠膨润土代替蒙脱土。由 10.0 克膨润土获得的产量为 10.1 克。

[0121] 实施例 1.3. 促进剂的浸渍

实施例 1.3.1. 溴化铵

将溴化铵的水溶液(7.3 克 /35 毫升)添加到 54 克 325 目纳米复合材料中并搅拌形成糊。该糊在 110℃下干燥并再研磨。

[0122] 实施例 1.3.2. 溴化氢

将 HBr 水溶液(0.1 N)添加到 NanoG-CM (10 克)中并将该混合物搅拌 1 小时。过滤该浆料并在 110℃下干燥。

[0123] 实施例 1.3.3. 溴.

将溴蒸气(0.5 克)转移到含有粉状复合材料(10 克)的管瓶中，其吸附到其中。

[0124] 实施例 1.3.4. 硫

将元素硫(1 克)溶解在二硫化碳(20 毫升)中并加入 10 克 NanoG-CM。在搅拌整夜后，除去二硫化碳。

[0125] 实施例 2. 来自 American Crystal Sugar (ACS) Raffinate的介孔活性碳纳米复合材料

前一版本的 NanoG-CM 碳复合材料使用蔗糖蜜制成。使用当地 ACS 糖蜜会提供更方便的来源，例如可大量(大约 170 吨)供应由糖和甜菜碱提取剩余的低价值残液。但是，溶解

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1000

的无机盐的量比商业蔗糖蜜高得多(>10%)且糖含量较低。

[0126] 使用 ASC 残液和两种类型的粘土制备纳米复合材料:来自 Aldrich 的高溶胀高钠膨润土和低溶胀蒙脱土。两者都细研磨。

[0127] 实施例 2.1. NanoG-ACSB.

通过将 10 克干燥膨润土添加到 80 克水中并用研钵和研杵研磨,使膨润土溶胀。将 ACS 残液(10 克)添加到胶凝的混合物中并通过研磨混合。在静置整夜以使残液中的糖进一步分散到粘土中后,将该混合物在微波中以满功率加热 1 分钟以形成该凝胶中的大孔隙度。将该凝胶在干燥炉中在 110℃下干燥整夜。

[0128] 将干燥的固体分两批加载到圆柱形钢管中并在管式炉中在氮气流过该床的同时加热至 700℃。将排出的气体鼓过脱水器。继续加热 1 小时。该管在氮气下缓慢冷却至环境温度并排空。将所得黑色复合碳块称重并在研钵和研杵中研磨。

[0129] 纳米复合材料的产量为 10.2 克。

[0130] 实施例 2.2. NanoG-2ACSB

制备类似于 NanoG-ACSB,只是添加的残液的重量翻倍。产量为 10.5 克。

[0131] 实施例 2.3. NanoG-2ACSM.

制备类似于 NanoG-CM,使用 10 克 Aldrich 蒙脱土和 20 克 ACS 残液,且量翻倍。产量为 10.5 克。

[0132] 实施例 2.4. NanoG-2ACSB-Washed.

NanoG-2ACSB 的样品用水搅拌整夜,过滤,然后用 0.1 N HBr 搅拌 2 小时。过滤该浆料并将该复合材料在 110℃下干燥。

[0133] 实施例 2.5. 促进剂的浸渍

实施例 2.5.1. 溴化铵.

溴化铵水溶液(1.1 克/5 毫升)添加到 10 克纳米复合材料并搅拌形成糊。该糊在 110℃下干燥并再研磨。

[0134] 实施例 2.5.2. 溴.

将溴蒸气(0.5 克)转移到含有粉状复合材料的管瓶中,其部分吸附(化学吸附)到其中。

[0135] 实施例 3. NanoG吸附剂的实验室规模 Hg吸附试验

进行实验室规模 Hg 吸附试验以评估该吸附剂在床构造下吸附烟气中的元素 Hg 蒸气的性能。这些结果概括在表 1 中。尽管在极短接触时间下对注射模式中的性能的评估不太准确,但初始反应性(作为 %Hg 捕获)和初始斜率给出短时标内的反应性的初步测定。当初始斜率平坦时,存在许多活性位点,并发现较高的反应性。陡峭的初始斜率涉及快速突破和相应的较低反应性。

[0136] 由蔗糖蜜制成的 NanoG 复合吸附剂(NanoG-CM)在实验开始时提供优异的反应性(98%-99% 捕获)并维持高捕获效率 15 分钟(平坦斜率)。另一方面,ACS 残液与由蔗糖蜜制成的复合材料相比提供较低反应性和较低容量(较短的 50% 突破时间)。由于较低的糖含量、较高的盐含量和可能不同的燃尽速率,ACS 复合材料中所含的碳量明显较低。用双倍量的糖蜜制成的复合材料的反应性低于较低剂量。可以通过由 ACS 残液制成的复合材料的孔隙中的盐堵塞解释这些结果。将水添加到该吸附剂中时大量 H_2S 的析出与在孔隙中形成 K_2S(源自硫酸盐的还原以及高钾含量)相一致。当洗涤 ACS 残液吸附剂以溶解掉盐时,反应性

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1001

和容量明显改进。

[0137] 表 1. NanoG吸附剂的固定床筛选的概要结果

吸附剂	促进剂	初始反应性，% Hg 捕获	初始斜率	50% 突破时间，hr
NanoG-CM	Br_2	98	平坦	0.45
NanoG-CM	NH_4Br	99	平坦	0.38
NanoG-CM	HBr	97	中等	0.29
NanoG-CM	S	92	陡峭	0.06
NanoG-2ACSM	Br_2	67	陡峭	0.02
NanoG-2ACSB	Br_2	95	陡峭	0.16
NanoG-2ACSB	NH_4Br	90	陡峭	0.29
NanoG-ACSB	NH_4Br	97	中等	0.32
NanoG-2ACSB-洗涤过的	Br_2	97	中等	0.53

[0138] 尽管 AC 的硫化产生对 Hg 具有良好反应性的碳，但将硫添加到 NanoG 吸附剂中没有带来良好的容量。硫有可能堵塞这些吸附剂中可提供的有限量孔隙率的孔。

[0139] HBr 与 Br_2 的比较表明 Br_2 产生更高的反应性和容量。其原因可能是在通过气相沉积制成的吸附剂中，这些复合吸附剂中的碳正离子 - 溴离子对的水合程度更低并更具反应性。

[0140] 溴化铵 - 促进的吸附剂提供极好的反应性和容量——与在加热时孔隙中的溴化铵分解形成氨和气态 HBr 相一致。HBr 与沉积在邻近的纳米碳表面上的碳结合，以装饰粘土层(片)。氨也截留在该复合材料的酸性粘土层内，在此其可用于在烟气中的 SO_2 在碳表面上氧化之前拦截该 SO_2。

[0141] 实施例 4. 中试评估

在 Center for Air Toxic Metals® (CATM®) - 赞助的颗粒物试验燃烧器(PTC)运行过程中以中试规模评估 NanoG-CM。用于该评估的煤是亚烟煤 Montana Powder River Basin (PRB) (Absaloka) 并与市售未处理的碳进行比较。

[0142] 对于市售标准 AC 和两种形式的 NanoG-CM，来自 PTC 试验的结果概括在图 4 中。图 4 显示在总注射吸附剂基础上的 NanoG-CM 测试的 PTC 结果。用中等能量离解技术(moderate energy dissociation technology)(MEDT)吸附剂强化添加剂(SEA)选项测试标准 AC 和未处理过的 NanoG-CM。如附图中所示，标准 AC 的结果较好；但是，该 NanoG-CM 确实表现出飞行中捕获潜力。用 NanoG-CM 的处理过的样品获得更有前途的结果。通过为扩展 MEDT SEA 进行的一组试验确定，用于 NanoG-CM 的预处理在预空气加热器温度下最有效。因此，在该处理过的 NanoG-CM 的评估过程中，将其注射到管道系统中烟气温度为大约 715° F 的点。

[0143] 图 4 表明该 NanoG-CM 材料表现出作为飞行中的汞吸附剂的潜力，但总注射吸附剂

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1002

速率高于标准AC。但是，另一比较是以碳组分为基础评估试验结果，因为对复合吸附剂的基本的经济假设在于，AC组分可能比无机基底贵一个量级。来自图4的结果重新定标在图5中以描绘这三个选项的相当的仅以碳计的注射速率。图5显示以碳组分为基础的NanoG-CM试验的PTC结果。标准AC结果保持不变，因为它们被视为100% AC（没有扣除碳的矿物组分），但NanoG-CM数据表现出低得多的仅以碳计的注射速率，因为NanoG-CM的平均碳含量仅为8%。

[0144] 图5的仅以碳计的结果证实该纳米复合吸附剂的至少一个有益方面：提高的碳利用率。图5中的标准AC和NanoG-CM结果的比较表明标准AC的大部分碳含量（例如内部）未被利用并且没有成为总体汞捕获中的一个因素。这强化了一种机械的理解，即主要是表面和近表面位点对汞在飞行中的捕获是重要的。改进的碳利用率对易消耗的吸附剂成本具有有益影响，例如如果增加的或更复杂的生产步骤没有压倒基础材料的成本优势。此外，改进的碳利用率使得更容易满足飞灰中，例如要用于混凝土的飞灰中的碳含量限制。

[0145] 碳层和内部基底之间的协同效应是该碳纳米复合吸附剂的一个优点。在一个实例中，协同效应来自于包括两种吸附剂的单一粒子：传统AC和对烟气中的酸性气组分具有反应性的无机基底。为了证实纳米复合吸附剂的潜在益处，对具有不同活性炭表面覆盖率的复合吸附剂使用飞行中的捕获的应用模型，结果呈现在图6中。图6显示在高硫烟气（3000 ppm SO_2，15 ppm SO_3）中用复合吸附剂在飞行中捕获汞的模型结果。该烟气模型代表含有显著量的SO_3的高硫煤，其如100%AC参考曲线所示限制了汞捕获。通过50%和10% AC曲线显示该复合吸附剂的协同益处的评估。考虑到所用的保守估计，益处可能超过该模型所表现出的那些。

[0146] 已经使用的术语和措辞用作描述性而非限制性术语，并且在此类术语和措辞的使用中无意排除所展示和描述的特征或其部分的任何等同物，而是要认识，可以在要求保护的本发明的范围内作出各种修改。因此，应该理解的是，尽管已通过优选实施方案和任选特征具体公开了本发明，但本领域技术人员可以采用本文中公开的概念的修改和变动，且这样的修改和变动被认为在如所附权利要求规定的本发明的范围内。

[0147] 附加实施方案

本发明提供下列示例性实施方案，其编号不应被解释为指示重要性的级别：

实施方案1提供了从包含一种材料的气体中分离所述材料的方法，其包括提供或获得碳纳米复合吸附剂；使至少一部分所述材料与所述吸附剂接触以形成材料-吸附剂组合物；和从含所述材料的气体中分离至少一部分所述材料-吸附剂组合物以产生分离的气体。

[0148] 实施方案2提供了实施方案1的方法，其中所述材料是污染物。

[0149] 实施方案3提供了实施方案2的方法，其中所述污染物是汞。

[0150] 实施方案4提供了实施方案2-3任一项的方法，进一步包括提供促进剂；和通过使至少一部分吸附剂材料与所述促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂；其中与至少一部分污染物接触的吸附剂包含促进的吸附剂。

[0151] 实施方案5提供了实施方案4的方法，其中所述促进剂是卤素或卤化物促进剂。

[0152] 实施方案6提供了降低含污染物的气体的污染物含量的方法，其包括提供或获得碳纳米复合吸附剂材料；提供或获得卤素或卤化物促进剂；通过使至少一部分吸附剂材料

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1003

与所述卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂；使至少一部分促进的吸附剂与含污染物的气体中的污染物接触以形成污染物－吸附剂组合物；和从所述含污染物的气体中分离颗粒物，所述颗粒物包含至少一部分所述污染物－吸附剂组合物，以产生净化气体。

[0153] 实施方案 7 提供了实施方案 6 的方法，其中所述污染物是汞。

[0154] 实施方案 8 提供了实施方案 6-7 任一项的方法，其中获得或提供碳纳米复合吸附剂包括提供或获得碳前体；提供或获得基底材料；使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料；加热所述纳米复合原材料以提供碳纳米复合吸附剂。

[0155] 实施方案 9 提供了实施方案 8 的方法，进一步包括使加热的纳米复合原材料与酸或碱反应以提供碳纳米复合吸附剂。

[0156] 实施方案 10 提供了实施方案 8-9 任一项的方法，其中所述碳前体包含碳水化合物。

[0157] 实施方案 11 提供了实施方案 8-10 任一项的方法，其中所述碳前体包含红糖、麦芽糖、焦糖、蔗糖、玉米糖浆、淀粉、糖蜜或糖废品 (sugar waste product)。

[0158] 实施方案 12 提供了实施方案 8-11 任一项的方法，其中所述基底材料包含硅藻土、粘土、沸石或矿物。

[0159] 实施方案 13 提供了实施方案 8-12 任一项的方法，其中所述加热包括加热至超过大约 100℃。

[0160] 实施方案 14 提供了实施方案 6-13 任一项的方法，其中所述吸附剂材料包含与含污染物的气体中的污染物结合的结合位点。

[0161] 实施方案 15 提供了实施方案 6-14 任一项的方法，其中所述吸附剂材料包含已与卤素、卤化氢和第 V 族和第 VI 族卤化物反应或被卤素、卤化氢和第 V 族和第 VI 族卤化物浸渍的碳以形成所述促进的吸附剂中的污染物结合位点。

[0162] 实施方案 16 提供实施方案 15 的方法，其中促进的 AC 中的结合位点与含污染物的气体中的污染物结合以形成污染物－吸附剂组合物。

[0163] 实施方案 17 提供了实施方案 15-16 任一项的方法，其中促进的 AC 中的结合位点与含污染物的气体中的污染物反应以形成污染物－吸附剂组合物。

[0164] 实施方案 18 提供了实施方案 15-17 任一项的方法，其中 AC 的至少一部分结合位点与含污染物的气体中的氧化污染物反应以形成另一污染物－吸附剂化学组合物。

[0165] 实施方案 19 提供了实施方案 6-18 任一项的方法，其中从含污染物的气体中分离颗粒物的步骤包括在包含一个或多个 ESP 的颗粒物分离器中分离。

[0166] 实施方案 20 提供了实施方案 7-19 任一项的方法，其中所述含汞气体中的汞包含元素汞。

[0167] 实施方案 21 提供了实施方案 7-20 任一项的方法，其中所述汞－吸附剂组合物中的汞是氧化汞。

[0168] 实施方案 22 提供了实施方案 7-21 任一项的方法，其中所述促进的吸附剂与所述含汞气体中存在的至少大约 70 重量％的汞结合。

[0169] 实施方案 23 提供了实施方案 6-22 任一项的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂是包含蒸气形式、固体形式、在溶剂中或其组合的形式。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1004

[0170] 实施方案 24 提供了实施方案 6-23 任一项的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂包含第 V 族卤化物和第 VI 族卤化物中的至少一种。

[0171] 实施方案 25 提供了实施方案 6-24 任一项的方法，其中所述吸附剂上的或随所述吸附剂注入的促进剂前体转化成与所述吸附剂反应的卤素或卤化物促进剂。

[0172] 实施方案 26 提供了实施方案 6-25 任一项的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂是 NH_4Br、NaBr、HBr、NaCl、$CaCl_2$或 HCl。

[0173] 实施方案 27 提供了实施方案 6-26 任一项的方法，进一步包括将碱性组分注入含污染物的气体中。

[0174] 实施方案 28 提供了实施方案 27 的方法，其中所述碱性组分包含碱金属或碱土金属元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐。

[0175] 实施方案 29 提供了实施方案 6-28 任一项的方法，进一步包括将附加的卤素或卤化物促进剂添加到所述促进的吸附剂中。

[0176] 实施方案 30 提供了实施方案 29 的方法，其中所述附加的卤素或卤化物促进剂包含 HI、HBr、HCl、与卤素结合的第 V 族元素 (a Group V element with halogen) 或与卤素结合的第 VI 族元素。

[0177] 实施方案 31 提供了实施方案 6-30 任一项的方法，进一步包括将稳定剂添加到所述促进的吸附剂中。

[0178] 实施方案 32 提供了实施方案 31 的方法，其中所述稳定剂包含 S、Se、H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2和 P_2S_5中的至少一种。

[0179] 实施方案 33 提供了实施方案 6-32 任一项的方法，其中促进至少一部分吸附剂材料的步骤至少部分在含污染物的气体与促进的吸附剂接触之前进行。

[0180] 实施方案 34 提供了实施方案 6-33 任一项的方法，进一步包括向气流中以一定注射速率注入碳纳米复合吸附剂和以一定注射速率单独注入至少一种促进剂，由此飞行中的反应产生促进的吸附剂，其中所述促进剂选自分子卤素、卤化物及其组合，其中所述促进剂在气相中或作为蒸气反应，其中每大约 100 克碳纳米复合吸附剂材料加入大约 1 至大约 30 克促进剂。

[0181] 实施方案 35 提供了实施方案 34 的方法，其中所述气流是含污染物的气体。

[0182] 实施方案 36 提供了根据实施方案 35 的方法，其中所述气流是输运气体。

[0183] 实施方案 37 提供了实施方案 34-36 任一项的方法，其中注入气体中的促进剂注射速率和吸附剂注射速率至少部分由所述净化气体的监测污染物含量确定。

[0184] 实施方案 38 提供了实施方案 6-37 任一项的方法，进一步包括由所述污染物 - 吸附剂化学组合物再生所述促进的吸附剂的步骤。

[0185] 实施方案 39 提供了实施方案 38 的方法，进一步包括使用再生的促进的吸附剂从含污染物的气体中除去该污染物。

[0186] 实施方案 40 提供了实施方案 6-39 任一项的方法，其中所述促进、所述接触和所述分离中的至少一项在水洗涤器中进行。

[0187] 实施方案 41 提供了实施方案 40 的方法，其中所述促进在洗涤器中进行，其中所述洗涤器包括包含所述促进剂的水性浆料。

[0188] 实施方案 42 提供了实施方案 40-41 任一项的方法，其中所述接触在洗涤器中进

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1005

行，其中所述洗涤器包括包含活性炭纳米复合吸附剂的水性浆料。

[0189] 实施方案 43 提供了降低含汞气体的汞含量的方法，其包括提供或获得碳纳米复合吸附剂，通过下列步骤制造所述碳纳米复合吸附剂：提供或获得碳前体、提供或获得基底材料、使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料、和加热所述纳米复合原材料以提供所述碳纳米复合吸附剂；提供或获得卤素或卤化物促进剂；通过使至少一部分吸附剂材料与所述卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂；使至少一部分促进的吸附剂与汞接触以形成汞 - 吸附剂组合物；和从含汞气体中分离至少一部分所述汞 - 吸附剂组合物。

[0190] 实施方案 44 提供了制造碳纳米复合吸附剂的方法，其包括提供或获得碳前体；提供或获得基底材料；使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料；加热所述纳米复合原材料以提供碳纳米复合吸附剂。

[0191] 实施方案 45 提供了通过实施方案 44 的方法制成的碳纳米复合吸附剂。

[0192] 实施方案 46 提供了通过一种方法制成的促进的碳纳米复合吸附剂，所述方法包括通过使至少一部分实施方案 45 的吸附剂材料与卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂。

[0193] 实施方案 47 提供了通过使实施方案 45-46 任一项的碳纳米复合吸附剂与含汞气体接触制成的汞 - 吸附剂组合物。

[0194] 实施方案 48 提供了与汞或氧化汞接触的实施方案 45-47 任一项的碳纳米复合吸附剂。

[0195] 实施方案 49 提供了通过一种方法制成的促进的碳纳米复合吸附剂，所述方法包括通过使至少一部分碳纳米复合吸附剂材料与卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂。

[0196] 实施方案 50 提供了实施方案 1-49 任一项或任何组合的装置或方法，其任选构造成使得所叙述的所有要素或选项都可供使用或选择。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1006

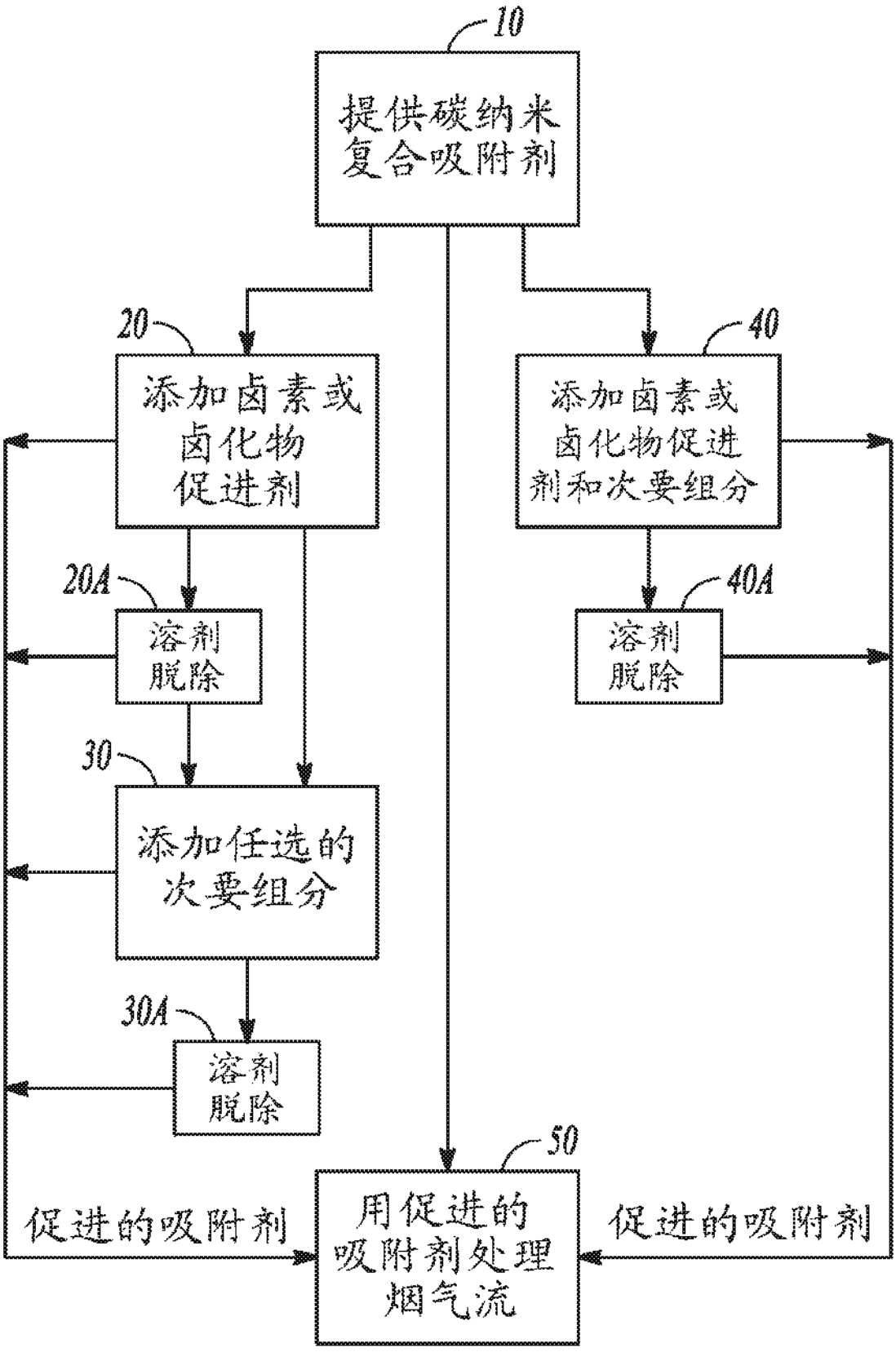


图 1

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1007

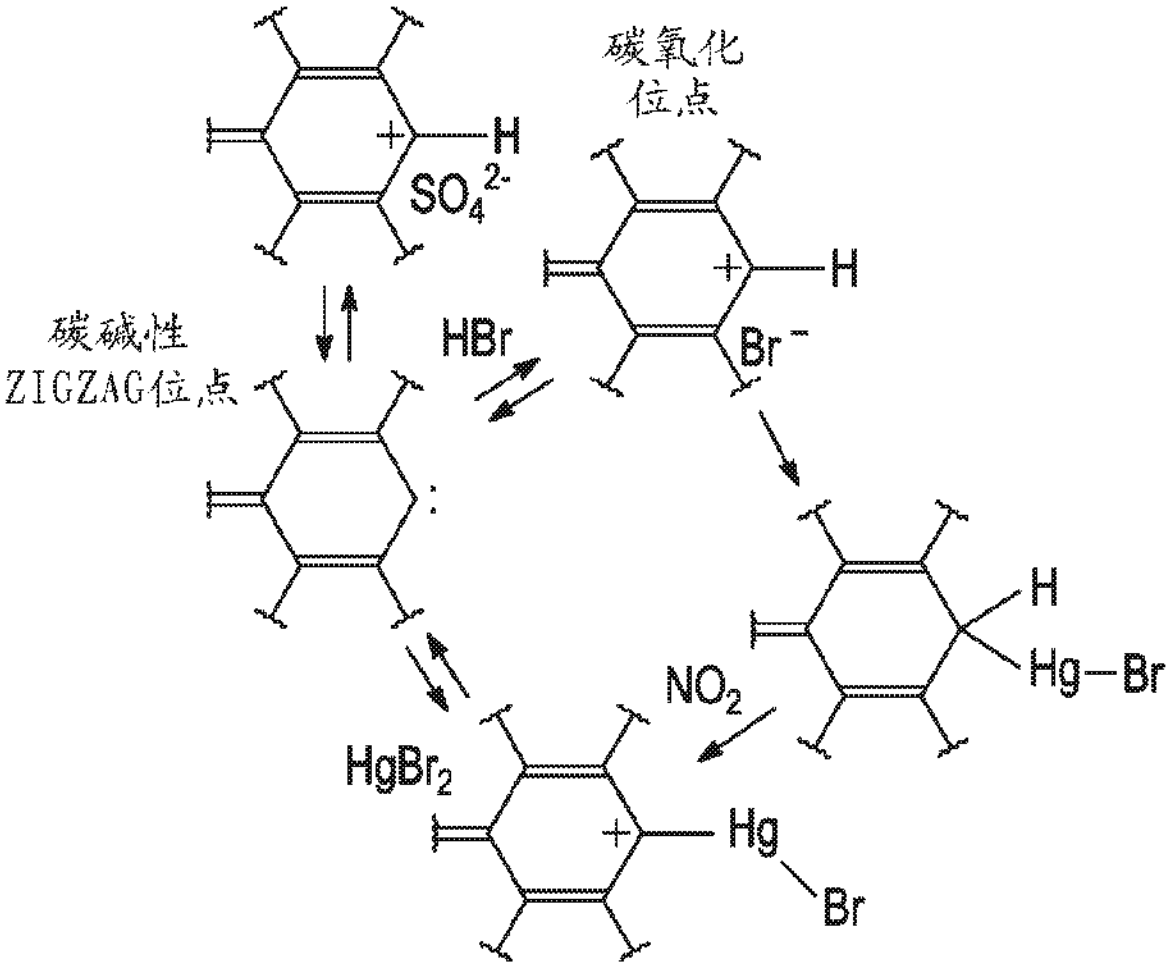


图 2

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1008

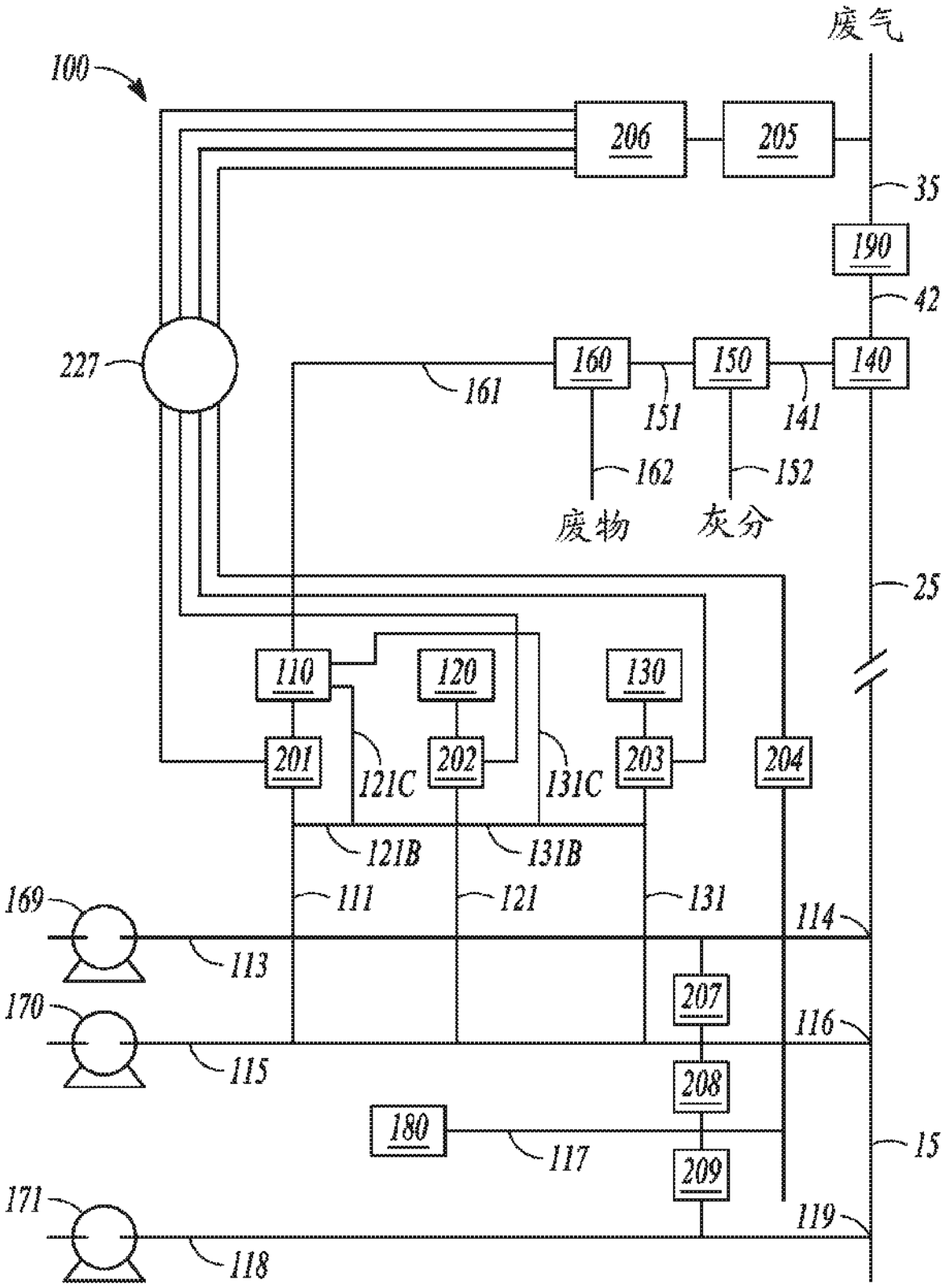
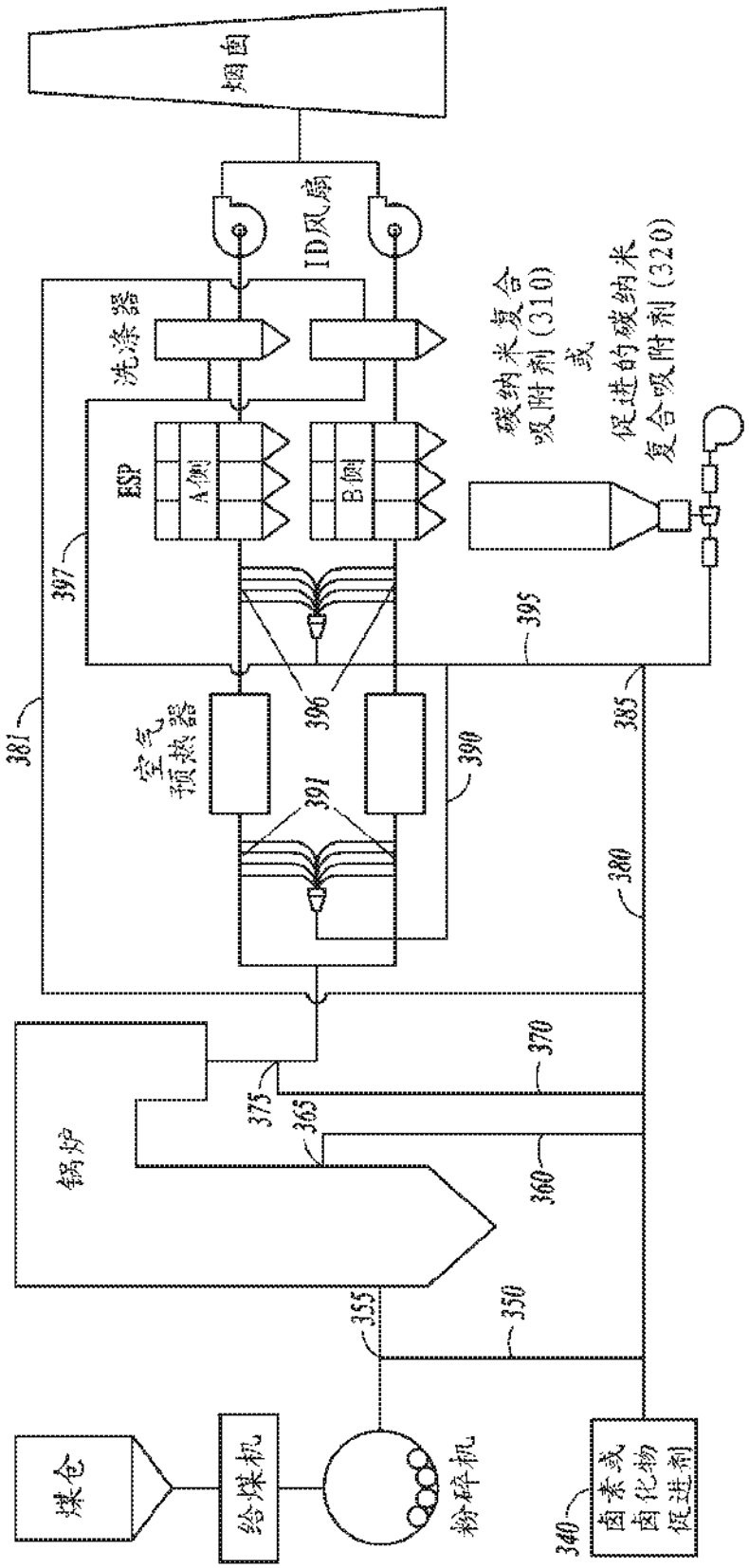


图 3A

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1009



ESP

图 3B

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1010

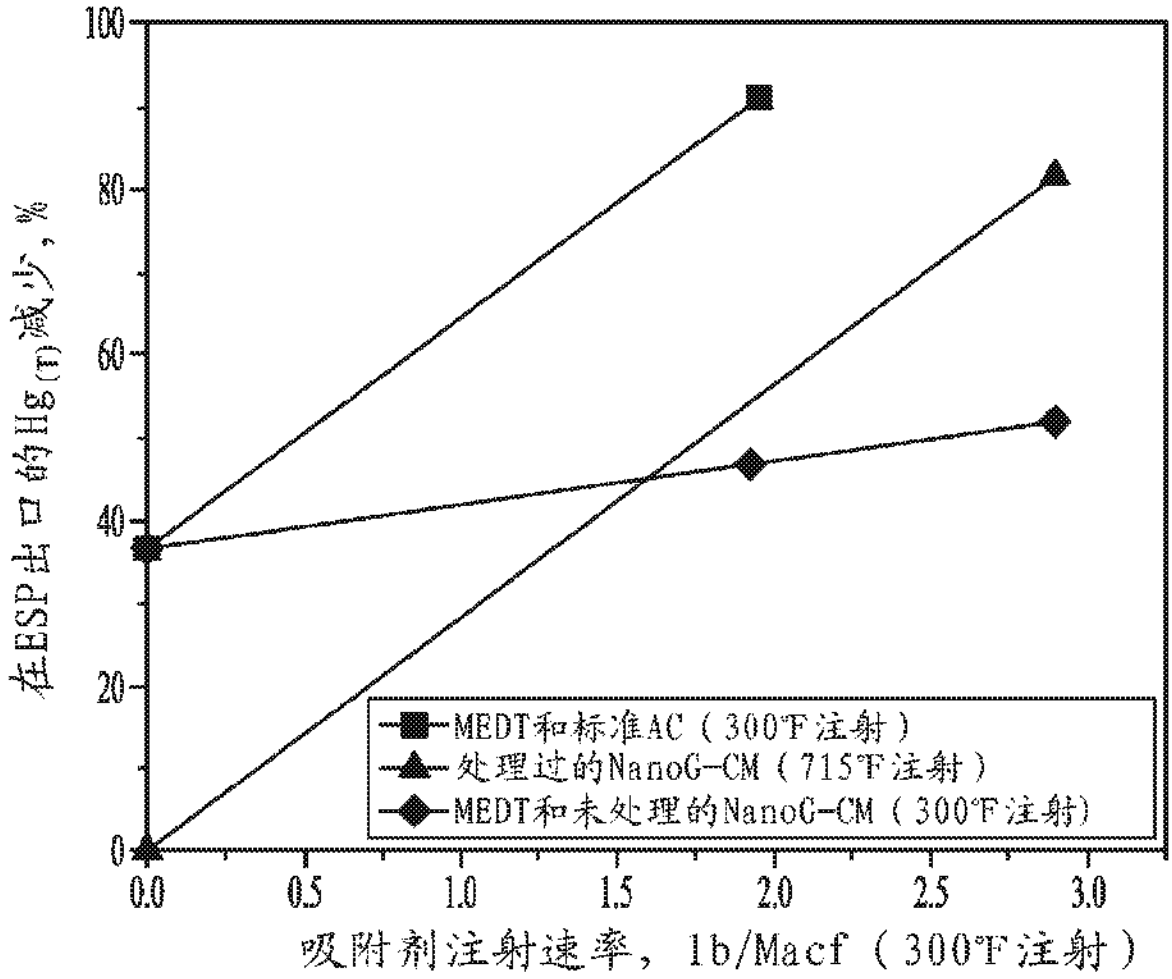


图 4

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1011

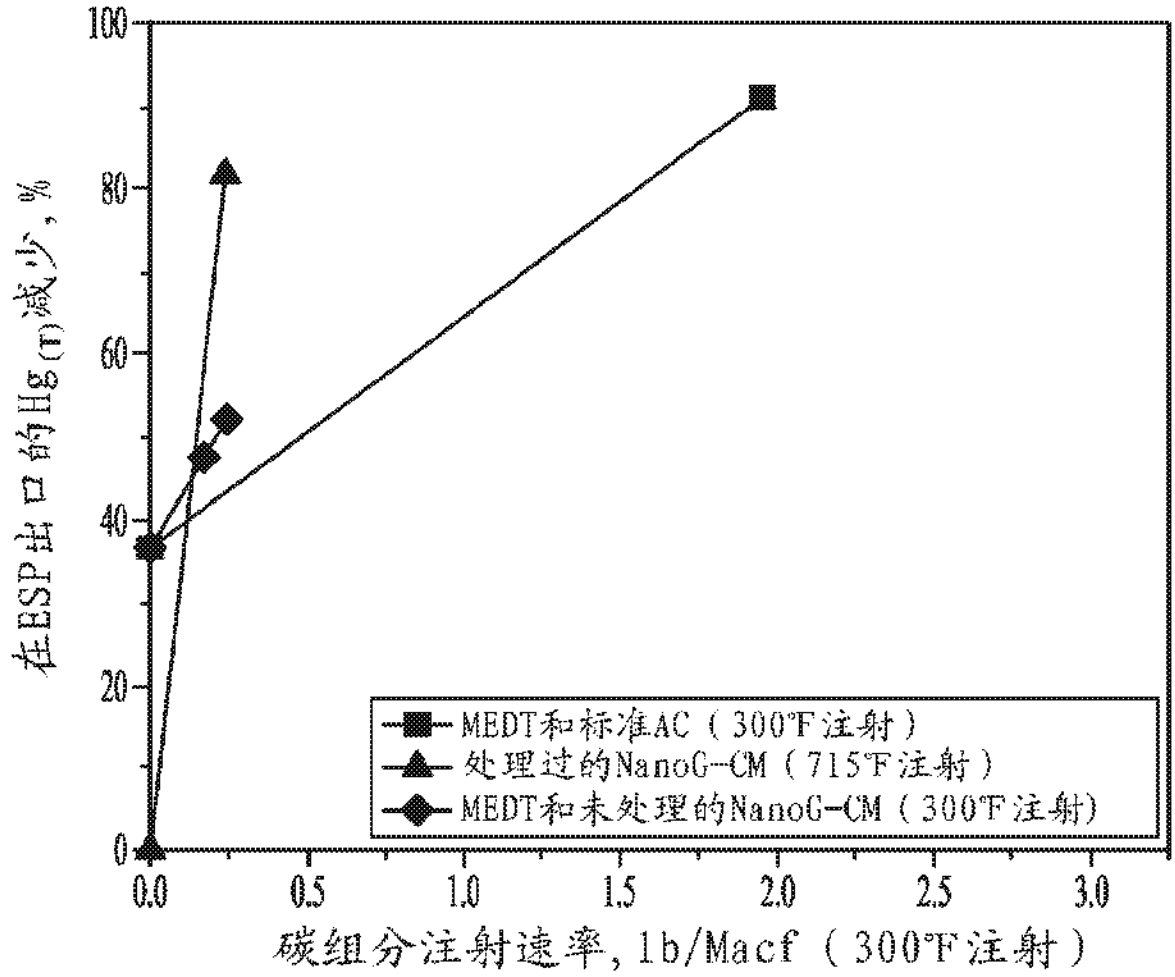


图 5

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1012

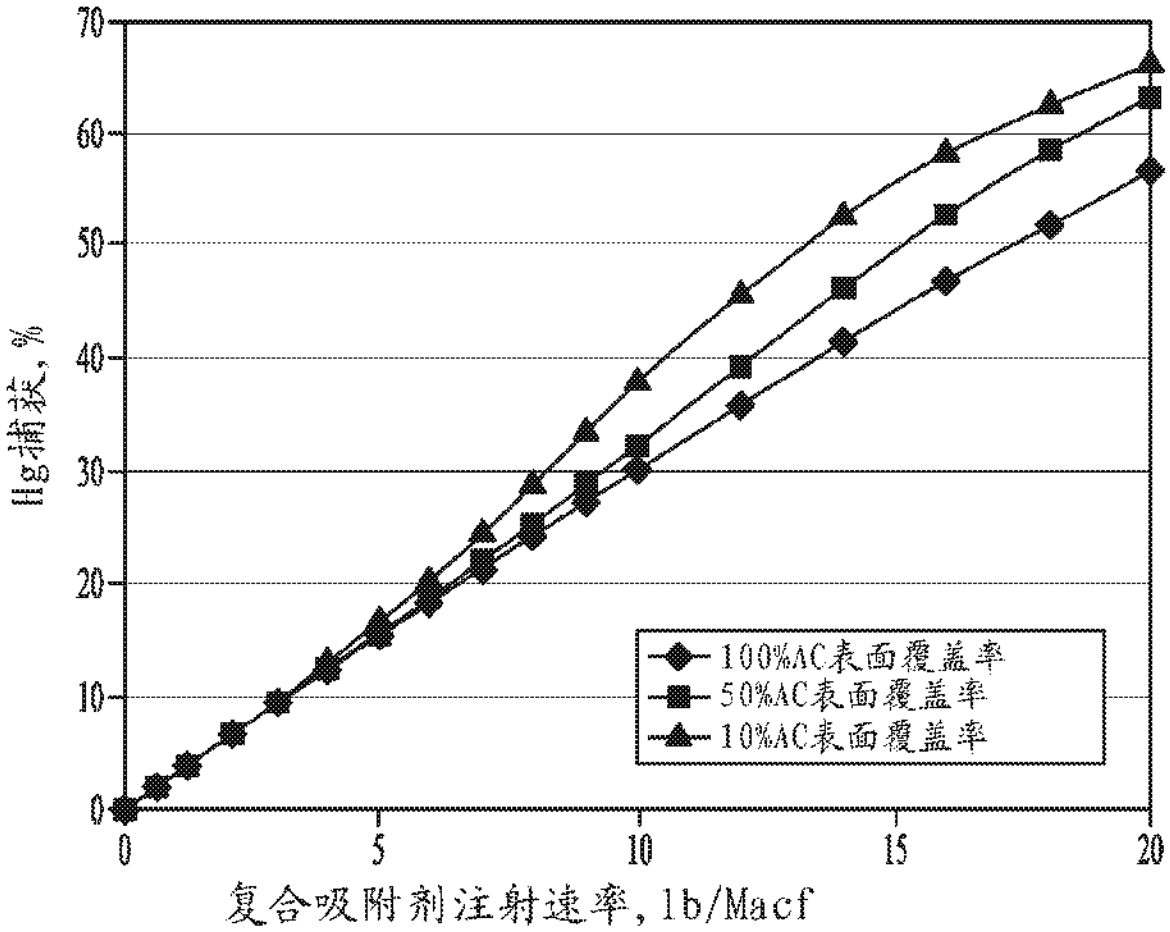


图 6

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1013

Espacenet

Bibliographic data: CN104619410 (B) — 2016-05-04

Carbon nanocomposite sorbent and methods of using the same for separation of one or more materials from a gas stream

Inventor(s):	OLSON EDWIN S. ; PAVLISH JOHN HENRY
Applicant(s):	ENERGY & ENVIRONMENTAL RESEARCH CENTER FOUNDATION, INC
Classification:	**- international:** ***B01D53/02; B01D53/64; B01J20/12; B01J20/20; B01J20/30; B01J20/32***
	- cooperative: **B01D53/02**; **B01D53/508**; **B01D53/80**; **B01J20/12**; **B01J20/20**; **B01J20/205**; **B01J20/3078**; **B01J20/3204**; **B01J20/324**; B01D2251/108; B01D2253/102; B01D2253/108; B01D2253/11; B01D2253/25; B01D2253/304; B01D2258/0283
Application number:	CN2013833231 20130417
Priority number(s):	WO2013US36964 20130417 ; US201213453274 20120423
Also published as:	CN104619410 (A) US2013280156 (A1) US9011805 (B2) US2015098878 (A1) WO2013162968 (A2) more

Abstract of CN104619410 (A)

The present invention relates to carbon nanocomposite sorbents. The present invention provides carbon nanocomposite sorbents, methods for making the same, and methods for separation of a pollutant from a gas that includes that pollutant. Various embodiments provide a method for reducing the mercury content of a mercury-containing gas.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104619410 B
(45)授权公告日 2016.05.04

(21)申请号 201380033231.6
(22)申请日 2013.04.17
(30)优先权数据
13/453274 2012.04.23 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/036964 2013.04.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/162968 EN 2013.10.31
(73)专利权人 能源及环境研究中心基金会
地址 美国北达科他州
(72)发明人 E.S.奥尔森 J.H.帕夫利什
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 邹雪梅 徐厚才
(51)Int.Cl.
B01J 20/12(2006.01)
B01D 53/02(2006.01)
B01J 20/30(2006.01)
B01J 20/32(2006.01)
B01D 53/64(2006.01)
B01J 20/20(2006.01)
(56)对比文件
US 20110168018 A1,2011.07.14,
US 20090136401 A1,2009.05.28,
CN 101816922 A,2010.09.01,
US 20040076570 A1,2004.04.22,
审查员 孙思

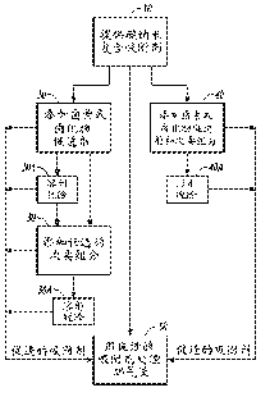
权利要求书2页 说明书24页 附图6页

(54)发明名称

碳纳米复合吸附剂及其用于从气流中分离一种或多种材料的方法

(57)摘要

本发明涉及碳纳米复合吸附剂。本发明提供碳纳米复合吸附剂、其制造方法和从包括污染物的气体中分离该污染物的方法。各种实施方案提供了降低含汞气体的汞含量的方法。



CN 104619410 B

1.一种用于降低含污染物气体的污染物含量的方法,所述方法包括:

提供或获得碳纳米复合吸附剂材料,其包括

提供或获得包含碳水化合物的碳前体,

提供或获得基底材料,

使所述碳前体与所述基底材料接触以提供纳米复合原材料,和

加热该纳米复合原材料,以提供所述碳纳米复合吸附剂;

提供或获得卤素或卤化物促进剂;

通过至少一部分吸附剂材料与卤素或卤化物促进剂化学反应促进该部分吸附剂材料以形成促进的吸附剂;

使至少部分促进的吸附剂与所述污染物接触以形成污染物-吸附剂组合物;和

从含污染物气体分离至少一部分所述污染物-吸收剂组合物以提供清洁气体。

2.权利要求1的方法,其中所述污染物是汞。

3.权利要求2的方法,其中所述促进的吸附剂与所述含汞气体中存在的至少70重量%的汞结合。

4.权利要求1的方法,其中促进包括向气流中以一定注射速率注入碳纳米复合吸附剂材料和以一定注射速率单独注入至少一种促进剂,由此飞行中的反应产生促进的吸附剂,其中所述促进剂选自分子卤素、卤化物及其组合,其中所述促进剂在气相中或作为蒸气反应,其中每100克碳纳米复合吸附剂材料加入1至30克促进剂。

5.权利要求1的方法,其中所述碳前体包含红糖、麦芽糖、焦糖、蔗糖、玉米糖浆、糖蜜、淀粉、或糖废品。

6.权利要求1的方法,其中所述基底材料包含硅藻土、粘土、沸石或矿物。

7.权利要求1的方法,其中从含污染物的气体中分离至少一部分所述污染物-吸附剂组合物包括从所述含污染物气体分离颗粒物,该颗粒物包含至少一部分所述污染物-吸附剂组合物。

8.权利要求1的方法,还包括降低含污染物的气体中的SO_2或SO_3的浓度。

9.权利要求1的方法,其中所述卤素或卤化物促进剂是包含蒸气形式、固体形式、在溶剂中或其组合的形式。

10.权利要求1的方法,其中所述卤素或卤化物促进剂包含第V族卤化物、第VI族卤化物或其混合物中的至少一种。

11.权利要求1的方法,其中促进剂前体转化成与所述吸附剂反应的卤素或卤化物促进剂。

12.权利要求1的方法,其中所述卤素或卤化物促进剂是NH_4Br、NaBr、$CaBr_2$、HBr、NaCl、$CaCl_2$或HCl。

13.权利要求1的方法,其中所述接触在气相、液相或其组合中发生。

14.降低含汞气体的汞含量的方法,所述方法包括:

提供或获得碳纳米复合吸附剂,其包括:

提供或获得包含碳水化合物的碳前体;

提供或获得基底材料;

使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料;和

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1016

加热所述纳米复合原材料以提供碳纳米复合吸附剂；

提供或获得卤素或卤化物促进剂；

通过使至少一部分吸附剂材料与所述卤素或卤化物促进剂化学反应来促进该部分吸附剂材料，从而形成促进的吸附剂；

使至少一部分促进的吸附剂与汞接触以形成汞-吸附剂组合物；和

从含污染物气体中分离至少一部分所述汞-吸附剂组合物。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1017

碳纳米复合吸附剂及其用于从气流中分离一种或多种材料的方法

[0001] 优先权声明

[0002] 本专利申请要求2012年4月23日提交的美国专利申请序号13/453,274的优先权，其全文并入本文作为参考。

[0003] 政府资助声明

[0004] 本发明在U.S. Department of Energy (DOE)依据名为"EERC-DOE Joint Program on Research and Development for Fossil Energy-Related Resources"的DOE Cooperative Agreement Number DE-FC26-08NT43291；名为"Fate and Control of Mercury and Trace Elements"的Subtask 4.8；EERC Fund Number 14990给予的政府资助下完成。美国政府在本发明中拥有某些权利。

[0005] 发明背景

[0006] 汞(Hg)排放由于它们的毒性和生物积累能力而成为健康和环境问题。美国环境保护署(EPA)已经颁发了用于控制来自垃圾能源化(waste-to-energy)、水泥生产和燃煤发电厂的Hg排放的规章。可以通过注入吸附剂，如活性炭捕获来自工业来源(例如发电厂)的烟气中的汞，然后可通过微粒收集装置除去。市场所需的标准吸附剂(例如活性炭)的量很大。标准吸附剂并非总是有效并随着注射速率提高而变得更昂贵。

[0007] 纳米复合材料是一种多相固体材料，其中一个相具有至少一个小于大约1000纳米的尺寸或其中小于大约1000纳米的重复距离将构成该材料的相隔开。纳米复合材料——其中一个或多个相是本体基质且一种或多种其它材料是纳米尺寸的相——具有独特的性质，该纳米复合材料的机械、电、热、光学、化学或催化性质明显不同于各组成材料。

[0008] 碳纳米复合材料的最初实例是通过将单体插入粘土中的层间间隙、使单体聚合并将该聚合物碳化制成。碳层的最小厚度为1.1纳米(Kyotani-1988)。在接下来的二十年，各种单体与几种粘土和其它多孔载体材料一起使用。在一些情况下，除去该复合材料的无机部分以研究类石墨的碳结构。在2004年，Bakandritsas等人使用蔗糖作为碳源生产碳-粘土纳米复合材料(Bakandritsas-2004)。对于粘土和石墨烯层，各层的厚度分别为大约1纳米和0.4纳米。稍后，这一团队描述了这些用于吸附水溶液中的气体(CO_2、CH_4、N_2)和有机溶质的用途(Bakandritsas-2005)。由于它们容易成型、具有高表面积并导电，使用源自蔗糖的碳-粘土纳米复合材料制造电极和传感器(Darder-2005, Gomez-Aviles-2007, Fernandez-Saavedra-2008, Gomez-Aviles-2010)。源自蔗糖的多孔碳-粘土纳米复合材料也已用于催化剂载体(Nguyen-Thanh-2006a, Nguyen-Thanh-2006b, Ikeue-2008)。

[0009] 在文献中已经描述了复合材料用于吸附金属离子，如Hg^{2+}的几个用途。这些包括下列材料：壳聚糖涂覆的陶瓷(Boddu-2002)、在粘土上的聚吡咯膜(Eisazadeh-2007)、在硅藻上的巯基官能化聚硅氧烷膜(Wang-2007)、在灰分上的聚苯胺膜(Ghorbani-2011)和聚苯胺与腐殖酸的复合材料(Zhang)。这些无一是碳纳米复合材料；相反，它们通常是沉积在载体上的聚合物膜并受限于稳定性以及再循环和加工困难。

[0010] 已用由非碳材料制成的几种类型的纳米复合材料从气流中分离元素或氧化汞。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1018

SiO_2-TiO_2纳米复合材料在紫外辐射下用于Hg捕获(Li-2008)。这种技术受困于必须有效照射含有细粒的燃烧流出物的困难。描述了磁铁矿-和Ag-浸渍的沸石纳米复合材料(Dong-2009)。Ag纳米复合材料被质疑本身代表重大的环境风险以及是高成分吸附剂。报道了用CeO_2-WO_3/TiO_2纳米复合材料捕获烟气中的Hg(Wan-2011)。这些非碳吸附剂具有不合期望的更高成本和更慢动力学。

[0011] 发明概述

[0012] 在各种实施方案中,本发明提供从包括一种材料的气体中分离所述材料的方法。在一些实施方案中,该材料可以是污染物或所述气体的不想要的成分。该方法包括提供或获得碳纳米复合吸附剂。该方法还包括使至少一部分所述材料与所述吸附剂接触以形成材料-吸附剂组合物(composition)。该方法还包括从含所述材料的气体中分离至少一部分所述材料-吸附剂组合物。该分离产生分离的或部分分离的气体。

[0013] 在各种实施方案中,本发明提供降低含污染物的气体的污染物含量的方法。该方法包括提供或获得碳纳米复合吸附剂。该方法包括提供或获得卤素或卤化物促进剂(promoter)。该方法包括促进至少一部分吸附剂材料。吸附剂材料的促进包括使吸附剂材料的所述部分与所述卤素或卤化物促进剂化学反应。吸附剂材料的促进产生促进的吸附剂。该方法包括使至少一部分促进的吸附剂与污染物接触。在一些实施方案中,该方法还可包括使所述污染物与未促进的吸附剂接触。促进的吸附剂与污染物的接触形成污染物-吸附剂组合物。该方法还包括分离至少一部分所述污染物-吸附剂组合物。该分离产生具有比原材料(例如未净化的)含污染物的气体低的污染物含量的净化气体。在各种实施方案中,该污染物可以是汞。

[0014] 在各种实施方案中,本发明提供形成碳纳米复合材料的方法。该方法包括获得或提供碳前体材料。该方法包括提供或获得基底材料。该方法包括使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料。该方法还包括加热所述纳米复合原材料以提供碳纳米复合吸附剂。在各种实施方案中,本发明提供由该方法生成的碳纳米复合材料。在一些实例中,本发明提供与所述纳米复合材料在所述方法的运行过程中遇到的各种材料结合的纳米复合材料,如与汞、与氧化汞或与含汞气体结合的纳米复合材料。在一些实施方案中,该方法可包括添加卤素或卤化物促进剂并使所述促进剂与所述吸附剂反应以形成促进的碳纳米复合吸附剂。

[0015] 令人惊讶地,尽管活性炭常规用于捕获烟气流中的污染物,但碳纳米复合材料以前尚未用于气相汞捕获。传统意见在于,碳纳米复合材料中的过量无机载体,如粘土阻碍污染物吸附在碳上。但是,令人惊讶地,根据本发明的一些实施方案,该非碳部分可增强污染物吸附在邻近的碳石墨烯层上。该纳米复合材料的碳部分的基面在碳纳米复合结构内确实严重受阻。但是,在该结构中非常充分暴露出碳边缘结构,而这些是有效用于污染物捕获(例如汞、硒、砷等)的碳部分。如本文所述,可通过与卤素、卤化氢或卤化铵的反应促进石墨烯边缘结构以产生对污染物,如汞的氧化和捕获具有高度反应性的碳正离子边缘结构。

[0016] 由于载体材料,如粘土本身是惰性的,某些载体材料促进污染物被碳层氧化也是出乎意料的。但是,根据本发明的一些实施方案,聚阴离子铝硅酸盐层(例如来自粘土)可以稳定邻近的石墨烯碳结构上的阳离子位点(这对污染物,如汞的氧化是必不可少的)的开发。对于由石墨烯层和极性无机结构构成的碳-硅藻(硅酸盐)纳米复合材料或其它纳米复

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1019

合材料可发生相同的稳定效应。

[0017] 在包括通过由相应卤化铵的降解或反应获得的卤化氢化合物促进纳米复合材料的实施方案中，无机部分的另一有利作用是为铵盐的分解或反应释放的氨提供结合位点。结合的氨形成具有碱性特征的络合物，其与烟气中的SO_2反应并防止它们干扰污染物，如汞捕获在边缘结构上。

[0018] 在包括粘土作为载体的实施方案中无机载体的另一优点在于，该粘土稳定地分散在水性介质中。粘土通常难从水性介质中过滤或分离，但在与碳的纳米复合材料的形式下，该材料容易通过过滤从水性介质中分离。因此，该纳米复合材料可方便地用于捕获水环境中的汞。

[0019] 本发明可以有利地比其它方法更有效地从包括一种材料的气体中分离所述材料(例如污染物)。本发明与用于从含汞气体中除汞的其它方法和材料相比提供某些优点。本发明的各种实施方案的方法和材料可以比其它除汞方法更有效地从气体中捕获和脱除汞。本发明的各种实施方案的方法和材料可以比其它除汞方法更有效地运行。例如，各种实施方案的方法和材料与其它方法相比可以以更小的财政支出量除去给定量的汞。例如，各种实施方案的方法和材料与其它除汞方法相比，包括与包含碳吸附剂的其它除汞方法相比可以在给定的碳质量下除去更大量的汞。因此，各种实施方案的方法和材料与其它除汞方法相比能够使用更少的吸附剂材料(例如总体上更少的碳)以及处置更少的用过的吸附剂材料。

[0020] 在各种实施方案中，本发明提供降低含汞气体的汞含量的方法。该方法包括提供或获得碳纳米复合吸附剂。通过包括提供或获得碳前体和提供或获得基底材料的步骤制造所述碳纳米复合吸附剂。步骤还包括使碳前体和基底材料接触。该接触提供纳米复合原材料。步骤还包括加热所述纳米复合原材料。该加热提供所述碳纳米复合吸附剂。用于降低含汞气体的汞含量的方法还包括提供或获得卤素或卤化物促进剂。该方法包括促进至少一部分吸附剂材料。吸附剂材料的促进包括使吸附剂材料的所述部分与所述卤素或卤化物促进剂化学反应。吸附剂材料的促进产生促进的吸附剂。该方法包括使至少一部分促进的吸附剂与汞接触。促进的吸附剂与汞的接触形成汞-吸附剂组合物。该方法还包括从所述气体中分离至少一部分所述汞-吸附剂组合物。该分离产生具有比未净化气体低的汞含量的净化气体。

[0021] 在各种实施方案中，本发明提供制造碳纳米复合吸附剂的方法。该方法包括提供或获得碳前体。该方法包括提供或获得基底材料。该方法包括使碳前体和基底材料接触。碳前体和基底材料的接触提供了纳米复合原材料。该方法还包括加热所述纳米复合原材料。所述纳米复合原材料的加热提供了所述碳纳米复合吸附剂。

[0022] 附图简述

[0023] 在不一定按比例绘制的附图中，几个视图中的类似数字描述基本类似的部件。具有不同字母后缀的类似数字代表基本类似的部件的不同情况。附图通常示例，例如但不作为限制，本文中论述的各种实施方案。

[0024] 图1示意性示例根据各种实施方案制备促进的碳吸附剂的方法。

[0025] 图2示例根据各种实施方案导致汞氧化和捕获的化学反应的提出的机械模型。

[0026] 图3A和3B示意性示例根据各种实施方案制备促进的碳吸附剂和烟气(例如来自燃

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1020

烧)和/或来自气化系统的产物气体中的烟气除汞方法。

[0027] 图4示例根据各种实施方案的NanoG-CM测试的微粒试验燃烧器(particulate test combustor)(PTC)结果。

[0028] 图5示例根据各种实施方案的NanoG-CM测试的PTC结果。

[0029] 图6示例根据各种实施方案,在高硫烟气中用复合吸附剂捕获飞行中的汞的模型结果。

[0030] 发明详述

[0031] 现在详细提到所公开的主题的某些权利要求,在附图中示例其实例。尽管将联系枚举的权利要求描述所公开的主题,但要理解的是,它们无意将所公开的主题限于这些权利要求。相反,所公开的主题意在涵盖可包括在如权利要求规定的本公开的主题的范围内的所有替代物、修改和等同物。

[0032] 在本说明书中提到"一个实施方案"、"一种实施方案""一个实施例实施方案"等是指所述实施方案可包括特定要素、结构或特征,但不一定每一实施方案都包括该特定要素、结构或特征。此外,此类术语不一定是指同一实施方案。此外,当联系一个实施方案描述特定要素、结构或特征时,其意味着联系其它实施方案应用此类要素、结构或特征在本领域技术人员的知识范围内,无论是否明确描述。

[0033] 以范围格式表示的值应以灵活方式解释以不仅包括作为该范围的界限明确列举的数值,还包括该范围内包含的所有单个数值或子范围,就像明确列举各数值和子范围那样。例如,"大约0.1%至大约5%"的浓度范围应被解释为不仅包括大约0.1重量%至大约5重量%的明确列举的浓度,还包括所述范围内的各浓度(例如1%、2%、3%和4%)和子范围(例如0.1%至0.5%,1.1%至2.2%,3.3%至4.4%)。

[0034] 在本文中,除非上下文清楚地另有规定,术语"一种"、"一个"或"该"用于包括一种(个)或多于一种(个)。除非另有说明,术语"或"用于表示非排他的"或"。此外,要理解的是,本文所用的并且没有另行定义的用词或术语仅用于说明而非限制。章节标题的任何使用意在有助于阅读本文而非解释为限制;与章节标题相关的信息可能出现在该特定章节内或外。此外,本文中提到的所有出版物、专利和专利文献全文并入本文作为参考,就像逐一并入作为参考一样。在本文和并入本文作为参考的那些文献之间的用法不一致的情况下,并入的参考文献中的用法应被视为补充本文的用法;对于不可调和的矛盾,以本文中的用法为准。

[0035] 在本文所述的制造方法中,步骤可以以任何次序进行而不背离本发明的原理,除非明确地列举时间或操作上的次序。

[0036] 此外,指定的步骤可以同时进行,除非明确的权利要求用语提到它们单独进行。例如,要求保护的实施X的步骤和要求保护的实施Y的步骤可以在单个操作内同时进行,所产生的方法落在要求保护的方法的字面范围内。

[0037] 定义

[0038] 术语"大约"允许数值或范围的一定程度的可变性,例如在指定的数值或指定的范围界限的10%内、5%内或1%内。当给出一个范围或一连串数值的名单时,除非另有规定,也公开了该范围内的任何数值或给定的一连串数值之间的任何数值。

[0039] 本文所用的术语"烃"是指包括碳和氢原子的官能团或分子。该术语还是指通常包

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1021

括碳和氢原子但其中所有氢原子被其它官能团取代的官能团或分子。

[0040] 本文所用的术语"孔隙"是指固体物中的任何尺寸或形状的凹陷、狭缝或空穴。孔隙可以贯穿物体或部分穿过物体。一个孔隙可与其它孔隙相交。

[0041] 本文所用的术语"溶剂"是指可以溶解固体、液体或气体的液体。溶剂的非限制性实例是硅酮、有机化合物、水、醇、离子液体和超临界流体。

[0042] 本文所用的术语"空气"是指具有与通常在地平面取自大气的气体的天然组成大致相同的组成的气体混合物。在一些实例中，空气取自周围环境。空气的组成包括大约78%氮气、21%氧气、1%氩气和0.04%二氧化碳，以及少量的其它气体。

[0043] 本文所用的术语"室温"是指环境温度，其可以为例如大约15℃至大约28℃。

[0044] 本文所用的"基本"是指大多数或大部分，例如至少大约50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.99%或至少大约99.999%或更大。

[0045] 本文所用的"纳米复合材料"是指一种多相固体材料，其中一个相具有至少一个小于大约1000纳米的尺寸或其中小于大约1000纳米的重复距离将构成该材料的至少一些相隔开。在一些实施方案中，一个相具有至少一个大约1纳米-1000纳米的尺寸或大约1-1000纳米的的重复距离将构成该材料的至少一些相隔开；在另一些实施方案中，该范围的下限可以小于大约1纳米。

[0046] 本文所用的"相"是指一个空间区域，其中材料的所有物理性质基本均匀，如物理状态、结构和化学。例如，液态和气态可以是两个不同的相。例如，分布在基底上的碳材料可以是两个不同的相。例如，分布在多孔基底上的碳材料可以是两个不同的相。

[0047] 本文所用的"矿物"是指通过生物地球化学过程形成的天然存在的固体化学物质，其具有例如特有的化学组成、高度有序的原子结构和特定的物理性质。

[0048] 描述

[0049] 本发明的各种实施方案提供用于从气体中分离材料的方法和材料。在一些实施方案中，该材料可以是污染物或不想要的成分。在另一些实施方案中，该材料可以是任何合适的材料。该气体包括该材料；例如，该材料可以溶解或悬浮在该气体中。该材料包括碳纳米复合吸附剂。该方法包括提供或获得碳纳米复合吸附剂。该方法包括使气体中的至少一部分所述材料与所述吸附剂接触以形成材料-吸附剂组合物。该方法还包括从该气体中分离颗粒物。颗粒物包括至少一部分所述材料-吸附剂组合物。该分离产生分离的气体——其中所述材料的量低于原材料气体。在本文中给出实施方案的许多具体实例，其中被分离的材料是汞，其中用卤化物或卤素处理(例如促进)碳纳米复合吸附剂，或其中用其它材料处理碳纳米复合吸附剂。但是，本领域普通技术人员会由这些实例类推并且会认识到实施方案包括使用任何合适的碳纳米复合材料从气体中分离任何合适的材料(例如任何合适的污染物，例如砷、硒等)。

[0050] 在各种实施方案中，从气体中分离的材料是污染物(例如不想要或不合意的成分)并且希望从气体中除去该材料以净化气体。污染物可包括汞。污染物可包括元素汞。污染物可包括氧化汞。在各种实施方案中，该方法可包括提供促进剂。可以使该促进剂与至少一部分吸附剂材料化学反应，以形成促进的吸附剂。与污染物接触的吸附剂可包括促进的吸附剂。在各种实施方案中，该促进剂可以是卤素或卤化物促进剂。

[0051] 降低含汞气体的汞含量

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1022

[0052] 在各种实施方案中，本发明提供用于降低含汞气体的汞含量的方法和材料。该方法包括提供或获得碳纳米复合吸附剂。该方法可包括提供或获得卤素或卤化物促进剂。该方法可包括通过使至少一部分吸附剂材料与所述卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂。该方法包括使至少一部分促进的吸附剂与汞接触以形成汞-吸附剂组合物。在各种实施方案中，与汞接触的吸附剂也可包括未促进的吸附剂。该方法还包括从含汞气体中分离至少一部分汞-吸附剂组合物。该分离产生具有比原材料气体低的汞含量的净化气体。该含汞气体中的汞可以是汞的任何合适的形式，例如元素汞。汞可以悬浮或溶解在该气体中。在一些实施方案中，促进剂可以是HBr或NH_4Br，在一些实例中，可通过溴化铵NH_4Br的降解或反应提供HBr。在一些实施方案中，促进剂(例如HBr)或促进剂前体(例如NH_4Br)可以与碳纳米复合吸附剂分开或与碳纳米复合吸附剂一起以一定注射速率注入烟气中(例如可以在注射前施加到吸附剂中)。

[0053] 碳纳米复合吸附剂

[0054] 本发明实施方案提供的方法使用碳纳米复合吸附剂从气体中除去材料，例如从含汞气体中除汞。纳米复合材料由两个或更多个相构成，以使这些相在纳米级尺寸(例如1000纳米或更小)下互相密切连接。当这些纳米复合材料高度多孔，尤其是微米多孔或纳米多孔时，两种纳米复合材料的密切连接可产生该高表面积以及相应高的催化活性。当催化活性的材料，如某些形式的碳分散在具有高表面积的本体(bulk)基底上时，情况尤其如此。碳纳米复合材料可包括涂布在无机载体上或插入无机载体中的石墨烯片的薄层。

[0055] 在一些实施方案中，该碳纳米复合吸附剂可以含有大约50%或更少的碳，或大约3重量%至大约50重量%碳，或大约5重量%至大约10重量%碳。在一些实施方案中，该碳纳米复合吸附剂可以含有大约1重量%至大约99.5重量%的本体基底，或大约50重量%至大约97重量%的本体基底，或大约90重量%至大约95重量%的本体基底(例如硅藻土、蒙脱石粘土等)。

[0056] 本发明的纳米复合材料可以是任何合适的碳纳米复合材料。在一些实例中，该纳米复合材料可以是分布在适当多孔或适当高表面积的基底上的适当形式的碳。该纳米复合材料可以制造或可以由商业途径获得。在一些实施方案中，由商业途径获得该纳米复合材料，并可能需要进一步加工步骤以适当活化碳以使用于分离材料，如分离汞。适当活化该纳米复合材料的进一步加工步骤可包括用热处理(例如煅烧)、用碱处理、用卤化物或卤素处理(例如促进)或它们的组合。例如，在一些实施方案中，用卤化物或卤素处理纳米复合材料可促进纳米复合材料以在纳米复合材料中形成可将汞从元素汞转化成氧化汞(例如汞氧化物)的活性位点。在一些实施方案中，不促进该纳米复合材料。例如，在一些实施方案中，用酸或碱处理纳米复合材料可以使纳米复合材料准备好用卤化物或卤素促进，或可以使纳米复合材料获得合适的反应性。在另一些实施方案中，在使用卤化物或卤素促进之前或在使用吸附剂从气体中除去汞或其它材料之前不用酸或碱处理。

[0057] 该方法可包括使至少一部分纳米复合吸附剂与气体中的材料，如汞接触以形成组合物，如汞-吸附剂组合物。本发明不依赖于任何特定的作用机制；只要使用碳纳米复合吸附剂从气体中除去该材料，作为本发明的一个实施方案包含该方法。在一些实施方案中，汞以其元素形式被该吸附剂吸收；汞-吸附剂组合物可包括吸附剂和汞的元素形式。在一些实施方案中，汞被该吸附剂通过化学反应(如氧化)转化，以使来自该气体的汞转化成汞的氧化物(例如HgO)；汞-吸附剂组合物可包括吸附剂和汞的转化形式，如氧化汞。在一些实施方

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1023

案中，汞-吸附剂组合物可包括元素汞和转化汞，如氧化汞的组合。在一些实例中，元素汞的吸收或汞的转化可改变该吸附剂，以使吸附剂在形成该组合物后至少略微不同；例如在特定形式的汞原子转化成氧化汞后，造成转化的吸附剂的活性位置可能变得无反应性或反应性较低。

[0058] 在一些实例中，元素汞或转化的汞可保持吸收在吸附剂上直至在稍后的分离步骤中除去该汞-吸附剂组合物。例如，元素汞或转化的汞可以被吸收到，或反应并吸收到吸附剂组合物中或上，以使含汞气流中至少大约1重量%、3重量%、5重量%、10重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、99重量%、99.9重量%、99.99重量%或大约99.999重量%或更多的汞被吸收到，或反应并吸收到吸附剂组合物中或上。在一些实施方案中，在从气体中分离汞-吸附剂组合物之前，可以从该汞-吸附剂组合物中释放元素汞或转化的汞；例如，可以从该汞-吸附剂组合物中释放少于大约1重量%、3重量%、5重量%、10重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、95重量%或少于大约99重量%的汞。在一些实例中，大部分被吸收的元素汞或转化的汞可保持为汞-吸附剂组合物的一部分直至在稍后的分离步骤中除去该汞-吸附剂组合物。在一些实例中，从汞-吸附剂组合物中释放的转化汞可稍后通过分离步骤从该气体中除去。在一些实例中，已从汞-吸附剂组合物中释放的元素汞或转化的汞可以接触碳纳米复合吸附剂以形成稍后通过分离步骤除去的汞-吸附剂组合物。

[0059] 在各种实施方案中，该碳纳米复合吸附剂包括与含汞气体中的汞结合的结合位点。在一些实例中，该吸附剂材料包括与卤素或卤化物反应或用卤素或卤化物浸渍的碳以形成促进的吸附剂中的汞结合位点。在一些实例中，该吸附剂材料可包括至少部分通过用碱处理活化的碳，其中该碱活化碳可以与卤素、卤化氢和第V或VI族卤化物反应或被卤素、卤化氢和第V或VI族卤化物浸渍以形成促进的吸附剂中的汞结合位点。在一些实例中，该碳中的结合位点与含汞气体中的汞反应以形成汞-吸附剂组合物。在一些实例中，该碳的至少一部分结合位点与含汞气体中的氧化汞反应以形成汞-吸附剂组合物。

[0060] 在一些实施方案中，该碳纳米复合材料中的至少一部分碳是石墨烯形式的碳。石墨烯形式的碳在一些实施方案中可包括较高浓度的适合作为纳米复合材料的活性位点的位置。在一些实例中，石墨烯碳的某些部分可具有适合作为纳米复合材料的活性位点的位置的最高浓度：在一些实施方案中在边缘，在一些实施方案中在非边缘位置。适合作为活性位点的此类位置可通过如本文所述用卤化物或卤素处理活化。在各种实施方案中，该碳纳米复合材料中的碳可具有至少大约1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、10重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、99重量%、99.9重量%、99.99重量%或大于大约99.999重量%的石墨烯形式的碳。

[0061] 在一些实施方案中，该碳纳米复合吸附剂具有大于40微米或大于60微米的平均粒径或大于要处理的烟气流中的飞灰或夹带灰分的粒度分布，以使碳纳米复合吸附剂和灰分可以在分离步骤中通过物理手段分离。

[0062] 在一个实例中，该纳米复合材料可以是当该多孔结构中所含的卤化物盐在注入加热管道的过程中分解时被促进的(针对气相Hg氧化)碳纳米复合材料。在一些实例中，该卤

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1024

化物盐可以是溴化铵。在一些实例中，该碳纳米复合材料可包括石墨烯。在一些实例中，该纳米复合材料的非碳部分包括高表面积的多孔无机基质。

[0063] 形成碳纳米复合吸附剂的方法

[0064] 该碳纳米复合吸附剂可以获得、可以合成或它们的任何组合。例如，获得的碳纳米复合材料在适用于本发明的方法的实施方案之前可能需要进一步处理。各种实施方案提供形成碳纳米复合吸附剂的方法、由此形成的碳纳米复合吸附剂或碳纳米复合吸附剂与含汞气体的组合。例如，制造碳纳米复合吸附剂的方法可包括提供或获得碳前体，其中该碳前体提供碳纳米复合吸附剂中的碳。该方法可包括提供或获得基底材料，其中该基底材料提供碳纳米复合吸附剂中的本体基底。该方法可包括使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料。该方法可包括加热该纳米复合原材料。纳米复合原材料的加热提供了纳米复合吸附剂。在使用前，可任选对该纳米复合吸附剂施以加工步骤，如用碱处理，如用卤素或卤化物处理，这能在碳纳米复合材料上形成可与元素汞反应以将汞例如转化成氧化汞（例如汞氧化物）的活性位点。

[0065] 在一些实例中，使用基底，如粘土（例如提供开放和多孔的下部结构的基底），可以使碳水化合物（例如碳前体）与该基底接触。可以加热所得混合物，这产生具有低碳密度的碳层，其覆盖该基底材料的开放多孔结构。在一些实施方案中，在加热该混合物时，基底可以溶胀。可以通过由加热步骤造成的碳前体的化学反应，包括分解反应，包括例如热解、脱水或脱羧反应制造碳层。在一些实施方案中，制成的碳层包括石墨烯形式的碳，例如作为石墨烯带。石墨烯形式的碳，尤其在其边缘，在一些实施方案中可包括较高浓度的适合作为纳米复合材料的活性位点的位置。该碳涂布在高度多孔基质中无规堆叠的粘土粒子的表面。在实例中，可以将卤化物或卤素引入吸附剂，促进碳并增强吸附剂对汞的反应性。卤化物或卤素可以以各种形式引入。

[0066] 在一些实施方案中，可以“在飞行中”产生促进的吸附剂。这可以通过例如使卤素的任何组合的蒸气在飞行中与碳纳米复合吸附剂接触实现。可以通过在输运空气流或含汞的污染气流（要从中除汞）中使卤素的任何组合的蒸气与碳纳米复合吸附剂接触实现碳纳米复合吸附剂在飞行中的促进。可以将粒子分散在输运空气（或其它气体）流中，其将该卤素-/卤化物促进的碳吸附剂粒子送往烟道或其它污染气流，然后从中除汞。在一些实施方案中，可以将粒子直接分散在烟气流中。

[0067] 在飞行中促进的简单性和所带来的成本节省是有利的。可以消除处理设施的资本设备成本、运行成本和运输成本。在飞行中的制备可以利用现有硬件和运行程序并有助于确保促进的吸附剂始终新鲜并因此更有反应性。在飞行中的制备能够快速现场调节吸附剂的促进程度以确保反应性足以匹配烟气变化的要求（如改变燃料或降低负荷时可能需要的那样），因此进一步优化汞捕获的经济性和效率。

[0068] 碳前体

[0069] 制造碳纳米复合吸附剂的方法可包括提供或获得碳前体，其中该碳前体提供碳纳米复合吸附剂中的碳。可以通过由加热步骤造成的碳前体的化学反应，包括分解反应，包括例如热解、脱水或脱羧反应制造该纳米复合材料中的碳层。

[0070] 碳前体可包括任何合适的碳前体，以使加热步骤将碳前体和基底转化成合适的碳纳米复合吸附剂。例如，碳前体可以是任何糖源，如碳水化合物（糖类），包括例如红糖、麦芽

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1025

糖、焦糖、蔗糖、玉米糖浆、糖蜜、糖或糖加工废品，如甜菜糖废品、蔗糖废品等。碳前体可以是任何合适的淀粉或淀粉源。

[0071] 在一些实例中，碳前体可以以碳纳米复合吸附剂的原材料的大约1重量%至大约99重量%，大约20重量%至大约80重量%，或大约40重量%至大约60重量%存在。在一些实例中，碳前体可以以碳纳米复合吸附剂的原材料的大约50%或更少碳、或大约3重量%至大约50重量%碳、或大约5重量%至大约10重量%碳存在。这一段中的重量%是指基于碳前体和基底材料的总重量的重量百分比。

[0072] 基底材料

[0073] 制造碳纳米复合吸附剂的方法可包括提供或获得基底材料，其中该基底材料提供碳纳米复合吸附剂中的本体基底。

[0074] 该基底材料可包括任何合适的基底材料，以使加热步骤将碳前体和基底材料转化成合适的碳纳米复合吸附剂。该基底可包括任何合适的多孔材料。例如，该基底材料可以是硅藻土、沸石、多孔矿物(例如粘土)，包括例如蒙脱石(例如蒙脱土、膨润土、绿脱石、皂石)、高岭土、伊利石、绿泥石、海泡石或绿坡缕石。在一些实例中，该基底可包括聚合物、非金属、金属、类金属、陶瓷或混合物和共混物，以及它们的复合材料和合金。该材料可以是合成的或天然存在的或天然衍生的材料。合成聚合物的实例包括任何常见的热塑性材料和热固性材料。金属的实例包括铝、钛、铜、钢和不锈钢。陶瓷的实例包括任何形式的氧化铝、氧化锆、二氧化钛和二氧化硅。天然存在或天然衍生的材料的实例包括木材、木复合材料、纸、乙酸纤维素和地质地层，如花岗岩或石灰石。非金属的实例包括各种形式的碳，如石墨或碳。类金属的实例包括硅或锗。多孔材料可以是建筑材料，如混凝土或沥青。

[0075] 在一些实例中，基底材料可以以碳纳米复合吸附剂的原材料的大约1重量%至大约99重量%，大约20重量%至大约80重量%，或大约40重量%至大约60重量%存在。这一段中的重量%是指基于碳前体和基底材料的总重量的重量百分比。

[0076] 接触和加热

[0077] 制造碳纳米复合吸附剂的方法可包括使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料。该方法可包括加热(例如提供能量给)纳米复合原材料。加热(或以其它手段提供能量给)纳米复合原材料提供了纳米复合吸附剂。

[0078] 该接触可以以任何合适的方式进行。该接触将碳前体和基底材料混合，以便在加热该凝聚体(conglomeration)时(或施以任何其它合适的能量源)时，形成碳纳米复合吸附剂。可以进行该接触以使碳水化合物大致均匀分布在基底上。在一些实例中，可以添加水或另一溶剂以助于碳前体分布在基底上。在碳前体和基底的混合物中包括水的实例中，该凝聚体可以在加热之前干燥。干燥可以以任何传统方式进行(例如对流、传导、微波等)，包括在溶剂的沸点附近或以上(在水的情况下为例如50℃-120℃或更高)、在大气压下、在压力下或在真空下加热。

[0079] 然后可以加热碳前体和基底的接触组合物以形成碳纳米复合吸附剂。该加热足以造成将碳前体转化成碳纳米复合材料中存在的碳形式的化学反应(例如分解反应)，包括例如热解、脱水或脱羧反应。该加热可以在任何合适的温度下进行以充分形成碳纳米复合材料，例如大约50℃、100℃、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃、1100℃或大约1200℃。该加热可以进行任何合适的时间以充分形成碳纳米复合材料，例如

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1026

超过大约1分钟、2分钟、5分钟、10分钟、30分钟、1小时、1.5小时、2小时、3小时、4小时、5小时、10小时或超过大约24小时。该加热可以在任何合适的装置中进行，例如能使加热的空气在被加热的混合物周围流动的装置或炉。可以根据装置和纳米复合材料加速或延长该加热。

[0080] 卤素或卤化物促进剂

[0081] "卤素"被定义为周期表第VIIA族中包括的元素成员(第VIIA族[CAS]相当于第VIIB族[IUPAC])。卤素的分子元素形式，包括F_2、Cl_2、Br_2和I_2相对不与热烟气中的元素汞反应。任何卤素离子、气体或化合物可以是促进剂。

[0082] 降低含汞气体的汞含量的方法的实施方案包括提供或获得卤素或卤化物促进剂。该方法包括促进至少一部分吸附剂材料。吸附剂材料的促进包括使一部分吸附剂材料与卤素或卤化物促进剂化学反应或用卤素或卤化物促进剂浸渍一部分吸附剂材料。该卤素或卤化物促进剂可衍生自另一化合物(例如促进剂前体)的反应或降解。吸附剂材料的促进产生促进的吸附剂。吸附剂材料的促进可以在注入气流中之前、在注入气流中的过程中、在注入气流中后进行，或它们的组合，其中该气流可以是含汞气流、输运气流或其组合。在一些实例中，可以在促进剂和吸附剂反应之前将促进剂添加到吸附剂中，以使该促进剂添加至的气流的热造成吸附剂的促进。例如，该促进剂可以作为气体、作为溶解在液体中的气体或作为固体，如盐，或溶解在液体(例如水)中的其它物质(例如酸)添加。在促进剂在液体，如水中加入的实例中，可以使水干燥，这可以使促进剂附着到纳米复合吸附剂上、浸渍纳米复合吸附剂或与纳米复合吸附剂反应，或它们的组合。在一些实例中，预添加的促进剂可以是铵盐，如氯化铵、溴化铵或碘化铵，包括例如单-、二-、三-或四烷基卤化铵，或NH_4^+卤化物盐。在一些实例中，可以在接近促进时或在促进时将促进剂添加到吸附剂中；例如，促进剂可以与吸附剂一起添加到气流中或其在加热的气流，如含汞气流或进料气流内接触吸附剂。在一些实例中，该促进剂可以是NH_4Br。

[0083] 在一些实施方案中，该促进剂可以是HBr，在一些实例中，可通过促进剂前体，如溴化铵、溴化钠或溴化钙的降解或反应提供HBr。该促进剂可以是HCl，在一些实例中，可通过促进剂前体，如氯化铵、氯化钠或氯化钙的降解或反应提供HCl。该促进剂可以是HF，在一些实例中，可通过促进剂前体，如氟化铵、氟化钠或氟化钙的降解或反应提供HF。在一些实例中，促进剂(例如HBr或HCl)或促进剂前体(例如NH_4Br、NaBr、$CaBr_2$、NH_4Cl、NaCl、$CaCl_2$)可以与碳纳米复合吸附剂分开或与碳纳米复合吸附剂一起注射到烟气中(例如可以在注射前施加到吸附剂中，在相同位置同时注射，或在不同位置同时注射)。

[0084] 无意将实施方案局限于任何特定的作用机制，在各种实施方案中，将卤素或来自卤化氢酸的质子添加到碳边缘结构上的碱性卡宾位点上形成了碳正离子，其从中性汞原子接收电子，以形成结合到吸附剂表面上的氧化汞物类。该反应性位点也可以在碳上的活性位点生成反应性卤素基团或碳基团。由此该碳纳米复合吸附剂提供可氧化汞并促进其捕获在碳纳米复合吸附剂上的高反应性含卤素试剂。在一些实施方案中，含有溴或由溴或溴试剂促进的吸附剂预计比由氯或氯试剂促进的相应吸附剂更具反应性并且比由碘或碘试剂促进的吸附剂便宜。

[0085] 卤素和酸性物类与促进的碳纳米复合吸附剂上的结合位点的反应可产生用于氧化汞的活性位点。其它金属离子，如铬、锡、砷、镓、Sb、Pb、Bi、Cd、Ag、Cu、Zn、Se或其它污染物

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1027

也可以与该碳上的氧化位点反应。

[0086] 在一些实施方案中，添加到碳纳米复合吸附剂中并与其反应的卤素或卤化物促进剂可包括，例如但不限于，蒸气或气态形式的分子卤素、在有机溶剂中的分子卤素、蒸气、液体或溶液形式(例如在水或非水溶剂，如醇或其它有机溶剂中)的第V族或第VI族卤化物，分别例如PBr_3或SCl_2。

[0087] 还提供有机溶剂包括氯化烃，如二氯甲烷，烃溶剂，包括例如，石油醚、轻石油(ligroin)、戊烷、己烷、甲苯和苯，二硫化碳、废溶剂、醚、再循环溶剂、超临界溶剂，如超临界CO_2，水(尽管在第V族或第VI族卤化物的情况中不行)和如本领域技术人员显而易见的其它溶剂的实施方案。

[0088] 在一些实施方案中，该方法可包括将附加的卤素或卤化物促进剂添加到所述促进的吸附剂中。该附加的卤素或卤化物可以是本文中被描述为适合作为第一卤素或卤化物的任何卤素或卤化物。例如，该附加的卤素或卤化物促进剂可包括HI、HBr、HCl、与卤素结合的第V族元素或与卤素结合的第VI族元素。

[0089] 在各种实施方案中，促进至少一部分吸附剂材料的步骤可以至少部分在含汞气体与该吸附剂接触之前进行。在一些实例中，促进至少一部分吸附剂的步骤可以至少部分在含汞气体与该吸附剂接触的过程中进行。在一些实例中，可以将碳纳米复合吸附剂以一定注射速率注射到气流中，其中将至少一种促进剂以一定注射速率单独注射到气流中，由此飞行中的反应产生促进的吸附剂。在一些实例中，该促进剂可以在气相中或作为蒸气反应。在一些实例中，每100克碳纳米复合吸附剂材料加入大约0.01克至大约200克，或大约0.1克至大约100克，或大约1克至大约30克促进剂。在一些实例中，吸附剂和促进剂注入的气流之一或两者可以是输运气体、烟气流(例如含汞气体)或其组合。在一些实例中，注入气体中的促进剂注射速率和吸附剂注射速率至少部分由净化气体的监测汞含量确定。

[0090] 吸附剂和含汞气体中的汞接触

[0091] 在降低含汞气体的汞含量的方法的实施方案中，该方法可包括使至少一部分促进的吸附剂与含汞气体中的汞接触。促进的吸附剂与含汞气体中的汞的接触包括使促进的吸附剂与含汞气体接触。促进的吸附剂与汞的接触形成汞-吸附剂组合物。该接触可以在任何合适的位置进行。例如，该接触可以在气体中进行。在另一实施方案中，该接触可以在水性液中进行。在另一实例中，该接触可以在气体中进行，随后也可以在水相，如洗涤器中进行接触。

[0092] 在各种实施方案中，可以使用汞排放的测量结果作为反馈以助于控制吸附剂注射速率。由此可以实现对吸附剂和任选组分水平的更严密控制，这有助于确保以最低限度的促进剂和吸附剂要求满足除汞要求，由此使相关的成本最小化。在一个实施方案中，在注射位置下游，例如在烟囱的废气中连续测量汞排放。在各种实施方案中，至少一部分促进的吸附剂与含汞气体中的汞的接触可以在颗粒物控制装置之间进行。

[0093] 从含汞气体中分离至少一部分汞-吸附剂组合物

[0094] 在降低含汞气体的汞含量的方法的实施方案中，该方法包括从气体中分离至少一部分汞-吸附剂组合物。该分离产生具有比原材料含汞气体低的汞含量的净化气体。在一些实施方案中，从含汞气体中分离至少一部分汞-吸附剂组合物包括从该气体中分离颗粒物，其中所述颗粒物包含至少一部分汞-吸附剂组合物。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1028

[0095] 在一些实例中，从含汞气体中分离颗粒物的步骤包括在颗粒物分离器中从该气体中分离颗粒物，该颗粒物分离器可以是任何合适的分离器。该颗粒物分离器可包括一个或多个旋风分离器、静电除尘器、织物分离器、洗涤器或如本领域中已知的其它颗粒物脱除装置。在一些实施方案中，可以使用静电除尘器，接着洗涤器。在另一些实施方案中，可以使用静电除尘器，无洗涤器，或可以使用另一颗粒物分离器。可充当颗粒物分离器的一些装置还可具有其它功能，例如洗涤器还可如下文进一步描述从气流中除去SO_2或SO_3。在包括汞与吸附剂在水相中，例如在洗涤器中接触的实施方案中，通过汞与吸附剂在水相中的反应或相互作用而在水相内发生的该气体的除汞可被视为从该气体中分离汞-吸附剂组合物。

[0096] 在一些实例中，通过从含汞气体中分离颗粒物，可以从含汞气流中除去至少大约20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、99重量%、99.9重量%、99.99重量%或大约99.999重量%或更多的汞。如本文中论述，汞可以以元素汞形式、转化的汞，如氧化汞(例如汞氧化物)形式除去。

[0097] 洗涤器

[0098] 在降低含污染物的气体的污染物含量的方法的各种实施方案中，可以使用水洗涤器。水洗涤器能使水性液体或水性浆料接触气流。洗涤器可以将水性材料喷洒、喷雾或以其它方式分布在气流流过其中的空间内，以提高在洗涤器中接触该气体的液体的表面积。该水溶液可落到洗涤器底部，在此其可再循环回顶部，或取出以再生、净化或更换。该水洗涤器可以是任何合适的水洗涤器。在一些实例中，该水洗涤器可以从气流中除去一种或多种污染物。

[0099] 洗涤器可以从气流中除去颗粒物。例如，当包含颗粒物的气流经过洗涤器时，接触到微滴或其它形式的水溶液的颗粒物会粘在或浸渍在该水溶液中。随着水溶液落到洗涤器的底部，粒子随其落下。该水溶液可以带着其中的至少一些粒子再循环回洗涤器顶部。该水溶液可具有任何合适的稠度，如自由流动的透明液体、具有悬浮固体的液体或任何合适粘度的浆料。连续或分批地，可以净化或更换洗涤器中的水溶液，以除去例如粒子、污染物或污染物副产物。在一个实例中，可以如US 2007/0167309中所述分离和再生水溶液中的吸附剂。

[0100] 在各种实施方案中，该方法可包括从含污染物的气体中除去至少一些SO_2或SO_3(例如降低SO_2或SO_3的浓度)。可以以任何合适的方式进行脱除。在一些实例中，水洗涤器可以例如通过洗涤器中的水中存在的化学化合物与SO_2或SO_3的反应从气流中除去SO_2或SO_3。洗涤器中的水中包括的可与SO_2或SO_3反应的化学化合物的一些实例包括在水中形成碱性溶液的盐，例如具有任何合适的抗衡离子，例如铵(NH_4^+)、钠(Na^+)、钾(K^+)、镁(Mg^{+2})或钙(Ca^{+2})的碳酸盐(CO_3^{-2})、碳酸氢盐(HCO_3^-)或氨基甲酸盐($OCONH_2^-$)。例如，该碱性盐可以是碳酸铵($(NH_4)_2CO_3$)、碳酸氢铵($(NH_4)HCO_3$)或氨基甲酸铵($(NH_4)OCONH_2$)。

[0101] 在各种实施方案中，促进剂或促进剂前体可以在洗涤器的水溶液中。在一些实施方案中，可以将促进剂(例如HBr)直接添加到水洗涤器中的水中。在一些实例中，可以将促进剂前体(例如NH_4Br)直接添加到水洗涤器中的水中，其可以在此分解形成促进剂(例如HBr)。可以将促进剂前体注射到热气体(例如热载气或烟气流)中，其可以在此转化成促进剂，随后该气流可进入洗涤器，在此该前体吸收或溶解在洗涤器中的水中。该促进剂或促进剂前体可以以任何合适的方式进入洗涤器的任何合适的部分，例如其可以在进入洗涤器之

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1029

前进入烟气流，其可以单独注射到洗涤器的气相中，或其可以注射到洗涤器的水相中。

[0102] 在一些实施方案中，洗涤器中的水溶液可包括活性炭纳米复合吸附剂。在这样的实施方案中，该洗涤器可通过使该活化的吸附剂在水相中与来自气流的一种或多种污染物反应或吸收来自气流的一种或多种污染物而从气流中除去一种或多种污染物，如汞。该纳米复合材料可以以任何合适的方式在任何合适的位置进入洗涤器，例如其可以在进入洗涤器之前进入烟气流，其可以单独注射到洗涤器的气相中，或其可以注射到洗涤器的水相中。任选地，包括活性炭纳米复合吸附剂的水溶液可包括可与该气流中的污染物反应的其它化学品，以使该洗涤器可除去多于一种类型的污染物。例如，除活性炭纳米复合吸附剂外，水洗涤器溶液还可包括可与SO_2反应的碱性盐。

[0103] 在一些实例中，碳纳米复合材料可以在该洗涤器中活化，如在洗涤器的水中包括促进剂的实施方案中。可以将碳纳米复合材料直接添加到洗涤器中（例如添加到气相或液相中），或在洗涤器之前添加到流入洗涤器的气流中。可以在颗粒物控制装置（例如ESP）和洗涤器之间的任何合适的点加入碳纳米复合材料。在一些实例中，可以将碳纳米复合材料和促进剂或促进剂前体都注射到热气流（例如热载气或烟气流）中，在此在进入洗涤器之前可以形成促进的碳纳米复合吸附剂。在一些实施方案中，可以用促进剂或促进剂前体涂布碳纳米复合材料并将涂布的碳纳米复合材料注射到热气体（例如热载气或烟气流）中，其可在此转化成促进剂，随后吸收在洗涤器中的水中。

[0104] 在包括ESP和洗涤器的实施方案中，碳纳米复合材料可任选在ESP之前以及在湿洗涤器中用于污染物脱除。在这种实施方案中，ESP可除去纳米复合材料-污染物。或者，该碳纳米复合材料可用在洗涤器中并且不在ESP之前使用。或者，该碳纳米复合材料可以仅在ESP之前使用并且不用在洗涤器中或不主要用在ESP中。

[0105] 碱性组分

[0106] 在一些实例中，从含汞气流中除汞的方法可包括将碱性（alkaline）（例如碱性（basic））组分注射到含汞气体中。在一些实例中，该碱性组分包括碱金属或碱土金属元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐。

[0107] 在各种实例中，与碳纳米复合吸附剂分开或一起添加碱性组分可改进汞捕获，在一些实例中超过促进的和未促进的碳纳米复合吸附剂。各种因素会影响碱性组分的添加效力，例如烟气污染物、烟气成分（例如SO_2、NO_x、HCl等）、运行温度、汞形式和汞浓度。在一些实例中，可以调节碱性组分/活性炭比率以针对给定的现场条件组进行优化。

[0108] 稳定剂

[0109] 在一些实例中，可以将稳定剂添加到促进的吸附剂中。该稳定剂可以是汞稳定剂。在一些实施方案中，提供了将汞稳定剂添加到促进的碳吸附剂中以制造双功能吸附剂的方法。此类稳定剂可以在卤素/卤化物的添加和反应之前或之后依序加入。在一些实施方案中，卤素/卤化物包括Br或HBr，且汞-稳定剂可包括S、Se、H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2、P_2S_5及其组合。

[0110] 吸附剂的再生

[0111] 在用于从含汞气流中分离汞的方法或材料的任何实施方案中，可以再生该碳吸附剂；可以除去来自烟气的使吸附剂中毒的污染物；并可以将吸附剂再促进以恢复汞吸附活性。再生的吸附剂然后再用于该方法。在共同待审的共有PCT专利申请No. PCT/US04/12828

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1030

(名为"PROCESS FOR REGENERATING A SPENT SORBENT",其全文并入本文作为参考)中描述了吸附剂再生技术的详细实例。

[0112] 示例性方法

[0113] 在各种实施方案中,除来自燃烧系统的烟气外,本文中论述的碳纳米复合吸附剂、除汞方法和任选添加剂还可用于来自气化系统、合成气发生器的产物或排出气体和其它含汞气流的汞控制。因此,应该理解的是,本说明书通篇所用的术语燃烧系统和烟气如本领域技术人员理解的那样同样适用于气化系统和合成气或燃料气。

[0114] 现在参照图1,显示了示例根据各种实施方案制备促进的碳吸附剂的方法的方框流程图。方框10示例提供碳纳米复合吸附剂,在方框20处示例添加卤素或卤化物促进剂,其与碳反应以产生促进的碳纳米复合吸附剂。在卤素或卤化物在例如溶剂中加入的实施方案中,可以如方框20A所示除去溶剂。方框30指示添加在方框30中示例的任选次要组分,其与方框20或20A的产物反应以产生促进的碳纳米复合吸附剂。在卤素或卤化物促进剂和/或次要组分在例如溶剂中加入的实施方案中,可以如方框30A所示除去溶剂。

[0115] 在图1中,步骤50之前的步骤在用促进的吸附剂处理烟气流之前产生促进的吸附剂。一种或多种促进剂的添加和与促进剂的反应或相互作用(这导致该吸附剂的促进)可以在任何合适的位置进行。在一些实例中,可以在热气流中,如在烟气流中,或如在热载气流中促进该吸附剂。在一些实施方案中,可以在将吸附剂注射到热气流中之前将促进剂添加到吸附剂中。在一些实施方案中,可以将促进剂与吸附剂一起添加到热气流中,在本文中称作吸附剂的"飞行中"促进。因此,在一些实施方案中,在步骤50之前,促进剂和吸附剂可以一起或分开注射到烟气流或另一热气流中。

[0116] 再参照图1,路径10-40包括如方框10所示提供碳纳米复合吸附剂和如方框40所示将卤素或卤化物促进剂和次要组分一起添加到吸附剂中,它们与吸附剂反应以产生促进的碳纳米复合吸附剂。在一种或多种组分在溶剂中加入的实施方案中,可以如方框40A所示提供溶剂脱除步骤。

[0117] 再参照图1,也示例了如方框50所示用如本文所述制备的促进的碳纳米复合吸附剂处理烟气流的实施方案。

[0118] 现在参照图2,示例了由科学证据展开的解释促进化合物的性质的理论,其无意将本发明的实施方案限于任何具体操作理论。本发明的方法包括使用碳纳米复合材料以任何合适的方式从气体中除汞。

[0119] 例如,如图2中所示,溴化氢可以与碳纳米复合吸附剂的不饱和结构反应。可以由例如溴化铵提供溴化氢。仅举例而言,碳纳米复合吸附剂上的碳的反应性部分可以是该碳的石墨烯片结构的边缘上的卡宾物类。分子溴或其它溴化合物可反应形成类似结构——其具有可有效用于氧化汞(其随后被该吸附剂捕获)的正碳。

[0120] 含碳的溴化物化合物的形成提高了碳纳米复合材料对汞和其它污染物的反应性。另外,所得溴化物化合物独特地适合促进汞的氧化。该氧化的效率可来自该卤化物对氧化过程中汞上的正电荷开发的促进效应,这在化学领域中已知为特定的催化效应。因此,随着汞电子被吸引到正碳上,卤素阴离子电子可以从另一侧推入,以稳定汞上的正电荷并发和降低该氧化过程的能量要求。由于该离子的外4p轨道中的高度可极化电子,溴化物尤其具有反应性。因此,将HBr或Br_2添加到碳纳米复合材料中可形成类似的溴化碳,其中正碳可借

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1031

助溴离子氧化汞。

[0121] 图3A显示汞控制系统100的示意性流程图，其包括根据本发明的实施方案制备促进的碳吸附剂和烟气除汞。提供了碳纳米复合吸附剂储器110、任选的卤素/卤化物促进剂储器120、任选的次要组分储器130和任选的碱组分储器180，它们各自分别具有相应的流量控制装置201、202、203和207/208/209。具有相应的流量控制器201、202和203的储器110、120和130可以与传输线路113和115一起独立地使用，一起使用或完全不使用。例如，具有控制器201的储器110可以与传输线路113一起使用以独立地和单独地在注射点114注入材料，同时，具有相应的流量控制器202和/或203的任选储器120和/或130可以与传输线路115一起使用以独立地和单独地在注射点116注入材料。与任选的碱组分储器180一起，任选的流量控制装置207、208和209可以独立使用，一起使用或完全不使用。

[0122] 储器110、120、130和180通过它们各自的流量控制装置并经由相应的管路连向传输线路113和115。任选的碱组分储器180也可以通过各自的流量控制装置并经由相应的管路连向传输线路118。由气体源169向传输线路113提供空气、氮气或其它输运气体源以携带从储器110、120、130和180排出的材料并将此类材料经注射点114注射到污染的烟气流15中。由气体源170向传输线路115提供空气、氮气或其它输运气体源以携带从储器110、120、130和180排出的材料并将此类材料经注射点116注射到污染的烟气流15中。由气体源171向传输线路118提供空气、氮气或其它输运气体源以携带从储器180排出的材料并将此类材料经注射点119注射到烟气流15中。气体源169、170和171可以视需要相同或不同。或者，可以通过气体源170向传输线路113、115和118提供输运气体(没有显示，从源170连向传输线路113和/或118)。尽管气体源169、170和171在图3A中显示为压缩机或鼓风机，如本领域普通技术人员会认识到的本领域中已知的任何传输能量源是可接受的。例如，在120作为液体添加的情况下，169可以是泵。

[0123] 为清楚起见，在图3A中显示了单注射点114、116和119，尽管本领域普通技术人员会理解，多注射点也在本发明的范围内。将光学密度测量装置204连向传输线路113或115(或118，未显示)以提供随时间变化的代表传输线路113、115或118内的光学密度的信号。

[0124] 在注射点116和119下游提供颗粒物分离器140。例如但非限制地，颗粒物分离器140可包括一个或多个织物过滤器、一个或多个静电除尘器(下文称作“ESP”)或如本领域中已知的其它颗粒物脱除装置。应该进一步指出，可相继或并列存在多于一个颗粒物分离器140，当并列存在、相继存在或存在它们的组合时，注射点116和119可以在140上游和/或下游的位置。颗粒物分离器140可至少产生主要气态(“净化”)流42和包括分离的固体材料的流141。吸附剂/灰分分离器150可以将流141分离成主要灰分流152和主要吸附剂流151。或者，未显示地，流141可作为废物流弃置或直接送往任选的吸附剂再生器160。然后可将流151送往任选的吸附剂再生器160，这产生再生吸附剂流161和废物流162。

[0125] 在任选的ESP 140后提供任选的水洗涤器190。水洗涤器190可以与ESP 140一起或不与ESP 140一起提供。洗涤器190可以从气流中除去颗粒物，可以通过与碱性水性液体的化学反应从气流中除去污染物，如SO_2，可以通过与洗涤器中的活性炭纳米复合吸附剂反应或被其吸收从气流中除去污染物，如汞，或它们的任何合适的组合。除了或代替在单元140之前注入和促进碳纳米复合吸附剂，可以向水洗涤器190提供促进剂120或促进剂前体。可以将该促进剂或促进剂前体注射到气流42中，或可以直接提供到洗涤器中(没有显示120/

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1032

130和190之间的传输线路)。促进剂或促进剂前体可以作为用促进剂或促进剂前体涂布或与促进剂或促进剂前体结合的碳纳米复合吸附剂在洗涤器190之前提供或提供到洗涤器190中。涂布或结合的吸附剂/前体的促进可以在洗涤器190中,在该洗涤器前的气流42中或在向42或190输送活化的纳米复合材料的加热载气线路(未显示)中进行。除了或代替在单元140之前注入和促进碳纳米复合吸附剂,可以向水洗涤器190提供碳纳米复合材料。可以将该碳纳米复合材料注射到气流42中,或可以直接提供到洗涤器中(没有显示110和190之间的传输线路)。洗涤器中的水溶液可以在分批或连续法中再生或更换,以除去吸收的颗粒物、吸收的污染物或吸收的污染物副产物。

[0126] 在废气流35中提供对汞的任选连续排放监测器(下文称作"CEM")205以提供随时间变化的代表废气流35中的汞浓度的电信号。任选的汞CEM 205和流量控制器201、202、203、207、208和209经由任选线路227(或无线)电连接到任选的数字计算机(或控制器)206上,其接收和加工信号并可以控制促进的碳吸附剂的制备和注射到污染的烟气流15中。

[0127] 在示例性运行中,可以将碳纳米复合吸附剂和/或任选的促进剂和/或任选的碱组分注射到污染的烟气流15中。在注入的材料与污染的烟气流15接触后,注入的材料降低汞浓度,以将污染的烟气转化成汞减少的烟气流25。分别地,可以通过分离器140从汞减少的烟气流25中除去注入的材料,弃置或通过任选分离器150进一步分离,和弃置或通过任选再生器160再生。或者或另外,洗涤器190可以借助促进的碳纳米复合材料除去SO_2、污染物,如汞,除去颗粒物,或它们的任何组合。然后通过任选的CEM 205监测汞减少的"净化"烟气流42和/或35的汞含量,这向任选的计算机/控制器206提供相应的信号。来自206的逻辑和优化信号随后可根据本领域中公知的控制算法调节流量控制器201、202、203、207、208、209以使废气流35中的汞浓度保持在所需界限内。也可以手工或通过另一些自动化手段根据本领域中公知的控制算法调节流量控制器201、202、203、207、208、209以使废气流35中的汞浓度保持在所需界限内。

[0128] 再参照图3A,示例了用于制备和注射碳纳米复合吸附剂、促进的碳吸附剂、卤素和卤化物促进剂和/或碱组分的几个实施方案。流111用于从储器110引入碳纳米复合吸附剂,其手动或在计算机206的指导下通过流量控制器201计量加入。卤素/卤化物可以根据几个提供的方法的任一种与碳纳米复合吸附剂结合和反应。卤素/卤化物(120和/或130)可经由传输线路121(和/或131)直接并入传输线路115(或113)中,在其内在注射点116(或114)之前与碳纳米复合吸附剂(例如在储器110)接触和反应。这一选项是在本文中被称作根据本发明的促进的碳吸附剂的"飞行中"制备的一种形式。此外,卤素/卤化物(120和/或130)可通过传输线路121(和/或131)经由烟气流15并入传输线路115和注射点116,其在传输线路113中传输并在注射点114注入碳纳米复合材料后与烟气流15中的碳纳米复合材料(例如来自储器110)接触和反应。这一选项是在本文中被称作根据本发明的促进的碳纳米复合吸附剂的"飞行中"制备的另一形式。此外,卤素/卤化物可经由传输线路121b与进入传输线路113和/或115之前的碳纳米复合吸附剂合并。再进一步,卤素/卤化物可以通过经传输线路121c引入储器110而与碳纳米复合吸附剂接触和反应。当例如储器110包括碳纳米复合吸附剂的沸腾床或流化床时,可以使用这一选项,卤素/卤化物以气体形式或作为蒸气流经该床。在另一些实施方案中,卤素/卤化物可以如上文论述以液体形式或在溶剂中与碳纳米复合吸附剂接触,然后如果必要,如参照图1论述的实施方案中提到的那样,提供溶剂脱除(未

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1033

显示在图3A中)。

[0129] 类似地,任选的次要组分可以经由传输线路131直接在传输线路115(和/或113)中,或任选如上文参照卤素/卤化物所述经由传输线路131b和131c接触和反应。

[0130] 类似地,来自储器180的任选的碱组分可以直接在传输线路113和/或115中添加,或可以由传输线路118单独注入,以保持独立和/或在烟气流15的下游结合以与碳纳米复合吸附剂、促进的碳或任选的次要组分协同作用。可以针对现场特有的运行条件和烟气条件优化任选碱组分的量的现场变化(相对于碳纳米复合吸附剂、促进的碳或任选的次要组分)。

[0131] 图3B显示汞控制系统300的示意性流程图,其包括根据本发明的实施方案制备促进的碳吸附剂和烟气除汞。碳吸附剂310可以经线路395注射到位置396或经线路390注射到位置391。促进的碳吸附剂320可以经线路395注射到位置396或经线路390注射到位置391。碳吸附剂310可以在飞行中促进,如通过将线路390和/或395将碳吸附剂310注射到位置391和/或396并经线路380将卤素/卤化物促进剂340注射到位置385,或通过经线路390和/或395将碳吸附剂310注射到位置391和/或396并经线路350将卤素/卤化物促进剂340注射到位置355和/或经线路360将卤素/卤化物促进剂340注射到位置365和/或经线路370将卤素/卤化物促进剂340注射到位置375。

[0132] 除了或代替在任选的ESP单元之前使用促进的碳纳米复合材料,可以使用任选的洗涤器单元通过在该洗涤器中使用促进的碳而除去污染物,如汞,通过在该洗涤器中使用碱性水溶液而除去污染物,如SO_2,在该洗涤器中除去颗粒物,或它们的任何组合。材料,如促进剂或碳纳米复合吸附剂可以在洗涤器中或在ESP和洗涤器之间注射到洗涤器中。促进的吸附剂320可以经线路397注射到洗涤器中。碳吸附剂310可以在飞行中促进,例如通过碳吸附剂310经由加热载体线路(未显示)与促进剂340一起注射到洗涤器中。卤素/卤化物促进剂340可以经线路381添加到洗涤器中,同时经线路397加入碳吸附剂310,并可以在洗涤器内促进该吸附剂。

[0133] 在组分之间的接触和反应在液相或溶剂相中进行的一些实施方案中,可以提供此类液体和/或浆料混合物的搅拌。在一些实施方案中,卤素/卤化物促进剂和任选的次要组分以溶液形式注射到碳纳米复合吸附剂中或上。在一些这样的实施方案中,可随后提供如本领域中已知的干燥、过滤、离心、沉降、滗析或其它溶剂脱除法。

[0134] 在该卤素/卤化物促进剂是气体或蒸气形式的实施方案中,其可以酌情在空气、氮气或其它气体中稀释。可以使卤化物/卤素气体,例如气态HBr或Br_2经过颗粒或纤维状的碳纳米复合吸附剂的沸腾床或流化床,可以通过气体夹带从该床的顶部取出如此制成的促进的碳吸附剂以供注射。

[0135] 在一些实施方案中,次要组分可包括碘或其它卤素、氢卤化物,包括但不限于HI、HBr、HCl、与分子卤素结合的第V族或第VI族元素,如SCl_2等。在一些实施方案中,该促进的碳吸附剂可包括大约1克至大约30克卤素/卤化物/100克碳纳米复合吸附剂材料。在一些实施方案中,该促进的碳吸附剂可包括占卤素/卤化物组分的浓度大约1重量%至大约15重量%的浓度的次要组分。

[0136] 在另一些实施方案中,可以将该促进的碳纳米复合吸附剂施加到基底上。在另一些实施方案中,可以使如此制成的基底与污染的烟气或气化系统产物气流接触以减少汞。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1034

这样的基底可以是整块的，旋转、移动或以本领域技术人员已知的各种方式暴露在气流中。基底可包括例如蜂窝结构、织物、过滤器、板等。

实施例

[0137] 参照作为示例提供的下列实施例更好地理解本发明。本发明不限于本文中给出的实施例。

[0138] 实施例1. 来自商业蔗糖蜜的介孔活性炭(AC)纳米复合材料

[0139] 实施例1.1. NanoG-CM

[0140] 将获自Aldrich的高表面积蒙脱土(粘土)(200克)快速添加到用更少量的水(200克/140毫升)稀释的Brer Rabbit糖蜜(未硫化)中并搅拌以制造稠糊。

[0141] 一旦所有粘土被糖蜜润湿，将该糊在110℃下干燥整夜以除去过量水。或者，将较少部分的糊在微波中加热1分钟。较小批量在炉中在110℃下更快(1小时)干燥。

[0142] 将干燥的固体分两批加载到圆柱形钢管中并在管式炉中在氮气流过该床的同时加热至700℃。将排出的气体鼓过脱水器(water trap)。继续加热1小时。该管在氮气下缓慢冷却至环境温度并排空。将所得黑色复合碳块称重并在研钵和研杵中研磨。将产物纳米复合材料分成两个筛分粒度——大于325目和大约325目。大约325目材料用于Hg捕获试验。

[0143] 纳米复合材料的产量为217克。

[0144] 实施例1.2. NanoG-CB.

[0145] 制备类似于NanoG-CM，只是用高钠膨润土代替蒙脱土。由10.0克膨润土获得的产量为10.1克。

[0146] 实施例1.3. 促进剂的浸渍

[0147] 实施例1.3.1. 溴化铵

[0148] 将溴化铵的水溶液(7.3克/35毫升)添加到54克325目纳米复合材料中并搅拌形成糊。该糊在110℃下干燥并再研磨。

[0149] 实施例1.3.2. 溴化氢

[0150] 将HBr水溶液(0.1 N)添加到NanoG-CM(10克)中并将该混合物搅拌1小时。过滤该浆料并在110℃下干燥。

[0151] 实施例1.3.3. 溴.

[0152] 将溴蒸气(0.5克)转移到含有粉状复合材料(10克)的管瓶中，其吸附到其中。

[0153] 实施例1.3.4. 硫

[0154] 将元素硫(1克)溶解在二硫化碳(20毫升)中并加入10克NanoG-CM。在搅拌整夜后，除去二硫化碳。

[0155] 实施例2. 来自American Crystal Sugar (ACS) Raffinate的介孔活性碳纳米复合材料

[0156] 前一版本的NanoG-CM碳复合材料使用蔗糖蜜制成。使用当地ACS糖蜜会提供更方便的来源：例如可大量(大约170吨)供应由糖和甜菜碱提取剩余的低价值残液。但是，溶解的无机盐的量比商业蔗糖蜜高得多(>10%)且糖含量较低。

[0157] 使用ASC残液和两种类型的粘土制备纳米复合材料：来自Aldrich的高溶胀高钠膨润土和低溶胀蒙脱土。两者都细研磨。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1035

[0158] 实施例2.1. NanoG-ACSB.

[0159] 通过将10克干燥膨润土添加到80克水中并用研钵和研杵研磨，使膨润土溶胀。将ACS残液(10克)添加到胶凝的混合物中并通过研磨混合。在静置整夜以使残液中的糖进一步分散到粘土中后，将该混合物在微波中以满功率加热1分钟以形成该凝胶中的大孔隙度。将该凝胶在干燥炉中在110℃下干燥整夜。

[0160] 将干燥的固体分两批加载到圆柱形钢管中并在管式炉中在氮气流过该床的同时加热至700℃。将排出的气体鼓过脱水器。继续加热1小时。该管在氮气下缓慢冷却至环境温度并排空。将所得黑色复合碳块称重并在研钵和研杵中研磨。

[0161] 纳米复合材料的产量为10.2克。

[0162] 实施例2.2. NanoG-2ACSB

[0163] 制备类似于NanoG-ACSB，只是添加的残液的重量翻倍。产量为10.5克。

[0164] 实施例2.3. NanoG-2ACSM.

[0165] 制备类似于NanoG-CM，使用10克Aldrich蒙脱土和20克ACS残液，且量翻倍。产量为10.5克。

[0166] 实施例2.4. NanoG-2ACSB-Washed.

[0167] NanoG-2ACSB的样品用水搅拌整夜，过滤，然后用0.1 N HBr搅拌2小时。过滤该浆料并将该复合材料在110℃下干燥。

[0168] 实施例2.5. 促进剂的浸渍

[0169] 实施例2.5.1. 溴化铵.

[0170] 溴化铵水溶液(1.1克/5毫升)添加到10克纳米复合材料并搅拌形成糊。该糊在110℃下干燥并再研磨。

[0171] 实施例2.5.2. 溴.

[0172] 将溴蒸气(0.5克)转移到含有粉状复合材料的管瓶中，其部分吸附(化学吸附)到其中。

[0173] 实施例3. NanoG吸附剂的实验室规模Hg吸附试验

[0174] 进行实验室规模Hg吸附试验以评估该吸附剂在床构造下吸附烟气中的元素Hg蒸气的性能。这些结果概括在表1中。尽管在极短接触时间下对注射模式中的性能的评估不太准确，但初始反应性(作为%Hg捕获)和初始斜率给出短时标内的反应性的初步测定。当初始斜率平坦时，存在许多活性位点，并发现较高的反应性。陡峭的初始斜率涉及快速突破和相应的较低反应性。

[0175] 由蔗糖蜜制成的NanoG复合吸附剂(NanoG-CM)在实验开始时提供优异的反应性(98%-99%捕获)并维持高捕获效率15分钟(平坦斜率)。另一方面，ACS残液与由蔗糖蜜制成的复合材料相比提供较低反应性和较低容量(较短的50%突破时间)。由于较低的糖含量、较高的盐含量和可能不同的燃尽速率，ACS复合材料中所含的碳量明显较低。用双倍量的糖蜜制成的复合材料的反应性低于较低剂量。可以通过由ACS残液制成的复合材料的孔隙中的盐堵塞解释这些结果。将水添加到该吸附剂中时大量H_2S的析出与在孔隙中形成K_2S(源自硫酸盐的还原以及高钾含量)相一致。当洗涤ACS残液吸附剂以溶解掉盐时，反应性和容量明显改进。

[0176] 表1. NanoG吸附剂的固定床筛选的概要结果

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1036

[0177]

吸附剂	促进剂	初始反应性，%Hg捕获	初始斜率	50%突破时间，hr
NanoG-CM	Br_2	98	平坦	0.45
NanoG-CM	NH_4Br	99	平坦	0.38
NanoG-CM	HBr	97	中等	0.29
NanoG-CM	S	92	陡峭	0.06
NanoG-2ACSM	Br_2	67	陡峭	0.02
NanoG-2ACSB	Br_2	95	陡峭	0.16
NanoG-2ACSB	NH_4Br	90	陡峭	0.29
NanoG-ACSB	NH_4Br	97	中等	0.32
NanoG-2ACSB-浅渗过的	Br_2	97	中等	0.53

[0178] 尽管AC的硫化产生对Hg具有良好反应性的碳，但将硫添加到NanoG吸附剂中没有带来良好的容量。硫有可能堵塞这些吸附剂中可提供的有限量孔隙率的孔。

[0179] HBr与Br_2的比较表明Br_2产生更高的反应性和容量。其原因可能是在通过气相沉积制成的吸附剂中，这些复合吸附剂中的碳正离子-溴离子对的水合程度更低并更具反应性。

[0180] 溴化铵-促进的吸附剂提供极好的反应性和容量——与在加热时孔隙中的溴化铵分解形成氨和气态HBr相一致。HBr与沉积在邻近的纳米碳表面上的碳结合，以装饰粘土层(片)。氨也截留在该复合材料的酸性粘土层内，在此其可用于在烟气中的SO_3在碳表面上氧化之前拦截该SO_3。

[0181] 实施例4．中试评估

[0182] 在Center for Air Toxic Metals® (CATM®)-赞助的颗粒物试验燃烧器(PTC)运行过程中以中试规模评估NanoG-CM。用于该评估的煤是亚烟煤Montana Powder River Basin (PRB) (Absaloka)并与市售未处理的碳进行比较。

[0183] 对于市售标准AC和两种形式的NanoG-CM，来自PTC试验的结果概括在图4中。图4显示在总注射吸附剂基础上的NanoG-CM测试的PTC结果。用中等能量离解技术(moderate energy dissociation technology)(MEDT)吸附剂强化添加剂(SEA)选项测试标准AC和未处理过的NanoG-CM。如附图中所示，标准AC的结果较好；但是，该NanoG-CM确实表现出飞行中捕获潜力。用NanoG-CM的处理过的样品获得更有前途的结果。通过为扩展MEDT SEA进行的一组试验确定，用于NanoG-CM的预处理在预空气加热器温度下最有效。因此，在该处理过的NanoG-CM的评估过程中，将其注射到管道系统中烟气温度为大约715°F的点。

[0184] 图4表明该NanoG-CM材料表现出作为飞行中的汞吸附剂的潜力，但总注射吸附剂速率高于标准AC。但是，另一比较是以碳组分为基础评估试验结果，因为对复合吸附剂的基本的经济假设在于，AC组分可能比无机基底贵一个量级。来自图4的结果重新定标在图5中以描绘这三个选项的相当的仅以碳计的注射速率。图5显示以碳组分为基础的NanoG-CM试

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1037

验的PTC结果。标准AC结果保持不变，因为它们被视为100% AC(没有扣除碳的矿物组分)，但NanoG-CM数据表现出低得多的仅以碳计的注射速率，因为NanoG-CM的平均碳含量仅为8%。

[0185] 图5的仅以碳计的结果证实该纳米复合吸附剂的至少一个有益方面：提高的碳利用率。图5中的标准AC和NanoG-CM结果的比较表明标准AC的大部分碳含量(例如内部)未被利用并且没有成为总体汞捕获中的一个因素。这强化了一种机械的理解，即主要是表面和近表面位点对汞在飞行中的捕获是重要的。改进的碳利用率对易消耗的吸附剂成本具有有益影响，例如如果增加的或更复杂的生产步骤没有压倒基础材料的成本优势。此外，改进的碳利用率使得更容易满足飞灰中，例如要用于混凝土的飞灰中的碳含量限制。

[0186] 碳层和内部基底之间的协同效应是该碳纳米复合吸附剂的一个优点。在一个实例中，协同效应来自于包括两种吸附剂的单一粒子：传统AC和对烟气中的酸性气组分具有反应性的无机基底。为了证实纳米复合吸附剂的潜在益处，对具有不同活性炭表面覆盖率的复合吸附剂使用飞行中的捕获的应用模型，结果呈现在图6中。图6显示在高硫烟气(3000 ppm SO_2, 15 ppm SO_3)中用复合吸附剂在飞行中捕获汞的模型结果。该烟气模型代表含有显著量的SO_3的高硫煤，其如100%AC参考曲线所示限制了汞捕获。通过50%和10% AC曲线显示该复合吸附剂的协同益处的评估。考虑到所用的保守估计，益处可能超过该模型所表现出的那些。

[0187] 已经使用的术语和措辞用作描述性而非限制性术语，并且在此类术语和措辞的使用中无意排除所展示和描述的特征或其部分的任何等同物，而是要认识，可以在要求保护的本发明的范围内作出各种修改。因此，应该理解的是，尽管已通过优选实施方案和任选特征具体公开了本发明，但本领域技术人员可以采用本文中公开的概念的修改和变动，且这样的修改和变动被认为在如所附权利要求规定的本发明的范围内。

[0188] 附加实施方案

[0189] 本发明提供下列示例性实施方案，其编号不应被解释为指示重要性的级别：

[0190] 实施方案1提供了从包含一种材料的气体中分离所述材料的方法，其包括提供或获得碳纳米复合吸附剂；使至少一部分所述材料与所述吸附剂接触以形成材料-吸附剂组合物；和从含所述材料的气体中分离至少一部分所述材料-吸附剂组合物以产生分离的气体。

[0191] 实施方案2提供了实施方案1的方法，其中所述材料是污染物。

[0192] 实施方案3提供了实施方案2的方法，其中所述污染物是汞。

[0193] 实施方案4提供了实施方案2-3任一项的方法，进一步包括提供促进剂；和通过使至少一部分吸附剂材料与所述促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂；其中与至少一部分污染物接触的吸附剂包含促进的吸附剂。

[0194] 实施方案5提供了实施方案4的方法，其中所述促进剂是卤素或卤化物促进剂。

[0195] 实施方案6提供了降低含污染物的气体的污染物含量的方法，其包括提供或获得碳纳米复合吸附剂材料；提供或获得卤素或卤化物促进剂；通过使至少一部分吸附剂材料与所述卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂；使至少一部分促进的吸附剂与含污染物的气体中的污染物接触以形成污染物-吸附剂组合物；和从所述含污染物的气体中分离颗粒物，所述颗粒物包含至少一部分所述污染物-吸附剂组合物，以产生净化气体。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1038

[0196] 实施方案7提供了实施方案6的方法，其中所述污染物是汞。

[0197] 实施方案8提供了实施方案6-7任一项的方法，其中获得或提供碳纳米复合吸附剂包括提供或获得碳前体；提供或获得基底材料；使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料；加热所述纳米复合原材料以提供碳纳米复合吸附剂。

[0198] 实施方案9提供了实施方案8的方法，进一步包括使加热的纳米复合原材料与酸或碱反应以提供碳纳米复合吸附剂。

[0199] 实施方案10提供了实施方案8-9任一项的方法，其中所述碳前体包含碳水化合物。

[0200] 实施方案11提供了实施方案8-10任一项的方法，其中所述碳前体包含红糖、麦芽糖、焦糖、蔗糖、玉米糖浆、淀粉、糖蜜或糖废品(sugar waste product)。

[0201] 实施方案12提供了实施方案8-11任一项的方法，其中所述基底材料包含硅藻土、粘土、沸石或矿物。

[0202] 实施方案13提供了实施方案8-12任一项的方法，其中所述加热包括加热至超过大约100℃。

[0203] 实施方案14提供了实施方案6-13任一项的方法，其中所述吸附剂材料包含与含污染物的气体中的污染物结合的结合位点。

[0204] 实施方案15提供了实施方案6-14任一项的方法，其中所述吸附剂材料包含已与卤素、卤化氢和第V族和第VI族卤化物反应或被卤素、卤化氢和第V族和第VI族卤化物浸渍的碳以形成所述促进的吸附剂中的污染物结合位点。

[0205] 实施方案16提供实施方案15的方法，其中促进的AC中的结合位点与含污染物的气体中的污染物结合以形成污染物-吸附剂组合物。

[0206] 实施方案17提供了实施方案15-16任一项的方法，其中促进的AC中的结合位点与含污染物的气体中的污染物反应以形成污染物-吸附剂组合物。

[0207] 实施方案18提供了实施方案15-17任一项的方法，其中AC的至少一部分结合位点与含污染物的气体中的氧化污染物反应以形成另一污染物-吸附剂化学组合物。

[0208] 实施方案19提供了实施方案6-18任一项的方法，其中从含污染物的气体中分离颗粒物的步骤包括在包含一个或多个ESP的颗粒物分离器中分离。

[0209] 实施方案20提供了实施方案7-19任一项的方法，其中所述含汞气体中的汞包含元素汞。

[0210] 实施方案21提供了实施方案7-20任一项的方法，其中所述汞-吸附剂组合物中的汞是氧化汞。

[0211] 实施方案22提供了实施方案7-21任一项的方法，其中所述促进的吸附剂与所述含汞气体中存在的至少大约70重量%的汞结合。

[0212] 实施方案23提供了实施方案6-22任一项的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂是包含蒸气形式、固体形式、在溶剂中或其组合的形式。

[0213] 实施方案24提供了实施方案6-23任一项的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂包含第V族卤化物和第VI族卤化物中的至少一种。

[0214] 实施方案25提供了实施方案6-24任一项的方法，其中所述吸附剂上的或随所述吸附剂注入的促进剂前体转化成与所述吸附剂反应的卤素或卤化物促进剂。

[0215] 实施方案26提供了实施方案6-25任一项的方法，其中所述卤素或卤化物促进剂是

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1039

NH_4Br、NaBr、HBr、NaCl、$CaCl_2$或HCl。

[0216] 实施方案27提供了实施方案6-26任一项的方法，进一步包括将碱性组分注入含污染物的气体中。

[0217] 实施方案28提供了实施方案27的方法，其中所述碱性组分包含碱金属或碱土金属元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐。

[0218] 实施方案29提供了实施方案6-28任一项的方法，进一步包括将附加的卤素或卤化物促进剂添加到所述促进的吸附剂中。

[0219] 实施方案30提供了实施方案29的方法，其中所述附加的卤素或卤化物促进剂包含HI、HBr、HCl、与卤素结合的第V族元素(a Group V element with halogen)或与卤素结合的第VI族元素。

[0220] 实施方案31提供了实施方案6-30任一项的方法，进一步包括将稳定剂添加到所述促进的吸附剂中。

[0221] 实施方案32提供了实施方案31的方法，其中所述稳定剂包含S、Se、H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2和P_2S_5中的至少一种。

[0222] 实施方案33提供了实施方案6-32任一项的方法，其中促进至少一部分吸附剂材料的步骤至少部分在含污染物的气体与促进的吸附剂接触之前进行。

[0223] 实施方案34提供了实施方案6-33任一项的方法，进一步包括向气流中以一定注射速率注入碳纳米复合吸附剂和以一定注射速率单独注入至少一种促进剂，由此飞行中的反应产生促进的吸附剂，其中所述促进剂选自分子卤素、卤化物及其组合，其中所述促进剂在气相中或作为蒸气反应，其中每大约100克碳纳米复合吸附剂材料加入大约1至大约30克促进剂。

[0224] 实施方案35提供了实施方案34的方法，其中所述气流是含污染物的气体。

[0225] 实施方案36提供了根据实施方案35的方法，其中所述气流是输运气体。

[0226] 实施方案37提供了实施方案34-36任一项的方法，其中注入气体中的促进剂注射速率和吸附剂注射速率至少部分由所述净化气体的监测污染物含量确定。

[0227] 实施方案38提供了实施方案6-37任一项的方法，进一步包括由所述污染物-吸附剂化学组合物再生所述促进的吸附剂的步骤。

[0228] 实施方案39提供了实施方案38的方法，进一步包括使用再生的促进的吸附剂从含污染物的气体中除去该污染物。

[0229] 实施方案40提供了实施方案6-39任一项的方法，其中所述促进、所述接触和所述分离中的至少一项在水洗涤器中进行。

[0230] 实施方案41提供了实施方案40的方法，其中所述促进在洗涤器中进行，其中所述洗涤器包括包含所述促进剂的水性浆料。

[0231] 实施方案42提供了实施方案40-41任一项的方法，其中所述接触在洗涤器中进行，其中所述洗涤器包括包含活性炭纳米复合吸附剂的水性浆料。

[0232] 实施方案43提供了降低含汞气体的汞含量的方法，其包括提供或获得碳纳米复合吸附剂，通过下列步骤制造所述碳纳米复合吸附剂：提供或获得碳前体、提供或获得基底材料、使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料、和加热所述纳米复合原材料以提供所述碳纳米复合吸附剂；提供或获得卤素或卤化物促进剂；通过使至少一部分吸附剂材料

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1040

与所述卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂；使至少一部分促进的吸附剂与汞接触以形成汞-吸附剂组合物；和从含汞气体中分离至少一部分所述汞-吸附剂组合物。

[0233] 实施方案44提供了制造碳纳米复合吸附剂的方法，其包括提供或获得碳前体；提供或获得基底材料；使碳前体和基底材料接触以提供纳米复合原材料；加热所述纳米复合原材料以提供碳纳米复合吸附剂。

[0234] 实施方案45提供了通过实施方案44的方法制成的碳纳米复合吸附剂。

[0235] 实施方案46提供了通过一种方法制成的促进的碳纳米复合吸附剂，所述方法包括通过使至少一部分实施方案45的吸附剂材料与卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂。

[0236] 实施方案47提供了通过使实施方案45-46任一项的碳纳米复合吸附剂与含汞气体接触制成的汞-吸附剂组合物。

[0237] 实施方案48提供了与汞或氧化汞接触的实施方案45-47任一项的碳纳米复合吸附剂。

[0238] 实施方案49提供了通过一种方法制成的促进的碳纳米复合吸附剂，所述方法包括通过使至少一部分碳纳米复合吸附剂材料与卤素或卤化物促进剂化学反应来促进吸附剂材料的所述部分，从而形成促进的吸附剂。

[0239] 实施方案50提供了实施方案1-49任一项或任何组合的装置或方法，其任选构造成使得所叙述的所有要素或选项都可供使用或选择。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1041

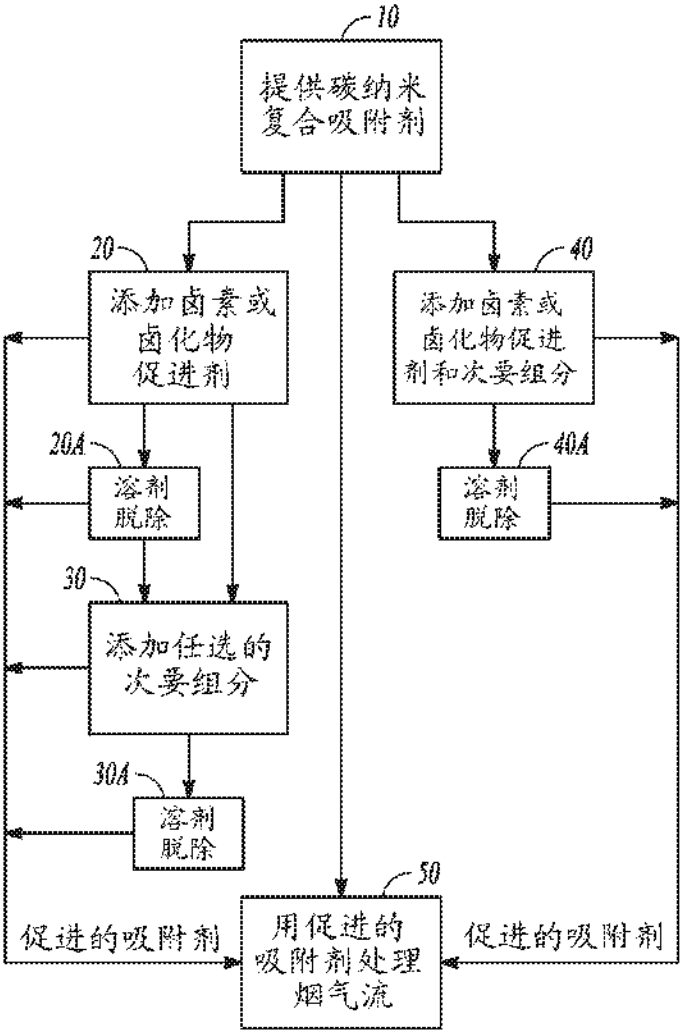


图 1

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1042

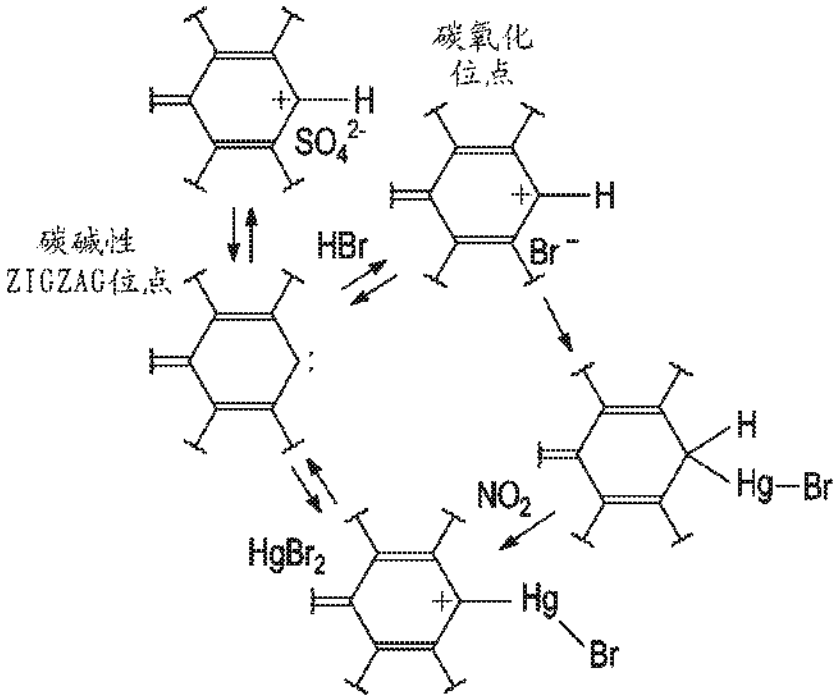


图 2

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1043

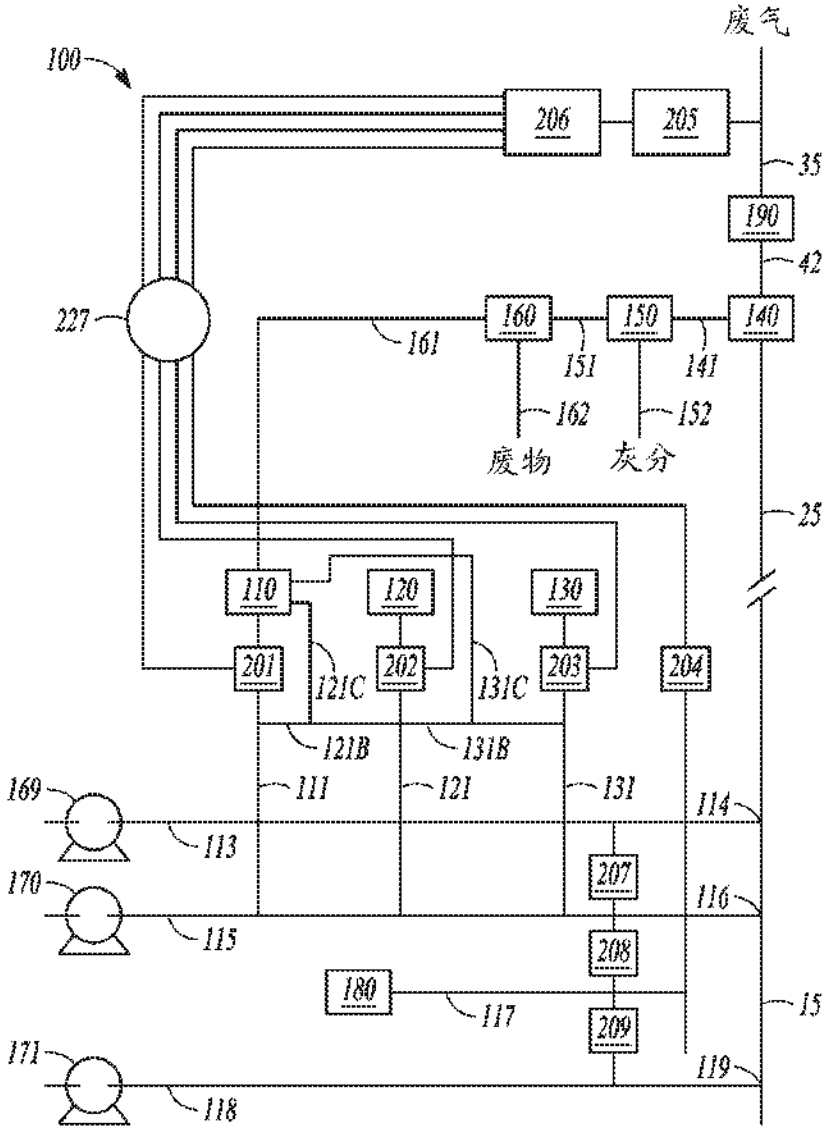


图 3A

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1044

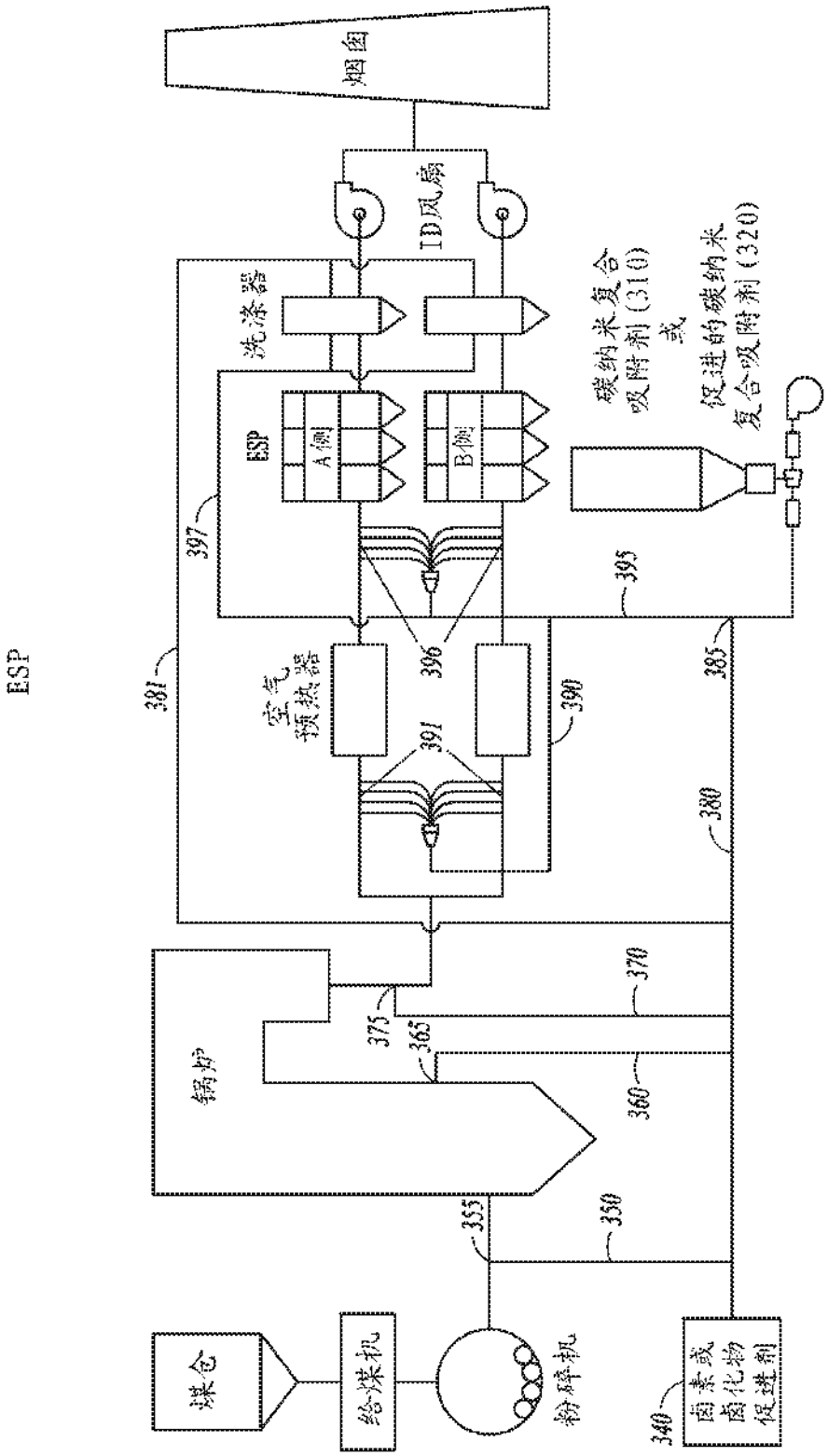


图 3B

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1045

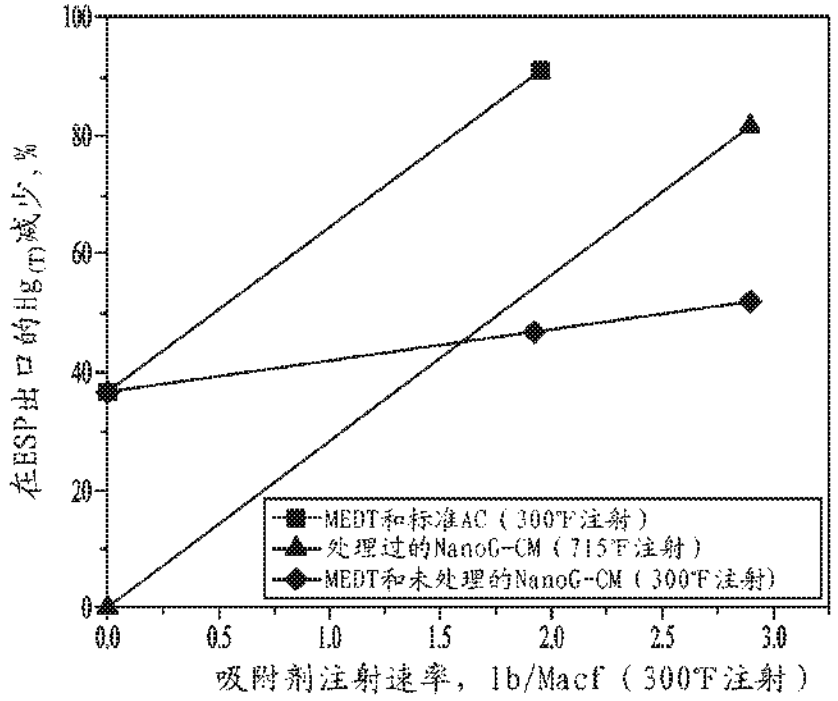


图 4

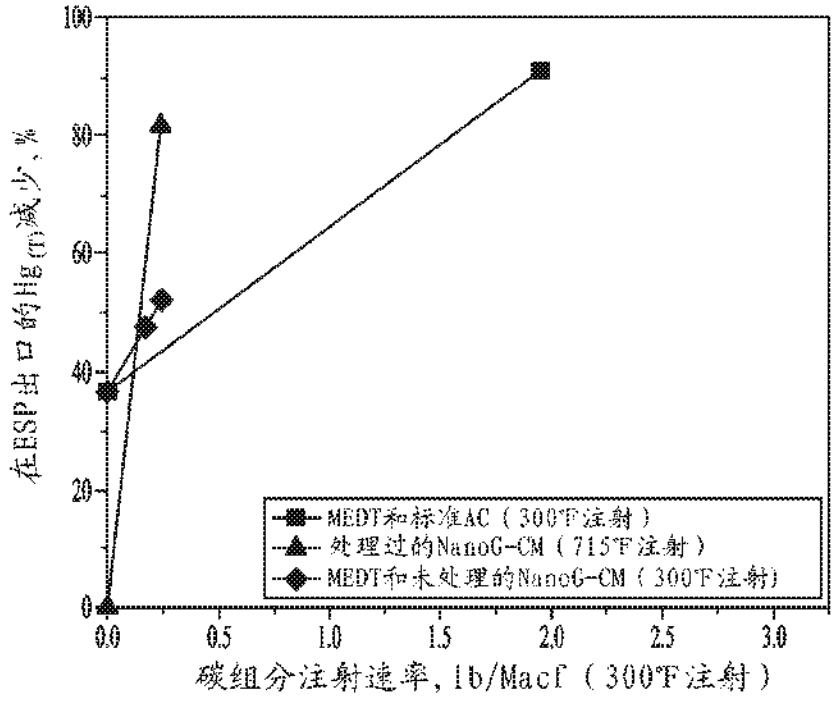


图 5

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1046

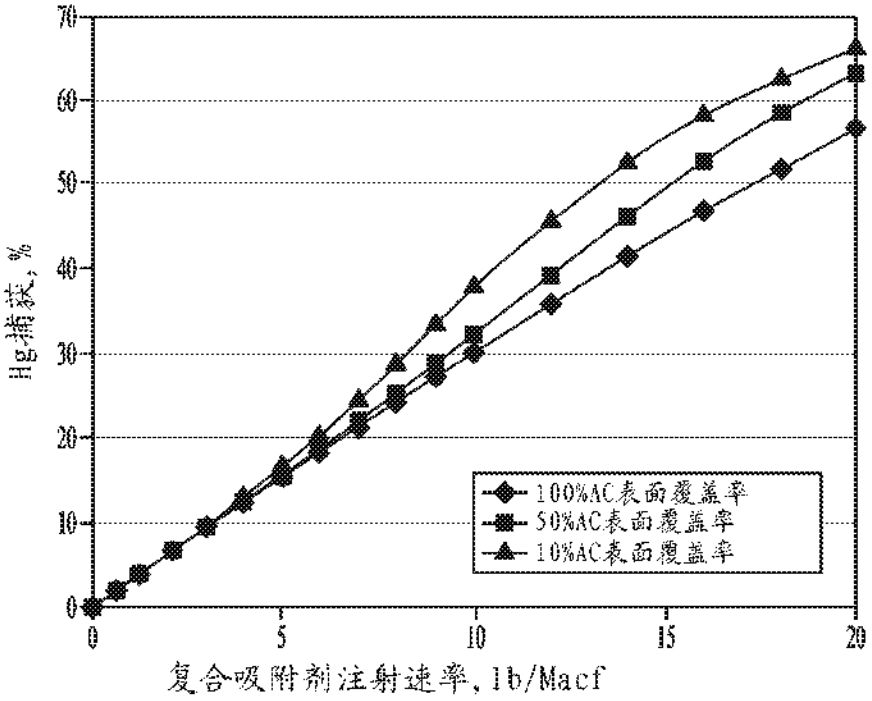


图 6

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1047

[19] Patent office of the People's Republic of China

[11] Publication Number: CN 1048173A

[12] Published Specification about Invention Patent Application

[21] Application Number 89105113.9

[51] Int.Cl5
B01J27/06

(43)Publication Date: January 2, 1991

[22] Application Date: June 23, 1989;
[71] Applicant: Dalian Chemistry and Physics Research Institution of Chinese Academy of Sciences

Address: No. 161 of Zhongshan Road, Dalian City, Liaoning Province

[72] Inventor

[74] Patent Agent: Shenyang Patent Office of Chinese Academy of Sciences

Patent Attorney: Wang Huimin

B01D 53 / 34

Total pages of the description: 7
Total page of drawings: 1

[54] The name of the invention: A catalyst of activated carbon containing iodine and the method to remove and reclaim sulfur dioxide in the industrial exhaust gas with the said catalyst

[57]: Abstract

A catalyst of activated carbon containing iodine and the method used to eliminate and reclaim sulfur dioxide in the industrial exhaust gas with said catalyst comprising these following main stages: dust removal, adsorptions and oxidation, water-washing regeneration and concentrating and so on. This method can effectively eliminate the pollution caused by the exhaust gas from the Sulfur Acid Factory, Smelting Factory, Chemical industry and PowerStation, and moreover, can recycle sulfur acid with 20-30% concentration. This method is particularly suitable for dealing with the exhaust gas containing a great deal of dust and the low concentration sulfur dioxide.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1048

What is claimed

1. A catalyst of activated carbon containing iodine employed to desulfurization, characterized in that the total pore volume of said activated carbon is 0.60-0.75cc/g, surface area of said activated carbon is 550-750m^2/g, the active component iodine may be iodine or potassium iodide, sodium iodide, ammonium iodine, potassium iodine and other iodide, in which iodine content is 0.15-0.60wt%;
2. A method employed to extract sulfur dioxide from exhaust gas by catalyst of activated carbon containing iodine, characterized in:
   1) If the active component is iodine, said iodine can be attached to the activated carbon by the method sublimation and fumigation.
   2) If the active component is iodine containing compound, said iodine can be attached to the activated carbon by soaking the activated carbon into its aqueous or ethanol solution□and then drying it in the 100-160□hot air after soak.
3. A method to extract sulfur dioxide from exhaust gas by said catalyst according to claim 1or 2 comprising the following main three stages which are: 1 dust removal from the exhaust gas, 2. adsorption and oxidation and regeneration, 3 concentrating sulfuric acid reclaimed, wherein said the adsorption and oxidation is done in the multiple towers, and the temperature of exhaust gas is kept within 50-70□ when the exhaust gas is adsorbed and oxidized in the adsorption tower.
4. The method according to claim 3, wherein the process of regeneration is: right after being washed by dilute sulfuric acid of different concentration and water, the grade bed of catalyst is soaked into water for a certain time.
5. The process of regeneration according to claim 3, wherein, air is firstly pumped into the catalyst to oxidize the iodine ion contained in the grade bed of catalyst into iodine, before regeneration.
6. The process of water washing regeneration about catalyst according to claim 3 or 4, wherein, the water vapor that has been heated to 90 - 100□ is pumped into the catalyst tower to complete the process of regeneration, after water washing regeneration .
7. The process of water washing regeneration according to claim 3, wherein when the activity of catalyst is decreased, the active component should be compensated after said process of water washing regeneration, said compensation is carried out by adding the measured iodide solution from the top of catalyst tower.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1049

A catalyst of activated carbon containing iodine and the method to remove and reclaim sulfur dioxide in the industrial exhaust gas with said catalyst

A catalyst of activated carbon containing iodine and the method to remove and reclaim sulfur dioxide in the industrial exhaust gas with the said catalyst

The present invention relates to a catalyst of activated carbon containing iodine and the method to turn the sulfur dioxide from coal-fired flue gas into sulfuric acid and thus reclaim it. This method is particularly suitable for eliminating sulfur from the exhaust gas containing low concentration sulfur dioxide and for the purification process.

In industrial field, the exhaust gas from the Sulfur Acid Factory, Smelting Factory, Chemical industry and PowerStation usually contains a certain amount of sulfur dioxide. These exhaust gas from the industrial field causes serious pollution to the environment. To eliminate this influence, the process of catalyzing and oxidizing is often adopted to oxidize sulfur dioxide in the exhaust gas into Sulfur Acid and reclaim it, thus the pollution caused by sulfur dioxide will be eliminated. , The closely related method in the present invention is the process of using the activated carbon containing iodine as catalyst, for example, the method of the activated carbon containing iodine as proposed in the West Germany patent (GB1139817) to recycle the sulfur dioxide from the exhaust gas. However this method of preparing catalyst and the reaction operating are very complicated, and the method of continuously recycling high concentration Sulfur Acid to inhibit the loss of iodine ion, which makes it very difficult to adopt this process in the common factory. In the UK patent BP1090306, in order to decrease the loss of iodine, the process of the adsorption and regeneration is separated, and ammonia water and pure water have to be successively used to wash regeneration so as to maintain the activity of catalyst. The American DU PONT Company proposed the method of using activated carbon containing iodine as the catalyst to treat exhaust gas from Sulfur Acid Factory (Scholte ,W,AICHE 67th Annual meeting Vol 13 85B, 1974). This method needs to recycle the hydrogen iodide from the washing solution of regeneration, so as to be continuously supplemented into the grade bed of catalyst to keep the iodine content in activated carbon around 6%, thus to maintain activity of catalyst. In this method the loss of iodine is serious, and the operation of circularly supplementing iodine is complicated. In these known technologies, the iodine content in activated carbon is relatively high, and the loss of iodine is pretty high during operation. So far, there are still no simple and practical measures in known methods. Furthermore, the stability of catalyst is less satisfying, and it is very difficult to employ this method to purify the exhaust gas containing high concentration dust, for example, the exhaust gas containing high concentration dust from the Smelting Factory or PowerStation which use coal as fuel, due to serious catalyst poisoning.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1050

One object of the present invention is to prepare a kind of catalyst of activated carbon containing low concentration iodine and with high stability and to figure out a method to eliminate and recycle sulfur dioxide from exhaust gas. The method and catalyst in this invention can be applied to recycle sulfur dioxide not only from the dust-free gas exhausted from sulphuric acid plants and other chemical industries, but also from the exhaust gas of coal-fired which still contains slightly less than $0.2g/m^3$ dust even after dust removal and other industrial exhaust gas containing sulfur dioxide.

In present invention, the content of iodine in the catalyst is 0.15-0.6wt%. The physical properties of activated carbon are as follows: intensity is more than 90%, pore volume is 0.60-0.75 cc/g, surface area is 550-750 m^2/g, bulk density 508-520 g/l. The active component attached to the activated carbon may be iodine or iodide, such as potassium iodide, sodium iodide and ammonium iodine.

The method to prepare catalyst is as follows:

1 If the active component is iodine, said iodine can be attached on the activated carbon by the sublimation of iodine.

2, If the active component is iodine containing compound, said iodine can be attached to the activated carbon by soaking the activated carbon into its aqueous solution or ethanol solution□and then drying it in the 100-160□hot air after soak.

The process to eliminate sulfur dioxide with the catalyst of activated carbon comprises the following three main stages: 1 dust removal from the exhaust gas, 2. adsorption and oxidation and regeneration, and 3 recovering sulfuric acid concentration. The detailed process is as follows:

1) Dust removal from the exhaust gas: the dust removal process is done in the dedusting tower. The relatively low cost wet dedusting or other used methods can be adopted. After dust removal, the dust content needs to be less than $0.2g/m^3$. The sulfur dioxide concentration can be more than 3000ppm. The oxygen content in the exhaust gas is preferably more than 3%. The water vapor concentration in the exhaust gas is preferably 6-12%. To those exhaust gas without need to remove dust and with relatively high oxygen and relatively low vapor content, for example the exhaust gas from the Sulfur Acid Factory, it can be recycled the sulfur dioxide after adjusting the temperature and humidity by the exhaust gas and vapor, according to the present invention.
2) Adsorption-oxidization and water-washing regeneration: after dust removal, the exhaust gas will undergo the process of adsorption and oxidization when passing through the surface of the catalyst, and the sulfur dioxide is adsorbed on the surface of the catalyst and oxidized to sulfuric acid under the action of iodine or iodide. After the desorption of sulfuric acid by water-washing, the catalyst is regenerated and recycled. The process of adsorption is done in the adsorption tower, which is filled with the fixed

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1051

tray containing the catalyst in this invention. The number of trays may be one or more storeys. The adsorption tower may be one, this tower will be alternately used by the adsorption-oxidization and water-washing regeneration, but the multiple towers are generally used and switched by turns for continuous work, that is, often one tower is regenerated by water washing, while the others are under the adsorption operation of different saturated degrees. In order to sufficiently eliminate the sulfur dioxide, the method according to this invention employs the multiple adsorption towers which are switched to work by turns, that is, when one tower is regenerated by water washing, the others are under the adsorption operation of different saturated degrees., When the exhaust gas is adsorbed and oxidized in the tower, the temperature of the exhaust gas keeps 50-70□. After adsorbing a certain amount of sulfuric acid, the catalyst in the adsorption tower must be water washed and regenerated so as to recycle the catalyst.

The process of water washing regeneration of this invention is as follows:

a) Air will be first pumped to oxidize to the iodine ion to iodine before the water washing.

b) The sulfuric acid of different concentration dilute and water will be respectively sprayed into the catalyst tower to wash it, and in the end the catalyst will be soaked in aqueous solution for a certain time to further wash the sulfuric acid away from the surface of catalyst and at the same time remove the dust that covers the surface of catalyst.

c) After water washing, the wet catalyst tower will be heated to 90-100□ by the hot vapor, and the process of regeneration will then complete.

d) Compensation of the active component: After the long time of operation, the activity of catalyst is decreased because of the loss of iodine and the active component should be compensated during the water washing regeneration. In this invention, the iodine and iodide should be compensated, if the iodine content is lower than 0.2%. After the adsorption tower in need of compensation of the active component is regenerated by water-washing, the iodine solution measured will be added into the tower from the top of the catalyst tower, and then the tower is switched to adsorption process with the exhaust gas being pumped into, the activity of this catalyst tower will then be gradually recovered to the original level.

3) Concentration of the reclaimed sulfuric acid: the sulfuric acid of concentration20-30% can be obtained, after the adsorption tower is washed by dilute sulfuric acid of different concentration dilute. The recycled sulfuric acid can be further concentrated by one of the known concentrating methods that result in ideal concentration.

Example 1: the preparation of the catalyst

The catalyst of this invention will be obtained by the following process: to fill the activated carbon in the grade bed of the catalyst, then to add the iodine

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1052

solution measured into the tower to wet all the activated carbon without surplus solution; to pump into the hot air with temperature of 100-200□ from the bottom of the catalyst tower, and stir and dry under the condition of boil, the time of heating is 1-10 h, the velocity of air is 0.1-10m/s, the quantity of air is corresponding to the volume of the catalyst 1000-20000/h.

Example 2: the method to reclaim sulfur dioxide from the exhaust gas

The process to reclaim sulfur dioxide from the exhaust gas is shown in the figure 1: 1, the tower of removal dust; 2,3,4,5 the adsorption tower; 6 the concentrating tower. A is the exhaust gas from factory; B is the exhaust gas after the sulfur dioxide is reclaimed; C is the nozzle by which water or dilute acid are sprayed during the regeneration. D is the exit zone for concentrated sulfuric acid. After the dust removal, the dust content of the exhaust gas is less than 0.2g/m^3, the oxygen content is more than 3%, the vapor content is 6-12%, the temperature of the exhaust gas is 55-75□.The process of adsorption and regeneration is done in the four towers, among which, the 2 to 4 towers are adsorbing and oxidizing the exhaust gas. When the sulfur dioxide content of the exhaust gas reaches 0.3%-0.4%, the space velocity of 400-500/h can be employed and the adsorption and oxidization is done for 18-20 hours in the three towers. The process of regeneration is under way in tower 5: at first, the air is pumped to oxidize, and then the sulfuric acid of different concentration is sprayed□ in the end the catalyst is soaked in the aqueous solution. The process of water-washing regeneration will last for four hours. After the dilute sulfuric acid discharged, the grade bed of the catalyst will be heated to 100□by the hot vapor, and the regenerating process of the adsorption tower will thus complete after heating. The four towers will be switched by turns between adsorption and water washing regeneration, therefore the entire process of reclaiming sulfur dioxide will work continuously.

Example 3: to reclaim the sulfur dioxide from the exhaust gas of PowerStation.

The flux of exhaust gas is 5000m^3/h, and said the equipments, the process and method in the example 2 will be employed, and the volume of catalyst is approximate 4.5m^3, the time of operation is 1800 hours, the regeneration in the four towers is done approximate 100 times, the active component of the catalyst need not to be compensated. The result of operation for the two times is shown in the table 1.

Table 1 Recycle of the sulfur dioxide from the exhaust gas and purification

	First time	Second time
The concentration of Sulfur dioxide (ppm)	3530	3860
The Space velocity (h^{-1})	414	502
The average conversion of Sulfur dioxide (%)	95	91
The amount of Sulfur dioxide adsorbed (g/100g catalyst)	13.3	15.4

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1053

Example 4: reclamation of the Sulfur dioxide from the exhaust gas of the sulfuric acid factory

The flux of the exhaust gas treated is 15,000m^3/h, the time of operation is 2,000 h, and said the amount of catalyst and the equipments in the example 2, 3 will be employed. The result of operation for the two times is shown in the table 2:

Table 2 Recycle of the sulfur dioxide from the exhaust gas and purification

	First time	Second time
The concentration of Sulfur dioxide (ppm)	3372	5971
The Space velocity (h^{-1})	450	450
The average conversion of Sulfur dioxide(%)	96.6	98.0
The amount of Sulfur dioxide adsorbed (g/100g catalyst)	20.2	19.5

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1054

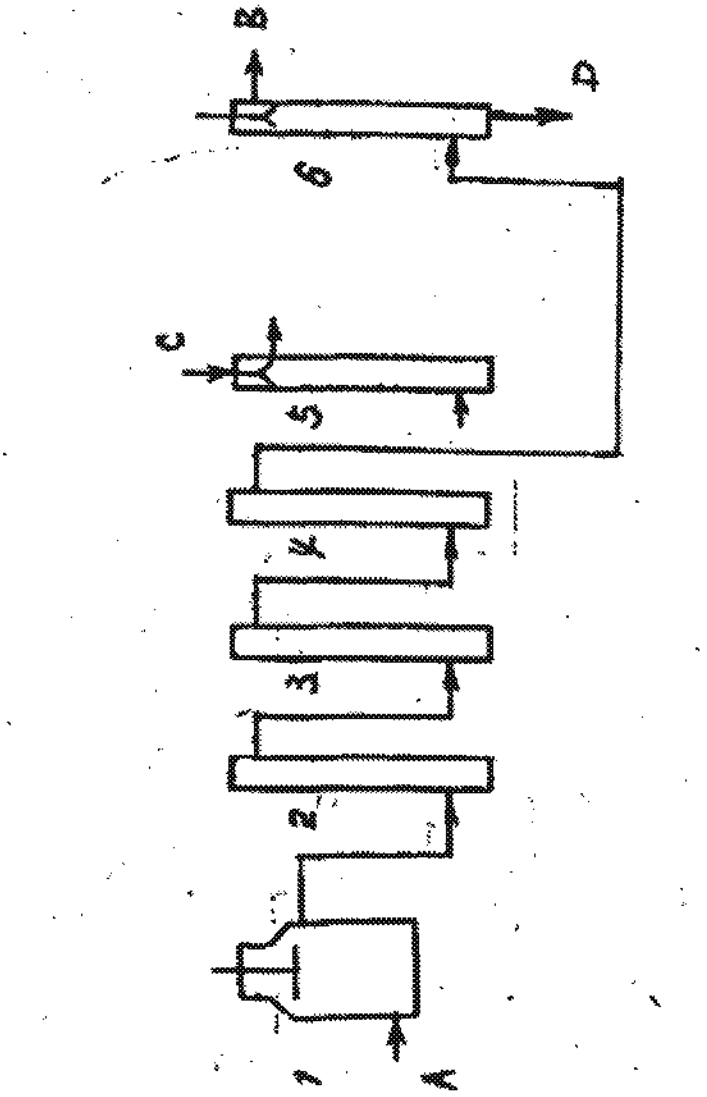


Figure 1

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1055

Espacenet

Bibliographic data: CN105188910 (A) — 2015-12-23

ACTIVATED CARBON SORBENT INCLUDING NITROGEN AND METHODS OF USING THE SAME

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification: - international: ***B01D53/02; B01D53/10; B01J20/20; B01J20/32; C01B31/08***
- cooperative: **B01D53/02**; **B01D53/64**; **B01J20/20**; **B01J20/28004**; **B01J20/3204**; **B01J20/3208**; **B01J20/3236**; **B01J20/324**; **B01J20/3293**; **C01B31/083**; **C01B31/10**; B01D2253/102; B01D2253/25; B01D2253/304; B01D2257/602; B01D2258/0283; B01D53/025; B01D53/04; B01D53/10; B01D53/8665

Application number: CN2014825701 20140303

Priority number(s): WO2014US19916 20140303 ; US201361773549P 20130306

Also published as: US2014255279 (A1) WO2014137907 (A2) WO2014137907 (A3) CA2904039 (A1)

Abstract not available for CN105188910 (A)
Abstract of corresponding document: US2014255279 (A1)

The present invention relates to activated carbon sorbents including nitrogen. In various embodiments, the present invention provides an activated carbon sorbent including a halogen- or halide-promoted activated carbon, the activated carbon sorbent particles including nitrogen in a surface layer of the sorbent particles. In various embodiments, the present invention provides a method of reducing the pollutant content in a pollutant-containing gas using the activated carbon sorbent. In various embodiments, the activated carbon sorbent can remove mercury from a mercury-containing gas that includes sulfur(VI) such as SO3 more efficiently than other sorbents.

(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 105188910 A
(43)申请公布日 2015.12.23

(21)申请号 201480025701.9

(22)申请日 2014.03.03

(30)优先权数据
61/773549 2013.03.06 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.06

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/019916 2014.03.03

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/137907 EN 2014.09.12

(71)申请人 能源及环境研究中心基金会
地址 美国北达科他州

(72)发明人 E.S.奥尔森 J.H.帕夫利什

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 周蓉 石克虎

(51)Int.Cl.
B01J 20/20(2006.01)
B01D 53/02(2006.01)
B01D 53/10(2006.01)
B01J 20/32(2006.01)
C01B 31/08(2006.01)

权利要求书5页 说明书25页

(54)发明名称

含氮活性炭吸附剂和使用其的方法

(57)摘要

本发明涉及含氮的活性炭吸附剂。在各种实施方式中，本发明提供了包含卤素或卤化物促进的活性炭的活性炭吸附剂，活性炭吸附剂颗粒在吸附剂颗粒的表层包含氮。在各种实施方式中，本发明提供了使用活性炭吸附剂来降低包含污染物的气体中污染物含量的方法。在各种实施方式中，所述活性炭吸附剂可比其它吸附剂更有效地从包含硫(VI)例如SO_3的含汞气体中除去汞。

CN 105188910 A

1. 降低包含污染物的气体中的污染物含量的方法，所述方法包括：

获得或提供包含活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，在所述吸附剂颗粒表层含有氮；

使包含污染物的气体与所述活性炭吸附剂接触，以形成污染物－吸附剂组合物；和

从所述包含污染物的气体中分离至少一些所述污染物－吸附剂组合物，以产生分离的气体。

2. 权利要求 1 所述的方法，其中所述污染物包含汞，且所述包含污染物的气体是含汞气体。

3. 权利要求 1-2 中任一项所述的方法，其中在所述吸附剂颗粒的表层中的氮的浓度高于在所述吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。

4. 权利要求 2-3 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂与至少约 70 wt% 的存在于所述含汞气体中的汞结合。

5. 权利要求 2-4 中任一项所述的方法，其中所述含汞气体进一步包括一定浓度的硫 (VI)，且在所述含汞气体中硫 (VI) 的摩尔浓度为大于约 3 ppm，且相对于相应活性炭吸附剂，所述活性炭吸附剂以更高的吸收速率形成汞－吸附剂组合物，所述相应活性炭吸附剂包含以下至少一种 a) 在相应颗粒表层中更少的氮或基本无氮，b) 更少或基本无卤化物或卤素促进，其中包含所述活性炭吸附剂颗粒的所述活性炭吸附剂是卤化物或卤素促进的，和 c) 更少或基本无无机基体载体，其中包含所述活性炭吸附剂颗粒的所述活性炭吸附剂是无机基体负载的。

6. 权利要求 1-5 中任一项所述的方法，其中所述包含污染物的气体进一步包含一定浓度的硫 (VI)，且在所述包含污染物的气体中硫 (VI) 的浓度为约 3 ppm － 2000 ppm。

7. 权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中氮基本均匀分布在所述活性炭吸附剂颗粒的核中。

8. 权利要求 1-7 中任一项所述的方法，其中与在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在所述表层中的氮减少通过 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 中的至少一种进行活性炭中的碳正离子的中和。

9. 权利要求 1-8 中任一项所述的方法，其中与在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在所述表层中的氮至少部分阻止在所述活性炭中的碳正离子受到 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 中的至少一种的影响。

10. 权利要求 1-9 中任一项所述的方法，进一步包括：获得或提供未促进的碳吸附剂；获得或提供促进剂；并通过使所述未促进的吸附剂的一部分与所述促进剂接触来促进至少一部分所述未促进的吸附剂，以形成所述活性炭吸附剂。

11. 权利要求 10 所述的方法，其中所述促进剂包括卤素或卤化物促进剂。

12. 权利要求 10-11 中任一项所述的方法，其中所述促进剂包括以下物质中的至少一种：卤素、第 V 主族卤化物、第 VI 主族卤化物、卤化氢、卤化铵、碱土金属卤化物和碱土金属卤化物。

13. 权利要求 10-12 中任一项所述的方法，其中所述促进剂包括以下物质中的至少一种：HI、IBr、ICl、NH_4Br、NaBr、$CaBr_2$、HBr、NaCl、$CaCl_2$ 和 HCl。

14. 权利要求 10-13 中任一项所述的方法，其中所述促进剂是包括以下中的至少一种的形式：蒸汽形式、在溶剂中、作为液体、作为固体、和它们的组合。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1058

15. 权利要求 10-14 中任一项所述的方法，其中所述促进发生于含水洗涤器中，其中所述洗涤器包含含所述促进剂的水性浆料。

16. 权利要求 1-15 中任一项所述的方法，其中使所述包含污染物的气体与所述活性炭吸附剂接触包括向所述包含污染物的气体中添加所述活性炭吸附剂。

17. 权利要求 1-16 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂为以下中的至少一种：在固定床中、在活动床中、在洗涤器中、在过滤器中或悬浮在包含污染物的气体中。

18. 权利要求 1-17 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂颗粒的核包含约 0 wt% - 约 99 wt% 的氮。

19. 权利要求 1-18 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂颗粒的核包含约 1 wt% - 约 6 wt% 的氮。

20. 权利要求 1-19 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂颗粒的表层包含约 0.001 wt% - 约 99 wt% 的氮。

21. 权利要求 1-20 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂颗粒的表层包含约 5 wt% - 约 80 wt% 的氮。

22. 权利要求 1-21 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂的表层包含在所述颗粒表面的层，所述层具有所述颗粒半径的约 0.001% 至约 99% 的厚度。

23. 权利要求 1-22 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂颗粒的表层包含在所述颗粒表面的层，所述层具有所述颗粒半径的约 0.001% 至约 50% 的厚度。

24. 权利要求 1-23 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂颗粒具有约 0.1 μm 至约 1000 μm 的平均直径。

25. 权利要求 1-24 中任一项所述的方法，其中所述吸附剂颗粒的表层是连续的表层。

26. 权利要求 1-25 中任一项所述的方法，其中获得或提供所述活性炭吸附剂包括：

获得或提供含氮碳前体；和

使用加热、微波和辐照中的至少一种处理所述碳前体，以提供所述活性炭吸附剂。

27. 权利要求 26 所述的方法，其中所述碳前体包括含碳的含碳物质和含氮的含氮物质。

28. 权利要求 27 所述的方法，其中所述含碳物质包括以下物质中的至少一种：黄糖、麦芽糖、焦糖、蔗糖、玉米糖浆、淀粉、糖蜜、葡聚糖、半乳聚糖、木聚糖和糖废品。

29. 权利要求 27-28 中任一项所述的方法，其中所述含氮物质包括含氮有机化合物或含氮无机化合物。

30. 权利要求 27-29 中任一项所述的方法，其中所述含氮物质包括氮杂环、含氮聚合物或共聚物、腈、氨基甲酸酯、氨基酸、硝基苯、羟胺、尿素、肼、氨基磺酸或它们的组合。

31. 权利要求 26-30 中任一项所述的方法，进一步包括：

获得或提供基质材料；

使所述碳前体和所述基质材料接触，以提供吸附剂原材料；和

使用加热、微波和辐照中的至少一种处理所述吸附剂原材料，以提供所述活性炭吸附剂。

32. 权利要求 31 所述的方法，其中加热所述吸附剂原材料提供第二吸附剂原材料，进一步包括使所述第二吸附剂原材料与酸性物质或碱性物质反应，以提供所述活性炭吸附

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1059

剂。

33. 权利要求 31-32 中任一项所述的方法，其中所述基质包括硅藻土、粘土、沸石或矿物中的至少一种。

34. 权利要求 31-33 中任一项所述的方法，其中加热所述吸附剂原材料包括加热至约 100℃ - 约 1200 ℃。

35. 权利要求 31-34 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂包括碳纳米复合材料吸附剂。

36. 权利要求 1-35 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂包含一个或更多个结合位点。

37. 权利要求 36 所述的方法，其中至少一部分在所述活性炭吸附剂中的结合位点与所述污染物和所述污染物的氧化种类中的至少一种反应，以形成所述污染物 - 吸附剂组合物。

38. 权利要求 1-37 中任一项所述的方法，其中从所述含污染物的气体中分离至少一些所述污染物 - 吸附剂组合物包括在微粒分离器中分离。

39. 权利要求 38 所述的方法，其中所述微粒分离器包括静电除尘器 (ESP)、袋滤室、湿式洗涤器、过滤器、旋风分离器、织物分离器、或它们的任意组合。

40. 权利要求 10-39 中任一项所述的方法，其中促进剂前体转化成为所述卤素或卤化物促进剂，其随后与所述活性炭吸附剂反应以产生所述活性炭材料。

41. 权利要求 40 所述的方法，其中所述促进剂前体为在所述未促进的吸附剂上和与所述未促进的吸附剂一起添加中的至少一种。

42. 权利要求 1-41 中任一项所述的方法，进一步包括在所述接触期间或在所述接触之前的至少一种情况下，将碱性组分添加进入所述包含污染物的气体中。

43. 权利要求 42 所述的方法，其中所述碱性组分包括以下物质中的至少一种：碱元素、碱土元素或碱土元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐、和包括它们的化合物或材料。

44. 权利要求 1-43 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂包含稳定剂，所述稳定剂包含 S、Se 中的至少一种、或它们的混合物。

45. 权利要求 1-44 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂包含稳定剂，所述稳定剂包括 H_2S、SO_3、H_2Se、SeO_2、CS_2、P_2S_5 中的至少一种、或它们的混合物。

46. 权利要求 1-45 中任一项所述的方法，进一步包括使所述污染物 - 吸附剂组合物再生，以产生再生的活性炭吸附剂。

47. 权利要求 1-46 中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂是再生的活性炭吸附剂。

48. 权利要求 1-47 中任一项所述的方法，其中所述接触和所述分离中的至少一者发生于含水洗涤器中。

49. 权利要求 48 所述的方法，其中所述洗涤器包含含所述活性炭吸附剂的水性浆料。

50. 降低含汞气体的汞含量的方法，所述方法包括：

获得或提供含氮碳前体；

获得或提供基质材料；

使所述碳前体和所述基质材料接触，以提供无机基体负载的吸附剂原材料；

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1060

加热所述无机基体负载的吸附剂原材料，以提供未促进的吸附剂；

通过使所述未促进的吸附剂的一部分与促进剂进行化学反应来促进至少一部分所述未促进的吸附剂，以形成包含活性炭吸附剂颗粒的促进的无机基体负载的活性炭吸附剂，在所述吸附剂颗粒的表层中包含氮；

使含汞气体与所述活性炭吸附剂接触，以形成汞-吸附剂组合物；并从所述含汞气体中分离出至少一些所述汞-吸附剂组合物，以产生分离的气体；

其中所述含汞气体具有约3-2000 ppm摩尔浓度的硫(VI)，且第一量的所述活性炭吸附剂以第一汞吸附速率形成汞-吸附剂组合物，其中第一吸附速率高于第一量的相应活性炭吸附剂的汞吸收速率，所述相应活性炭吸附剂包含至少以下一种a)在相应颗粒表层中更少的氮或基本无氮，b)更少或基本无卤化物或卤素促进，和c)更少或基本无无机基体载体。

51.制备活性炭吸附剂的方法，包括：

获得或提供未促进的含氮碳吸附剂；

通过使所述未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触来促进至少一部分所述未促进的吸附剂，以形成包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，其中在吸附剂颗粒的表层的氮的浓度高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。

52.权利要求51所述的方法，进一步包括：

获得或提供含氮碳前体；

获得或提供基质材料；使所述碳前体和所述基质材料接触，以提供吸附剂原材料；和

处理所述吸附剂原材料，以提供所述未促进的含氮碳吸附剂。

53.权利要求52所述的方法，其中获得或提供所述含氮碳前体包括：

获得或提供含碳的含碳物质和含氮的含氮物质；和

使所述含碳物质和所述含氮物质接触并加热，以提供所述含氮碳前体。

54.制备活性炭吸附剂的方法，包括：

使含碳物质和含氮物质接触，以提供未促进的含氮碳吸附剂；和

通过使所述未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触来促进至少一部分所述未促进的吸附剂，以形成包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，

其中在所述吸附剂颗粒中的氮的浓度高于在所述含碳物质中的氮的浓度。

55.活性炭吸附剂，其通过权利要求51-54中任一项所述的方法制备。

56.活性炭吸附剂，包含：卤素或卤化物促进的活性炭，所述活性炭包含活性炭吸附剂颗粒，在所述吸附剂颗粒的表层包含氮。

57.权利要求56所述的活性炭吸附剂，其中在所述吸附剂颗粒的表层中的氮的浓度高于在所述吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。

58.权利要求56-57中任一项所述的活性炭吸附剂，其中所述活性炭吸附剂颗粒具有约0.1 μm至约1000 μm的平均直径。

59.权利要求56-58中任一项所述的活性炭吸附剂，其中所述活性炭为以下情况中的至少一种：卤素促进、第V主族卤化物促进、第VI主族卤化物促进、卤化氢促进、卤化铵促进、碱土金属卤化物促进、和碱土金属卤化物促进。

60.权利要求56-59中任一项所述的活性炭吸附剂，其中所述活性炭吸附剂是无机基

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1061

体负载的，所述无机基体载体包括硅藻土、粘土、沸石或矿物中的至少一种。

61. 权利要求 56-60 中任一项所述的活性炭吸附剂，其中氮基本上均匀分布在所述活性炭吸附剂颗粒的核中。

62. 权利要求 56-61 中任一项所述的活性炭吸附剂，其中与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在所述颗粒的表层中的氮至少部分减少活性炭吸附剂中的碳正离子通过 HSO_3^{1-} 或 SO_3^{2-} 的中和。

63. 权利要求 56-62 中任一项所述的活性炭吸附剂，其中与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在所述颗粒的表层中的氮至少部分阻止活性炭中的碳正离子与 HSO_3^{1-} 或 SO_3^{2-} 形成离子键。

64. 权利要求 56-63 中任一项所述的活性炭吸附剂，其中第一量的活性炭吸附剂以第一汞吸附速率在含汞气体组合物中形成汞 - 吸附剂组合物，其中在所述气体组合物中硫 (VI) 的摩尔浓度约为 3 - 2000 ppm，且其中所述第一吸附速率高于第一量的相应活性炭吸附剂的汞吸收速率，所述相应活性炭吸附剂包含以下至少一种 a) 在相应颗粒表层中更少的氮或基本无氮，b) 更少或基本无卤化物或卤素促进，和 c) 更少或基本无无机基体载体，其中所述活性炭吸附剂是无机基体负载的。

65. 权利要求 56-64 中任一项所述的活性炭吸附剂，其中氮由含氮有机化合物或含氮无机化合物获得。

66. 权利要求 56-65 中任一项所述的活性炭吸附剂，其中氮由以下物质获得：吲哚、喹喔啉、咔唑、异喹啉、硝基苯、尿素、氨基磺酸、聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮 - 醋酸乙烯酯共聚物、乙烯基吡咯烷酮 - 丙烯酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮 - 马来酸共聚物、聚氨丙啶、丙氨酸、哌嗪、喹诺酮、喹喔啉、二氮杂二环辛烷、氨基酸、铵盐或它们的组合。

67. 用于从含汞气体中除去汞的活性炭吸附剂，所述吸附剂包含：

卤素或卤化物促进的含有活性炭颗粒的活性炭，所述颗粒在表层中含有氮，在所述表层中的氮浓度足够以达到以下目的中的至少之一：a) 与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，减少活性炭吸附剂中的碳正离子通过 HSO_3^{1-} 或 SO_3^{2-} 的中和，和 b) 与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮相应活性炭吸附剂相比较，至少部分阻止活性炭中的碳正离子与 HSO_3^{1-} 或 SO_3^{2-} 形成离子键。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1062

含氮活性炭吸附剂和使用其的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请要求2013年3月6号提交的美国临时专利申请系列号61/773,549的优选权的权益，其公开内容在此经引用以其全部内容并入本文。

[0002] 发明背景

因为汞的毒性和生物累积的能力，汞(Hg)排放已成为健康和环境问题。美国国家环境保护局(U.S. Environmental Protection Agency)(EPA)已颁布法规用于控制来自废物再生能源(waste-to-energy)、水泥生产和烧煤发电厂的汞排放。来自工业来源(如发电厂)的烟道气中的汞可被吸附剂例如活性炭捕获，所述吸附剂随后可由微粒分离设备除去。供应市场需要大量的标准吸附剂(如活性炭)。标准吸附剂不总是有效的，且随着使用的量增大变得更加昂贵。

[0003] 当硫(VI)(如SO_3,H_2SO_4)存在于气流中时，可发生通过活性炭吸附剂从气流中捕获汞的抑制作用，在更高的浓度下，抑制作用增强。硫(VI)摩尔浓度在3 ppm以上的汞捕获受到限制。许多公用工程希望在约5-6 ppm的最小值操作SO_3注射系统以改善灰分可回收性。但是，约6 ppm的硫(VI)浓度可使元素汞捕获减少约25%-50%或更多。介于这种减少，经济节约地获得所需的汞水平变得困难，如果不是不可能的话。当硫(VI)浓度增加如此小的量时，存在汞吸附的严重抑制的原因的科学理解是有限的。

发明内容

[0004]

在各种实施方式中，本发明提供了活性炭吸附剂。所述活性吸附剂包含卤素或卤化物促进的碳。所述活性炭包含含氮的活性炭吸附剂颗粒。在吸附剂颗粒表层中的氮的浓度至少是以下情况之一1)高于在吸附剂颗粒核中的氮的浓度和2)高于在从其中获得吸附剂颗粒的碳材料中的氮的浓度。

[0005] 在各种实施方式中，本发明提供了制备活性炭吸附剂的方法。所述方法包括使含碳物质与含氮物质接触，以提供含氮的未促进的碳吸附剂。所述方法还包括通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成包含含氮的活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，其中在吸附剂颗粒中的氮的浓度高于在含碳物质中的氮的浓度。

[0006] 在各种实施方式中，本发明提供了用于从含汞气体中除去汞的活性炭吸附剂。所述活性炭吸附剂包括卤素或卤化物促进的无机活性炭颗粒，在吸附剂颗粒的表层包含氮。氮原子以足够的浓度在活性炭吸附剂颗粒的表层以达到以下目的中的至少之一：a)与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，减少活性炭吸附剂中的碳正离子通过HSO_3^-或SO_3^{2-}的中和，和b)与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，至少部分阻止活性炭中的碳正离子与HSO_3^-或SO_3^{2-}形成离子键。

[0007] 在各种实施方式中，本发明提供了减少包含污染物的气体中的污染物含量的方

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1063

法。所述方法包括获得或提供包括活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，在吸附剂颗粒表层包含氮。所述方法包括使包含污染物的气体与活性炭吸附剂接触。所述接触形成污染物-吸附剂组合物。所述方法还包括从包含污染物的气体中分离出至少一些污染物-吸附剂组合物。所述分离产生分离的气体。

[0008] 在各种实施方式中，本发明提供了用于降低含汞气体的汞含量的方法。所述方法包括获得或提供碳前体。所述碳前体包含氮。所述方法包括获得或提供基质材料。所述方法包括使碳前体与基质材料接触。所述接触提供无机基体负载的吸附剂原材料。所述方法包括加热无机基体负载的吸附剂原材料。所述加热提供未促进的吸附剂。所述方法包括通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触（如化学反应）来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成促进的无机基体负载的活性炭吸附剂。所述活性炭吸附剂包括活性炭吸附剂颗粒，在吸附剂颗粒的表层包含氮。所述方法包括使含汞气体与活性炭吸附剂接触。所述接触形成汞-吸附剂组合物。所述方法还包括从含汞气体中分离至少一些汞-吸附剂组合物。所述分离产生分离的气体。硫(VI)在含汞气体中的摩尔浓度约为3-1000 ppm。第一量的活性炭吸附剂以第一汞吸附速率形成汞-吸附剂组合物。第一吸附速率高于第一量的相应活性炭吸附剂的汞吸收速率，所述相应活性炭吸附剂包含至少以下一种a)在相应颗粒表层中更少的氮或基本无氮，b)更少或基本无卤化物或卤素促进，和c)更少或基本无无机基体载体。

[0009] 在各种实施方式中，本发明提供了制备活性炭吸附剂的方法。所述方法包括获得或提供未促进的含氮的碳吸附剂。所述方法包括通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触（如化学反应）来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成包含活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，在吸附剂颗粒的表层包含氮。

[0010] 本发明的各种实施方式提供了某些超越其它活性炭吸附剂和使用其的方法的优势，其中至少一些是意想不到的。在一些实施方式中，活性炭吸附剂能比其它方法更有效地分离物质（如污染物），从包括那种物质的气体中。在各种实施方式中，活性炭的除汞效率超过或匹配常规方法的效率，而伴随附加的益处，例如成本降低。本发明的各种实施方式的方法和材料可比其它除汞方法更加有效地操作。在一些实施方式中，与其它方法相比较，各种实施方式的方法和材料可用更少量的财务支出除去给定量的汞。例如，与其它除汞方法相比较，包括与包含碳吸附剂的其它除汞方法相比较，对于给定质量的碳，各种实施方式的方法和材料可除去更大量的汞。

[0011] 例如，在一些实施方式中，给定质量的含氮活性炭吸附剂可以高于相同质量的相应活性炭吸附剂的速率从含汞气流中吸收汞，所述含汞气流包含硫(VI)（如SO_3、H_2SO_4等），例如大于约3 ppm硫(VI)，例如约3-200 ppm硫(VI)，3-1000 ppm硫(VI)，或约3-10 ppm硫(VI)，所述相应活性炭吸附剂包含更少的氮或不含氮，例如在相应颗粒表层中包含更低浓度的氮或无氮。在一些实施方式中，活性炭吸附剂中的碳正离子比其它活性炭吸附剂，例如在相应颗粒表层包含更少的氮或基本不含氮的其它活性炭吸附剂，更少地被来自SO_3的离子，例如SO_3^{2-}或HSO_3^{1-}中和。在一些实施方式中，活性炭吸附剂中的碳正离子比在其它活性炭吸附剂中，例如在相应颗粒表层包含更少的氮或基本不含氮的其它活性炭吸附剂中，更多地至少部分阻止来自SO_3的离子，例如SO_3^{2-}或HSO_3^{1-}。

[0012] 在一些实施方式中，吸附剂可再生和再利用，减少了废吸附剂的处理并降低除汞

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1064

成本。在一些实施方式中，活性炭吸附剂的制备和促进可有利地现场发生。现场制备和促进可具有优势，包括例如：分离制备设施或位置的设备成本和操作成本的降低或消除、运输成本的降低或消除、更新鲜的和反应性更高的吸附剂、处理的减少、组合物的现场定制（例如当改变燃料或减少载量时）。

[0013] 在一些实施方式中，与无机组分可能阻碍污染物在活性炭上的吸附的传统教导相反，吸附剂中的无机基体载体可增强污染物在活性炭中的吸附，例如在最接近的和氧化反应性的碳石墨烯层上。在各种实施方式中，无机基体载体可稳定阳离子位点在最接近的石墨烯碳结构上的发展，所述碳结构可氧化污染物例如汞。在包括通过从相应卤化铵的降解或反应获得的卤化氢化合物促进的无机基体负载的纳米复合材料的实施方式中，无机部分的另一有利的作用可以是为由二者择一的铵盐的分解或反应所释放的氨提供结合位点。结合的氨可形成具有碱性特征的复合物，其可与包含污染物的气体中的 SO_2 或 SO_3 反应，并可阻止它们干扰污染物（例如汞）在活性炭上的活性位点中或接近活性炭上的活性位点的吸附。

[0014] 粘土常常难以从水性介质中过滤或分离。在一些包括粘土作为无机基体载体的实施方式中，粘土有利地被稳定以分散在水性介质中，并可容易地经过滤从水性介质中分离。

[0015] 发明详述

现在将详细参考本公开主题的某些实施方式。尽管本公开主题将结合枚举的权利要求来描述，但是将理解例示的主题不意欲将权利要求限制于本公开主题。

[0016] 以范围格式表述的值应当以灵活方式解释为不仅包括如范围限制明确所述的数值，而且包括在那个范围之内的所有个体数值或子范围，如同各数值和子范围被明确所述一样。例如，“约 0.1% 至约 5%”或“约 0.1% 至 5%”的范围应当解释为不仅包括约 0.1% 至约 5%，而且包括在所表明范围之内的个体值（如 1%、2%、3% 和 4%）和子范围（如 0.1% 至 0.5%、1.1% 至 2.2%、3.3% 至 4.4%）。“约 X 至 Y”的陈述与“约 X 至约 Y”具有相同的意义，除非另外表明。类似地，“约 X、Y 或约 Z”的陈述与“约 X、约 Y、或约 Z”具有相同的意义，除非另外表明。

[0017] 在本文件中，术语“一”或“所述”用于包括一或多于一，除非上下文另外清楚地规定。术语“或”用于指非排他性的“或”，除非另外表明。另外，要理解在此使用且未另外定义的措辞或术语仅用于描述目的，而非限制目的。段落标题的任何使用意欲帮助文件阅读而不解释为限制；与段落标题相关的信息可能出现在那个具体段落之内或以外。此外，在本文件中参考的所有出版物、专利和专利文献均在此经引用以它们的全部内容并入，如同单独经引用并入一样。在本文件和如此经引用并入的那些文件之间存在不一致的用法的情况中，在并入的参考中的用法应认为是对于本文件的补充；对于不可调和的不一致，以本文件中的用法为准。

[0018] 在在此描述的制备方法中，可以不偏离本发明原理的任何顺序进行步骤，除非在明确叙述暂时顺序或操作顺序时。此外，特定的步骤可同时进行，除非明确的权项语言叙述它们分开进行。例如，做 X 的要求保护的步骤和做 Y 的要求保护的步骤可在单一操作之内同时进行，且所得的过程将落在要求保护的过程的字面范围内。

[0019] 定义

在此使用的术语“约”可允许在值或范围中变化的程度，例如，在所述值或所述范围的

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1065

限制的 10% 之内、5% 之内或 1% 之内。

[0020] 在此使用的术语“基本上”是指大多数、或多半，如在至少约 50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.99%，或至少约 99.999% 或更多中。

[0021] 在此使用的术语“数均分子量”是指样品中个体分子的分子量的普通算术平均值。其定义为用样品中所有分子的总重量除以样品中分子的总数目。在实验上，数均分子量 (M_n) 通过以下分析测定：通过公式 $M_n = \Sigma M_i n_i / \Sigma n_i$，样品分成种类 i 的分子量部分，所述种类 i 具有 n_i 个分子量 M_i 的分子。数均分子量可通过各种各样熟知的方法包括凝胶渗透色谱法、光谱端基分析 (spectroscopic end group analysis) 和渗透压力测定法来测量。

[0022] 在此使用的术语“重均分子量”指 (M_w)，其等于 $\Sigma M_i^2 n_i / \Sigma M_i n_i$，其中 n_i 是分子量 M_i 的分子的数目。在各种实例中，重均分子量可使用光散射、小角中子散射、X- 射线散射和沉降速率测定。

[0023] 在此使用的术语“溶剂”是指可溶解固体、液体或气体的液体。溶剂的非限制性实例是硅氧烷、有机化合物、水、醇、离子液体和超临界流体。

[0024] 在此使用的术语“空气”是指气体混合物，其具有与取自大气，通常在地平面的气体的天然组成近似相同的组成。在一些实例中，空气取自周围环境。空气具有包括接近 78% 的氮、21% 的氧、1% 的氩和 0.04% 的二氧化碳，以及少量的其它气体的组成。

[0025] 在此使用的术语“室温”是指约 15℃至 28℃的温度。

[0026] 在此使用的“矿物”是指天然存在的固态化学物质，其通过生物地球化学过程形成，具有，例如，特有的化学组成、高度有序的原子结构和特殊的物理性质。

[0027] 描述

在各种实施方式中，本发明提供了用于降低汞含量的活性炭吸附剂和相关方法，用于在燃烧系统中使用，在所述燃烧系统的烟道气中固有地具有高水平的硫 (VI)（如 SO_3，或可从其获得的相关化合物，例如 H_2SO_4 或其它硫酸盐），和用于在使用 SO_3 注射用于灰分调节用于改善的灰分收集的工厂中使用。在一些实例中，通过克服能在高 SO_3 或高硫酸盐（如高硫 (VI)）系统中抑制汞捕获的动力学效应和平衡效应，所述方法可在高硫 (VI) 含量的烟道气中获得高的汞捕获率。所述活性炭吸附剂包含活性炭吸附剂颗粒。在吸附剂颗粒的表层的氮的浓度可高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。在一些实例中，所述活性炭吸附剂可为促进的。

[0028] 在各种实施方式中，活性炭吸附剂和相关方法可在中等温度下（如约 25-330℃，或约 50-500℃），有效除去空气或烟道气流中的元素汞蒸汽。在一些实例中，活性炭不掺杂硫或金属卤化物，其在更高温度下可以是不稳定的。

[0029] 在一些实施方式中，除去过程不包括像在低温下发生的那种元素汞的吸附，但是可包括汞与氧化剂的催化反应，以形成包括结合到活性炭表面的汞的有机汞化合物，其中汞可通过如与酸的反应被释放，以提供具有低蒸汽压的汞 (II) 种类，例如硫酸汞、溴化汞或氯化汞。离子汞 (II) 形式可为氧化物或用于所述过程中的任选的酸的盐（例如来自硫酸的硫酸盐），其可具有更低的挥发性。活性炭可展现归因于，例如，众多活性催化位点的高速率的氧化催化活性，且同时具有用于有机汞化合物产生的大的表面积并因此快速产生转化的汞 (II) 盐。

[0030] 含氮的活性炭吸附剂。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1066

[0031] 在各种实施方式中，本发明提供了活性炭吸附剂。所述活性炭吸附剂可包含卤素或卤化物促进的活性炭颗粒；在其它实施方式中，所述活性炭吸附剂是未促进的。在一些实例中，所述活性炭可具有无机基体载体。

[0032] 所述活性炭吸附剂可包含活性炭吸附剂颗粒。在吸附剂颗粒的表层的氮的浓度可至少是以下情况之一 1）高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度和 2）高于在从其中获得活性炭吸附剂颗粒的活性炭材料中的氮的浓度。各颗粒的表层可独立地为连续的（如未破坏的，具有最小的间隙或没有间隙）或非连续的。所述表层可能在颗粒的外表面。各颗粒的表层可独立地具有任意合适的厚度。所述表层可具有可变的厚度，或可具有基本一致的厚度。在一些实施方式中，所述表层可具有颗粒半径的约 0.000,001% 至约 99.99% 的厚度，颗粒半径的 0.001% 至 99%、0.001% 至约 50%、1% 至约 50%、0.1% 至 25%、或约 25% 至 50% 的厚度。若颗粒是非球形的，则半径可估算为约颗粒的最大尺寸的一半。

[0033] 在一些实施方式中，各活性炭颗粒可在表层中独立地包含比在核中高约 1.001 倍的氮浓度，或更低，或在表层中包含比在核中高约 1.01、1.1、1.2、1.4、1.6、1.8、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、50、100 倍，或约 1000 倍的氮浓度。在一些实施方式中，在表层中的氮的浓度可为约 0.000,001 wt% 或更少的氮，或约 0.001 wt%、0.01 wt%、0.1 wt%、1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt%，或约 90 wt% 或更多的氮。在一些实例中，在表层中的氮的浓度可为约 0.001 wt% - 99 wt% 氮，5 wt% - 80 wt%，或约 5-60 wt%。在各种实施方式中，在核中的氮的浓度可为约 0 wt%、0.000,001 wt%，或约 0.001 wt%、0.01 wt%、0.1 wt%、1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt%、20 wt%、50 wt%、或 90 wt% 或更多。在一些实例中，在核中的氮的浓度可为约 0.001 wt% - 99 wt% 氮，0.1 wt% - 20 wt% 或约 1 wt% - 6 wt%。

[0034] 所述活性炭吸附剂可为任意合适的形式。例如，活性炭可为颗粒状或细颗粒。所述活性炭可具有任何合适的形状，例如球形或不规则的。所述活性炭可具有约 0.1 nm 或更小的平均直径，或约 1 nm、10 nm、100 nm、1 μm、10 μm、100 μm、1 mm、或约 10 mm 或更大的平均直径。在一些实例中，活性炭具有约 0.01 μm 或更小的直径，或约 0.1 μm、1 μm、2 μm、3 μm、4 μm、5 μm、10 μm、20 μm、30 μm、40 μm、50 μm、60 μm、70 μm、80 μm、90 μm、100 μm、1000 μm 或更大的直径。在一些实例中，颗粒的直径约为 0.1-1000 μm，或 1-100 μm，或约 1-30 μm。若颗粒是非球形的，直径可估算为颗粒的最长尺寸。含汞的活性炭吸附剂的吸收容量可为约 0.000,1 mg 汞每克吸附剂或更少，或约 0.001 mg/g、0.01、0.1、1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、110、120、150、200、300、400、500、750、或约 1 g 汞每克吸附剂或更多。

[0035] 在一些实施方式中，活性炭中的至少一些碳是碳的石墨烯（graphene）形式。在一些实施方式中，石墨烯形式的碳可包括更高浓度的适合作为活性位点的位置。在一些实例中，石墨烯碳的某些部分可具有最高浓度的适合作为活性位点的位置：在一些实例中在边缘处，在一些实例中在非边缘位置。如在此所描述的，此类适合作为活性位点的位置可通过使用卤化物或卤素处理来活化。在各种实施方式中，活性炭吸附剂中的碳可为至少约 1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%、5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt%、90 wt%、95 wt%、96 wt%、97 wt%、98 wt%、99 wt%、99.9 wt%、99.99 wt%、或大于约 99.999 wt% 的石墨烯形式的碳。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1067

[0036] 在一些实施方式中，氮基本上遍及活性炭颗粒均匀分布。在一些实施方式中，氮基本上均匀分布在活性炭吸附剂颗粒的核中；在其它实施方式中，氮在核中可具有任意合适的分布。在一些实施方式中，氮基本上均匀分布在活性炭吸附剂颗粒的表层。在一些实施方式中，氮在表层中不是均匀分布的；如，氮可具有梯度，最高浓度在表层外部和较低浓度在表层内部。

[0037] 氮在活性炭内可为任意合适的形式。在一些实例中，氮可为氮原子，其结合一个或更多个氢原子或一个或更多个其它原子，所述其它原子是，例如，为活性炭框架的部分的含碳基团（如活性炭骨架或其附件），或结合有机基团。在一些实例中，例如，氮可为中性的或可带有正电荷（如铵）或负电荷。氮可具有任意合适的氧化态，例如 0 或 1。氮可结合 4 个、3 个、2 个、1 个或 0 个氢原子。氮可在 0、1、2、3 或 4 个位置结合一个或更多个活性炭框架。在一些实施方式中，氮可包括与活性炭的碳框架或与其它官能团结合的一个或两个双键或一个三键，如此使得氮结合 1、2 或 3 个碳原子。

[0038] 活性炭中的氮可由任意含氮化合物，例如含氮的有机或无机化合物，例如通过热解或碳化获得。在一些实例中，氮由任意含氮杂环获得或是所述任意含氮杂环的部分，或由任意其它含氮化合物获得。例如，氮可由以下物质获得：吲哚、喹喔啉、咔唑、异喹啉、哌嗪、喹诺酮、喹喔啉、二氮杂二环辛烷、聚丙烯腈、聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮－醋酸乙烯酯共聚物、乙烯基吡咯烷酮－丙烯酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮－马来酸共聚物、聚氨丙啶、氨基酸（如丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、或缬氨酸）、苯胺（analine）、硝基苯、羟胺、尿素、肼、氨基磺酸、腈类、氨基甲酸酯类、异氰酸酯类、尿烷类、或它们的组合。在一些实例中，活性炭中的氮可由含氮无机化合物获得或是所述含氮无机化合物的部分，所述含氮无机化合物例如氨、溴化铵、氯化铵、硝酸、亚硝酸、二氧化氮、含 NO_3 的化合物、含 NO_2 的化合物等。

[0039] 在各种实施方式中，含氮活性炭吸附剂可在给定浓度的硫（VI）中以比其它吸附剂更高的速率吸收污染物，例如汞。在一些实例中，第一量的活性炭吸附剂以第一汞吸附速率在含汞气体组合物中形成汞－吸附剂组合物，其中硫（VI）在气体组合物中的摩尔浓度约为 3 - 2000 ppm，其中第一吸附速率高于第一量的相应活性炭吸附剂的汞吸收速率，所述相应活性炭吸附剂包含至少以下一种 a）在相应颗粒表层中更少（如更低浓度）的氮或基本无氮，b）更少或基本无卤化物或卤素促进，和 c）更少或基本无无机基体载体。

[0040] 活性炭吸附剂的操作原理不意欲受限于在此提出的任何特定的操作理论。在一些实施方式中，与在基本相似的条件下，在相应的颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的活性炭吸附剂相比较，在表层中的氮至少部分减少活性炭吸附剂中的碳正离子通过 SO_3（或由 SO_3 获得的离子或其它物质，例如 HSO_3^- 或 SO_3^{2-}）中和。在一些实例中，与在基本相似的条件下，在相应的颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的活性炭吸附剂相比较，在表层中的氮至少部分阻止活性炭中的碳正离子与 SO_3（或由 SO_3 获得的离子或其它物质，例如 HSO_3^- 或 SO_3^{2-}）形成离子键。

[0041] 在各种活性炭吸附剂中，在污染物捕获例如汞捕获期间可能发生两种问题：1）在碳边缘位点得到高氧化反应性（动力学效应）和 2）防止／避免被氧化的汞由于被硫酸盐取代而损失碳结合状态（平衡效应）。气相中的元素汞可在碳边缘表面（阳离子锯齿形位

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1068

点）被氧化，并可被共价结合作为有机汞卤化物。阳离子位点可通过向碳边缘结构添加酸或卤素（X_2）形成，这可产生碳鎓－卤化物离子对。所述氧化可通过负卤化物离子稳定随着汞原子添加至碳鎓原子而在汞原子上发展的正电荷来得到协助。若碳鎓离子的氧化电势（电荷）或其稳定性更高，则所述氧化可更容易发生，其可由存在于碳框架结构和附近环境中的邻近电荷所影响或决定。结构中另外的阳离子官能可使在反应性位点的氧化电势升高（增加正电荷），或可增加在反应性位点的正电荷的稳定性。负基团（例如由 SO_3 获得的离子，如 SO_3^{2-} 和 SO_2^{1-}），可稳定并减少总电荷和可获得的碳鎓离子，并因而降低对于汞氧化的反应性和对于汞捕获的可获得性。

[0042] 对于经短接触时间的捕获，例如通过静电除尘器（ESP）的飞行中捕获，长期平衡效应可能不那么重要。但是，在一些情况下，平衡取代问题可能更为重要，如，袋滤室（baghouse）收集或在选择性催化还原（SCR）单元中的 SO_3 注射或形成。因为硫酸盐浓度可随着在碳表面的暴露时间增加而增加，所以它们在长暴露时间里在取代卤化汞进入气相（脱附和穿透）的效应可能是重要的。当 SO_3 相关的化合物和离子例如硫酸、硫酸盐、或相关离子，初始存在于或快速形成于湿表面上时，如，对于 SO_3 注射，平衡取代效应在伴随短接触时间的系统中也可能变得重要。

[0043] 在各种实施方式中，在表层中的氮可稳定或增加碳结构中的正电荷，这可克服由硫酸盐的电荷消耗，且碳边缘可使用卤素／卤化物促进。在一些实施方式中，在碳边缘结构中的阳离子中心（通常存在于卤化的（如溴化的）碳中并有用于快速汞氧化）的收集可被硫酸氢盐离子和由在碳表面的 SO_3 反应形成的其它相关离子的干扰所损害。这些阴离子可中和碳鎓离子的正电荷并降低具有共享电荷的剩余反应性位点的总氧化电势。另外的阳离子中心可通过在活性炭形成期间引入氮原子在碳结构内产生，帮助抗衡该效应并抵消一些电荷，所述电荷可通过与，如 SO_3 或由 SO_3 获得的离子发生离子相互作用或其它相互作用来使用。原子例如氮可以多环结构添加以形成增加的阳离子或以稳定现存的阳离子。

[0044] 在一些实施方式中，在活性炭吸附剂颗粒的表层中的氮增加吸附剂中的阳离子电荷，因为氮保护阳离子中心使其免于 SO_3 和由 SO_3 获得的离子或化合物的影响。氮原子可形成带电笼或在碳边缘结构周围的其它保护性阻塞结构，或为带电笼或碳边缘结构周围的其它保护性阻塞结构的部分，以防止 SO_3 和由 SO_3 获得的离子或化合物，例如阴离子硫酸盐基团进入，但是允许汞原子扩散进入纳米结构以到达氧化或吸附（sorbtion）的活性中心。

[0045] 在一些实施方式中，无机基质载体例如粘土可帮助阻止 SO_3 和由 SO_3 获得的离子或化合物进入活性阳离子中心，或帮助稳定或增加在活性炭吸附剂中的阳离子电荷。

[0046] 在一些实施方式中，向活性炭添加酸或酸性物质改善了性能。在各种实施方式中，可在碳使用之前通过将酸性溶液浸渍进入碳来添加酸或酸性物质，或可在使用期间将其作为溶液或气体添加至吸附床。改性碳可使用酸性物质浸渍，例如约 1 wt％或更少或约 2 wt％、3、4、5、6、7、8、9、10、15 或约 20 wt％或更多或酸性物质，例如 HBr、HCl、H_2SO_4 等。

[0047] 降低包含污染物的气体中的污染物含量的方法。

[0048] 在各种实施方式中，本发明提供了使用活性炭吸附剂的方法。所述方法可为任何合适的方法。例如，一些实施方式提供了降低包含污染物的气体中的污染物含量的方法。在一些实例中，包含污染物的气体可至少包含一些氧。所述方法可包括获得或提供包含活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，在表层或吸附剂颗粒中包含氮。在一些实施方式中，在吸

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1069

附剂颗粒的表层中的氮的浓度可高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。活性炭吸附剂可为在此描述的任何含氮的活性炭吸附剂。在一些实例中，含氮的活性炭吸附剂可为促进的含氮活性炭吸附剂。在一些实例中，含氮的活性炭吸附剂可为无机基体负载的或纳米复合材料含氮活性炭吸附剂。在一些实例中，活性炭吸附剂可为促进的含氮活性炭吸附剂和无机基体负载的或纳米复合材料含氮活性炭吸附剂二者。在一些实施方式中，活性炭吸附剂可为促进的但不包含无机基体载体。在一些实施方式中，活性炭吸附剂可既不是促进的，也不是无机基体负载的。活性炭吸附剂可包含结合位点，其可与包含污染物的气体中的污染物中的至少一种和污染物的氧化种类结合，以形成污染物－吸附剂组合物。活性炭吸附剂中的至少一部分结合位点可与污染物中的至少一种和污染物的氧化种类反应，以形成污染物－吸附剂组合物。

[0049] 降低包含污染物的气体中的污染物含量的方法可包括使包含污染物的气体与活性炭吸附剂接触。所述接触形成污染物－吸附剂组合物。所述接触可为任何合适的接触。在一些实施方式中，包含污染物的气体与活性炭吸附剂接触可包括将活性炭吸附剂添加或注射进入含污染物的气体。例如，所述接触可发生于气体中。在另一实施方式中，所述接触可发生于水性液体中。在另一实例中，所述接触可发生于气体中，且随后接触也可发生于水相例如洗涤器中。

[0050] 在一些实施方式中，在包含污染物的气体与活性炭吸附剂接触期间，活性炭吸附剂可在任何合适的结构中以便其接触包含污染物的气体。例如，在接触期间，活性炭吸附剂可为以下中的至少一种：在固定结构中例如在固定床中、在活动结构中例如在活动床中、在洗涤器中、在过滤器中（如固定过滤器或移动的/活动的过滤器）或悬浮在包含污染物的气体中。

[0051] 污染物－吸附剂组合物可为任何合适的组合物，其包括污染物或污染物的氧化形式或另外的化学转化形式和活性炭吸附剂。在一些实施方式中，汞以其元素形式被吸附剂吸收；汞－吸附剂组合物可包括吸附剂和汞的元素形式。在一些实施方式中，汞通过化学反应，例如氧化，被吸附剂转化，以使得来自气体的汞转化成为包含结合汞的活性炭的碳框架的有机汞化合物，其可在与合适的酸反应之后作为汞(II)化合物释放，以产生其盐。在一些实施方式中，汞－吸附剂组合物可包含元素汞、有机汞化合物、和Hg(II)化合物中的至少一种。

[0052] 在一些实例中，元素汞或经转化的汞可保持被吸收至吸附剂，直至汞－吸附剂组合物在后续分离步骤中被除去。例如，元素汞或经转化的汞可被吸收或反应并吸收进入吸附剂组合物中或在吸附剂组合物上，以使得在从包含污染物的气体中分离出污染物－吸附剂组合物之后，分离的气体具有约1%或更少、3%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.9%、99.99%、或约99.999%或更多的初始存在于包含污染物的气体中的汞。在一些实施方式中，元素汞或经转化的汞可从汞－吸附剂组合物中释放；例如，少于约1 wt%、3 wt%、5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt%、90 wt%、95 wt%、或少于约99 wt%的汞可在从气体中分离汞－吸附剂组合物之前从汞－吸附剂组合物中释放。在一些实例中，大部分被吸收的元素汞或经转化的汞可保持部分汞－吸附剂组合物，直至汞－吸附剂组合物在后续分离步骤中被除去。在一些实例中，从汞－吸附剂组合物中释放的经转化的汞可通过分离步骤或另一步骤被后续从气体中除去。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1070

在一些实例中，已从汞-吸附剂组合物中释放的元素汞或经转化的汞可接触活性炭吸附剂以形成汞-吸附剂组合物，通过分离步骤被后续除去。

[0053] 降低包含污染物的气体中污染物含量的方法可包括从包含污染物的气体中分离至少一些污染物-吸附剂组合物，以得到分离气体。在一些实施方式中，从包含污染物的气体中分离至少一些污染物-吸附剂组合物包括在微粒分离器中分离。所述微粒分离器可为任何合适的微粒分离器，例如静电除尘器(ESP)、袋滤室、湿式洗涤器、过滤器、旋风分离器、织物分离器(fabric separator)、或它们的任意组合。在一些实施方式中，可使用静电除尘器，接着是洗涤器。在其它实施方式中，可使用没有洗涤器的静电除尘器，或可使用另一微粒分离器。可用作微粒分离器的一些设备也可具有其它功能，例如洗涤器也可除去SO_2或SO_3。在包括使汞与吸附剂在水相中，如在洗涤器中接触的实施方式中，通过汞与吸附剂在水相中的反应或相互作用发生在水相内的汞从气体中的除去可被认为是汞-吸附剂组合物从气体中分离。

[0054] 在一些实例中，通过从含汞气体中分离微粒，至少约20 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt%、90 wt%、95 wt%、96 wt%、97 wt%、98 wt%、99 wt%、99.9 wt%、99.99 wt%、或约99.999 wt%或更多汞可从含汞气流中被除去。如在此所讨论的，汞可以元素汞的形式、或以经转化的汞的形式被除去，所述经转化的汞例如包含结合活性炭的碳框架的汞的有机汞化合物或以与合适的抗衡离子复合的Hg(II)。

[0055] 在一些实施方式中，接触和分离中的至少一者发生在含水洗涤器中。所述含水洗涤器可为任何合适的含水洗涤器。例如，洗涤器可包含含活性炭吸附剂的水性浆料。

[0056] 在一些实施方式中，所述方法除去约1%或更少、或约2%、3、4、5、10、20、30、40、50、60、70、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、99.5、99.9、99.99、99.999、或约99.9999%或更多的存在于含汞气体中的汞(如用汞的最终浓度除以汞的初始浓度)。在一些实施方式中，活性炭吸附剂结合约50-100 wt%的存在于含汞气体中的汞，或约60-90 wt%、60-80 wt%、70-80 wt%、80-90 wt%、90-100 wt%、或约95-100 wt%或存在于含汞气体中的汞。

[0057] 在一些实施方式中，在含汞气体中的硫(VI)(如来自SO_3、H_2SO_4等)的浓度为大于约3 ppm(摩尔浓度)，及第一量的活性炭吸附剂以第一汞吸附速率形成汞-吸附剂组合物，其中所述第一吸附速率高于在基本类似条件下，第一量的相应活性炭吸附剂的汞吸收速率，所述相应活性炭吸附剂包含至少以下一种a)在相应表层更少的氮或基本无氮，b)更少或基本无卤化物或卤素促进，和c)更少或基本无无机基体载体。在一些实施方式中，在包含污染物的气体中，处于其中包含污染物的气体接触吸附剂的位置或靠近所述位置的SO_3的浓度为约1 ppm至约100,000 ppm、2-10,000 ppm、3 ppm-1000 ppm、3-100 ppm、3-50 ppm、3-10 ppm、或约3-6 ppm或更多、或在包含污染物的气体中，处于其中包含污染物的气体接触吸附剂的位置或靠近所述位置的硫(VI)(如来自SO_3、H_2SO_4等)的浓度为约1 ppm至约100,000 ppm、2-10,000 ppm、3 ppm-1000 ppm、3-100 ppm、3-50 ppm、3-10 ppm、或约3-6 ppm或更多，其中ppm指百万分之一摩尔。所述浓度可为瞬时浓度，或随时间流逝的平均浓度。与在基本相似的条件下，在相应表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在活性炭吸附剂颗粒的表层中的氮可通过SO_3^{2-}和HSO_3^{1-}中的至少一种减少活性炭中的碳正离子的中和。与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮相应活性炭吸附剂相比较，在活性炭吸附剂颗粒的表层中的氮可至少部分阻止活性

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1071

炭中的碳正离子受 HSO_3^- 或 SO_3^{2-} 中的至少一种的影响。

[0058] 在一些实施方式中，降低包含污染物的气体中污染物含量的方法包括在接触期间或在接触之前的至少一种情况下，将碱性组分添加或注射进入包含污染物的气体中。所述碱性组分可为任何合适的碱性组分，例如碱元素、碱土元素或碱土元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐、和包括其的化合物或材料。在各种实例中，碱性组分单独添加或与碳吸附剂一起添加可得到改善的汞捕获。各种因素可影响碱添加的有效性，诸如，例如烟道气污染物、烟道气组分（如 SO_2、NO_x、Se、HCl 等）、操作温度、汞形式和汞浓度。在一些实例中，可调节碱与活性炭的比例以优化给定系列的现场条件（site condition）。

[0059] 在一些实施方式中，活性炭包含稳定剂。在一些实例中，稳定剂可包括 S、Se、H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2、P_2S_5 中的至少一种、或它们的混合物。所述稳定剂可在促进之前或之后添加。

[0060] 在各种实施方式中，除汞速率可随温度升高和随汞的载量增加而逐步降低，其至少部分归因于逆反应速率的增加。在一些实例中，最高速率可在约 100 至 150 ° C、50-200 ° C、或约 50-250 ° C 下发生。在一些实例中，在 400° C 下，逆反应可为热力学上高度有利的。在一些实例中，活性炭可通过用水洗以除去在其上的硫酸得以再生，例如在美国专利第 8,173,566 号中所描述的。

[0061] 在一些实施方式中，降低包含污染物的气体中污染物含量的方法可包括使污染物-吸附剂组合物再生以得到再生的活性炭吸附剂。所述再生可为允许再生的活性炭吸附剂重新用于从包含污染物的气体中除去污染物的任何合适的再生。所述方法可包括使用再生的活性炭吸附剂从包含污染物的气体中除去污染物。

[0062] 制备含氮活性炭的方法。

[0063] 在一些实施方式中，包含含氮活性炭颗粒的活性炭从市场上获得。在其它实施方式中，含氮活性炭是合成的。例如，降低包含污染物的气体中污染物含量的方法可包括制备含氮活性炭。

[0064] 例如，在降低包含污染物的气体中污染物含量的方法中，获得或提供活性炭吸附剂 可包括获得或提供含氮碳前体。所述方法也可包括处理（如加热）碳前体，以提供活性炭吸附剂。所述处理可包括任何合适的处理。在包括加热碳前体的方法中，所述方法除了加热，可包括任何其它合适的任选的步骤，例如洗涤、化学处理或振动。在一些实施方式中，碳前体包含含碳的含碳物质和含氮的含氮物质。所述加热可包括加热至约 100 °C 至 15,000 °C、200 °C 至 10,000 °C、300 °C 至 9000 °C、或约 400 °C 至 8000 °C。

[0065] 含碳物质可为任何合适的含碳物质。例如，含碳物质可为有机化合物。在一些实例中，含碳物质包括以下物质中的至少一种：黄糖、麦芽糖、焦糖、蔗糖、玉米糖浆、淀粉、糖蜜、糖蜜萃余液（糖废品）、葡聚糖、半乳聚糖、木聚糖、和糖废品。在一些实例中，含碳物质包括粉末状活性炭、颗粒状活性炭、碳黑、碳纤维、碳蜂窝或平面结构、气凝胶碳膜、热解炭、或活性炭或再生的活性炭，其具有大于要处理的烟道气流中的飘尘的质量平均颗粒尺寸。氮可从任何合适的含氮物质获得或部分可为任何合适的含氮物质。例如，含氮物质可为含氮有机化合物，例如含氮杂环。在一些实例中，含氮物质包括吲哚、喹喔啉、吡唑、异喹啉、哌嗪、喹诺酮、喹喔啉、二氮杂二环辛烷、聚丙烯腈、聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮-马来酸共聚物、聚氮丙啶、

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1072

氨基酸（如丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、或缬氨酸）、苯胺、硝基苯、羟胺、尿素、肼、氨基磺酸、腈类、氨基甲酸酯类、异氰酸酯类、尿烷类、或它们的混合物。含氮物质可为任何合适的铵盐，例如由脂肪族含氮化合物、芳香族含胺化合物或杂环含氮化合物获得的铵盐；在实施方式中，其中含氮物质是卤化物盐，含氮活性炭等同于促进的物质进行作用且促进步骤可略去或减少。在一些实例中，含氮物质可为以下物质中的至少一种：氨、溴化铵、氯化铵、硝酸、亚硝酸、二氧化氮、包含 NO_3 的化合物、包含 NO_2 的化合物等。

[0066] 在一个实例中，包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭可通过任意种类的活性炭或炭的表面改性来制备，所述表面改性通过向现存的碳或较低温度的炭施加含氮聚合物涂层或浸渍，并重新碳化经浸渍的碳。所述涂层或浸渍可包括含有氮杂环的聚合物或共聚物，例如聚合的乙烯基吡咯烷酮。在该类型碳的一个实例中，使用聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮－马来酸共聚物或乙烯基吡咯烷酮－醋酸乙烯酯共聚物涂布碳表面。在加热或重新碳化之后，经浸渍的混合物可在颗粒上形成含氮活性炭表层。在含氮活性炭的表层中的氮浓度可高于在使用氮进行表面改性或浸渍之前的物质的氮浓度。

[0067] 在一个实例中，含氮活性炭可通过氧化炭的表面改性来制备，所述表面改性通过使用合适的含氮化合物例如氨或尿素处理炭，接着是浸渍氮的物质的活化。

[0068] 在一个实例中，含氮活性炭可通过将含氮化合物浸渍进入炭，接着通过常规方法对经浸渍的炭进行碳化和活化来制备。该类型碳的一个实例为胺或氨基酸与碳水化合物的组合，该组合在加热时经历美拉德（Maillard）缩合反应以形成含氮杂环的碳表面。

[0069] 在一个实例中，含氮活性炭可通过将含氮化合物浸渍进入煤、褐煤、或风化褐煤，紧接着进行碳化和活化来制备。

[0070] 促进的含氮活性炭吸附剂。

[0071] 在一些实施方式中，包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭包含促进的含氮活性炭吸附剂。用在降低包含污染物的气体中污染物含量的方法中的含氮活性炭吸附剂可为促进的活性炭吸附剂，并可包含氮。所述方法可包括促进未促进的活性炭吸附剂，或促进的吸附剂可从市场上获得。

[0072] 例如，降低包含污染物的气体中污染物含量的方法可包括获得或提供未促进的碳吸附剂。所述未促进的碳吸附剂可为任何合适的未促进的含氮吸附剂，并可被合成获得或从市场上获得。所述方法可包括获得或提供促进剂。所述方法可包括通过将未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触（如化学反应）来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成活性炭吸附剂。

[0073] 所述促进剂可为任何合适的促进剂，以使得形成促进的吸附剂，其有效用于从包含污染物的气体中除去污染物，例如汞。例如，所述促进剂可包括卤素或卤化物促进剂。所述卤素或卤化物可为氟或氟化物、氯或氯化物、溴或溴化物、或碘或碘化物。在一些实例中，所述促进剂可包括以下物质中的至少一种：卤素、第 V 主族卤化物、第 VI 主族卤化物、卤化氢、卤化铵、碱土金属卤化物（alkali earth metal halide）和碱土金属卤化物（alkaline earth metal halide）。因此，在一些实施方式中活性炭可为以下情况中的至少一种：卤素促进、第 V 主族卤化物促进、第 VI 主族卤化物促进、卤化氢促进、卤化铵促进、碱土金属卤化

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1073

物促进和碱土金属卤化物促进。所述促进剂可包括以下物质中的至少一种：HI、IBr、ICl、NH_4Br、NaBr、$CaBr_2$、HBr、NaCl、$CaCl_2$和HCl。在一些实例中，所述促进剂是NH_4Br，并可在导管中被注射进入温热区域，例如单独注射或与活性炭吸附剂一起注射。在一些实例中，可在燃烧过程期间将任何合适的含卤素或卤化物的物质，例如NaCl、$CaCl_2$、NaBr或$CaBr_2$与煤一起注射，这可使碳活化。在各种实施方式中，含卤素或卤化物的物质可转化成为活化促进剂，例如活性溴化物或氯化物化合物，如HCl、HBr、xCl或xBr。在一些实例中，所述促进剂是包括以下中的至少一种的形式：蒸汽形式、在溶剂中、作为液体、作为固体、和它们的组合。在一些实施方式中，所述促进可发生于含水洗涤器中，其中所述洗涤器包含含促进剂的水性浆料。

[0074] 所述吸附剂材料的促进可发生于添加或注射进入气流之前、添加或注射进入气流期间、添加或注射进入气流之后、或它们的组合，其中所述气流可为含汞气流、输送流、或它们的组合。在一些实例中，所述促进剂可在促进剂和吸附剂反应之前添加至吸附剂，以使得促进剂添加进入其中的气流的加热引起吸附剂的促进。例如，所述促进剂可作为气体、作为溶解于液体中的气体、或作为固体例如盐、或溶解于液体（如水）中的其它物质（如酸），例如氢溴酸被添加。在其中促进剂以液体例如水被添加的实例中，可允许干燥水，这可允许促进剂附着于活性炭吸附剂、浸渍活性炭吸附剂、或与活性炭吸附剂反应，或它们的组合。在一些实例中，预添加的促进剂可为铵盐，例如氯化铵、溴化铵、或碘化铵，包括，例如一烷基卤化铵、二烷基卤化铵、三烷基卤化铵、或四烷基卤化铵、或卤化铵盐。在一些实例中，可在接近促进时间或在促进时间向吸附剂添加促进剂；例如，所述促进剂可与吸附剂一起添加至气流或以使得其在经加热的气流内接触吸附剂，所述经加热的气流例如含汞气流或进料气流。在一些实例中，所述促进剂可为NH_4Br。

[0075] 在一些实施方式中，促进剂前体转化成为卤素或卤化物促进剂，其与活性炭吸附剂反应以得到活性炭材料。所述促进剂前体可为可转化成为卤素或卤化物促进剂的任何合适的前体。在一些实施方式中，所述促进剂前体可为在未促进的吸附剂上的和与未促进的吸附剂一起添加或注射中的至少一种。在一些实施方式中，所述促进剂可为HBr，且在一些实例中，HBr可借由促进剂前体例如溴化铵、溴化钠、或溴化钙的分解或反应提供。所述促进剂可为HCl，且在一些实例中，HCl可借由促进剂前体例如氯化铵、氯化钠、或氯化钙的分解或反应提供。所述促进剂可为HF，且在一些实例中，HF可借由促进剂前体例如氟化铵、氟化钠、或氟化钙的分解或反应提供。在一些实例中，促进剂（如HBr或HCl）或促进剂前体（如NH_4Br、NaBr、$CaBr_2$、NH_4Cl、NaCl、$CaCl_2$）可与活性炭吸附剂分开或与活性炭吸附剂一起在烟道气中添加或注射（如，可应用于吸附剂预注射、在同样的位置同时添加或注射、或在不同位置同时添加或注射）。在一些实例中，NaCl、$CaCl_2$、NaBr或$CaBr_2$可与未燃烧的物质例如未燃烧的煤一起添加。

[0076] 无机基体载体或纳米复合材料。

[0077] 在一些实施方式中，包含含氮活性炭颗粒的活性炭包含无机基体载体或是纳米复合材料。在降低包含污染物的气体中污染物含量的方法中使用的含氮活性炭可包含无机基体载体或可为纳米复合材料。所述方法可包括向活性炭添加无机基体载体或使用未负载的含氮活性炭制备纳米复合材料，或所述方法可包括从市场上获得基体负载的活性炭或纳米复合材料活性炭。在各种实施方式中，所述无机基质载体包括硅藻土、粘土、沸石或矿物中

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1074

的至少一种。

[0078] 例如，降低包含污染物的气体中的污染物含量的方法可包括获得或提供基质材料。所述基质材料可为任何合适的基质。例如，所述基质可为硅藻土、粘土、沸石或矿物中的至少一种。所述方法可包括使碳前体和基质材料接触，以提供吸附剂原材料。所述接触可以任何合适的方式发生。所述接触使碳前体和基质材料混合，以使得当混合体经加热（或经受任何其它合适的能量来源）时，形成碳纳米复合材料吸附剂或负载的吸附剂。所述接触可进行以使得碳前体接近均匀分布在基质上。在一些实例中，可添加水或另一溶剂以帮助碳前体在基质上分布。在碳前体和基质的混合物中包含水的实例中，混合体可在加热之前被干燥。所述干燥可以任何常规的方式（如对流方式、传导方式、微波方式等）发生，包括在环境压力下、在压力下、或在真空下通过在接近或高于溶剂沸点下进行加热，在水的情况中（如 50° C-120° C 或更高）。

[0079] 所述基质可包括任何合适的多孔材料。例如，所述基质材料可为硅藻土、沸石、多孔矿物（如粘土）包括，例如，蒙脱石（如蒙脱土、膨润土、绿脱石、皂石）、高岭土、伊利石、绿泥石、海泡石、或凹凸棒石。在一些实例中，所述基体可包括聚合物、非金属、金属、准金属、陶瓷或混合物、和共混物、以及复合材料及其合金。所述材料可为合成的或天然存在的或天然获得的材料。合成聚合物的实例包括任何普通的热塑性和热固性材料。金属的实例包括铝、钛、铜、钢和不锈钢。陶瓷的实例包括氧化铝、氧化锆、二氧化钛和二氧化硅的任何形式。天然存在或天然获得的材料的实例包括木材、木材复合材料、纸、纤维素醋酸酯、和地质形成物(geologic formations)例如花岗岩或石灰石。非金属的实例包括各种形式的碳，例如石墨或碳。准金属的实例包括硅或锗。所述多孔材料可为建筑材料，例如混凝土或沥青。

[0080] 在一些实例中，对于碳纳米复合材料吸附剂，所述基质材料可以原材料的约 1 wt% 至约 99 wt%、约 20 wt% 至约 80 wt%、或约 40 wt% 至约 60 wt% 存在。本段中的 Wt% 是指基于碳前体和基质材料的总重量的重量百分数。

[0081] 所述方法可包括处理（如加热、振动、超声处理、微波、或以其它方式将能量添加至）吸附剂原材料，以提供活性炭吸附剂。碳前体和基质的接触组合物可随后经处理（如加热、振动、超声、微波、或其它合适的能量添加）以形成碳纳米复合材料吸附剂或无机基体负载的吸附剂。所述处理可在任何合适的温度下发生，以使得吸附剂充分形成，例如加热至约 50° C、100° C、200° C、300° C、400° C、500° C、600° C、700° C、800° C、900° C、1000° C、1100° C 或约 1200° C 或更高。所述处理可发生持续任何合适的时间，以使得碳纳米复合材料充分形成，例如，持续大于约 1 min、2 min、5 min、10 min、30 min、1 h、1.5 h、2 h、3 h、4 h、5 h、10 h 或大于约 24 h。所述加热可在任何合适的装置中发生，例如，在充分排除氧的单元中，如，其允许经加热的惰性气体空气在正在经加热的混合物周围流动。在一个实例中，所述加热发生于在其中具有惰性气体环境的炉子中。取决于装置和纳米复合材料或负载的材料，可加速或延长所述处理。

[0082] 在一些实施方式中，加热吸附剂原材料可提供第二吸附剂原材料。所述方法可进一步包括使第二吸附剂原材料与酸性物质或碱性物质反应，以提供活性炭吸附剂。所述酸性物质或碱性物质可为任何合适的酸性物质或碱性物质，例如 HBr、HCl、H_2SO_4、KOH、NaOH 等。在一些实施方式中，使用酸性物质或碱性物质处理可制备用于使用促进剂处理的活性

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1075

炭或可制备以使得获得与汞或另一污染物的充分反应性或吸收的材料。

[0083] 制备含氮活性炭吸附剂的方法。

[0084] 在各种实施方式中，本发明提供了制备包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂的方法。本发明的实施方式可包括由所述方法制备的任何含氮活性炭吸附剂。所述方法包括获得或提供未促进的含氮吸附剂。所述未促进的含氮吸附剂可为任何合适的含氮活性炭吸附剂，例如在此描述的任何含氮活性炭吸附剂。所述未促进的含氮吸附剂可从市场上获得或可合成。所述方法可包括促进至少一部分未促进的吸附剂。所述促进可包括使该部分未促进的吸附剂与促进剂接触（如化学反应），以形成包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂。

[0085] 在一些实例中，所述未促进的含氮吸附剂可包括无机基体载体或可为纳米复合材料。例如，制备含氮活性炭吸附剂的方法可包括获得或提供含氮碳前体。所述方法可包括获得或提供基质材料。所述方法可包括使碳前体和基质材料接触，以提供吸附剂原材料。所述方法还可包括加热吸附剂原材料，以提供未促进的含氮碳吸附剂。所述未促进的含氮吸附剂可包含含氮活性炭吸附剂颗粒。

[0086] 在一些实施方式中，制备含氮活性炭吸附剂的方法可包括从含碳物质和含氮物质合成含氮碳前体。例如，所述方法可包括获得或提供含碳的含碳物质和含氮的含氮物质。所述方法可包括适当地接触和处理含碳物质和含氮物质以提供含氮碳前体，其中处理可包括以下中的至少一种：加热、微波、超声处理、振动等。

实施例

[0087] 可参考通过举例方式提供的以下实施例更好地理解本发明。本发明不限于在此给出的实施例。

[0088] 实施例 1. 氮前体浸渍进入炭，紧接着对经浸渍的炭进行碳化和活化。

[0089] 实施例 1a. 碳前体。

[0090] 将通过褐煤焦 (lignite char) 的蒸汽活化制备的碳 (20 X 60 目) 与右旋糖和乙醇胺的水溶液以 1 份碳比 0.016 份乙醇胺和 0.034 份右旋糖的比例一起搅拌。通过旋转蒸发 (rotovaporation) 除去水溶剂，并使经浸渍的碳经空气干燥。经干燥的材料在 750° C、在氮流下再活化 2 小时。

[0091] 实施例 1b. 炭前体。

[0092] 将通过在 400° C 下加热褐煤制备的炭 (20 X 60 目) 与右旋糖和乙醇胺的水溶液以 1 份碳比 0.016 份乙醇胺和 0.034 份右旋糖的一起搅拌。通过旋转蒸发除去水溶剂，并使经浸渍的碳进行空气干燥。经干燥的材料在 750° C、在氮流下活化 2 小时。

[0093] 实施例 1c. 木炭前体。

[0094] 将通过木炭的蒸汽活化制备的碳 (20 X 60 目) 与右旋糖和乙醇胺的水溶液以 1 份碳比 0.016 份乙醇胺和 0.034 份右旋糖的比例一起搅拌。通过旋转蒸发除去水溶剂，并使经浸渍的碳经空气干燥。经干燥的材料在 750° C、在氮流下再活化 2 小时。

[0095] 实施例 1d. 木炭 - 丙氨酸。

[0096] 将通过木炭的蒸汽活化制备的碳 (20 X 60 目) 与右旋糖和丙氨酸的水溶液以 1 份碳比 0.016 份乙醇胺和 0.034 份丙氨酸的比例一起搅拌。通过旋转蒸发除去水溶剂，并

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1076

使经浸渍的碳经空气干燥。经干燥的材料在 750° C、在氮流下再活化 2 小时。

[0097] 实施例 2. 管式反应器试验。

[0098] 将如在实施例 1a-d 中所述获得的分子筛碳使用 5 wt% 的硫酸浸渍。随后将经浸渍的碳在 110° C 的炉中干燥。将碳 (0.100 g) 装填入 3 mm 直径的派热克斯玻璃管 (pyrex tube) 中并通过在两端的玻璃纤维塞将其保持在原位。在派热克斯玻璃管中出口端处的收缩防止塞子喷出。反应器管在作为恒温设备的处于 150° C ± 0.50 的 GC 炉中加热。汞蒸汽包含在 100 cm^3/min 的空气流中，以 429-447 mg/m^3 的浓度经过反应器管，所述浓度使用连续汞蒸汽监控器进行测定。

[0099] 汞源为温度校准的渗透管。将渗透管在具有循环热硅油系统的双夹套玻璃冷凝器中加热。来自反应器管的流出空气流中的浓度使用连续冷蒸汽紫外汞蒸汽监控器 (EPM) 进行监测。在各碳试验之前进行空白试验以测定汞浓度。使用空气流通过大的碘化碳过滤器进行仪器调零。该装置因此给出未由碳床除去的汞的百分数 (出口中的汞浓度除以进口中的汞浓度，乘以 100)。对于含氮分子筛碳 (实施例 1-4)，经数小时的时期，仅 1% 的汞蒸汽未由碳床除去。

[0100] 实施例 3. 过滤床试验。

[0101] 将如实施例 1e 进行预处理的吸附剂碳磨成约 200 目，并引入管中，其中其可由降低的压力被吸引到保持在不锈钢固定器中的特氟龙或石英过滤器上。随后在空气流下将经碳浸渍的过滤器和固定器置于炉中并如实施例 2 中所述对其进行试验。

[0102] 实施例 4. 含氮聚合物浸渍进入活性炭或炭，紧接着对经浸渍的材料进行碳化和活化。

[0103] 实施例 4a. 乙烯基吡咯烷酮 - 丙烯酸共聚物。

[0104] 将通过褐煤的蒸汽活化制备的碳与乙烯基吡咯烷酮 - 丙烯酸共聚物的水溶液一起搅拌持续 30 min。聚合物的量经选择以提供 1 重量 % 至 30 重量 % 的载量。在 50° C 下通过旋转蒸发蒸去溶剂，并在 110° C 的炉中进一步干燥。经浸渍的碳通过在 750° C、在氮流中加热 2 小时来再活化。接近 40% 的聚合物重量转化为表面涂层，60% 挥发。

[0105] 实施例 4b. 乙烯基吡咯烷酮 - 醋酸乙烯酯共聚物。

[0106] 使用溶解于二氯甲烷中的乙烯基吡咯烷酮 - 醋酸乙烯酯共聚物浸渍活性炭。蒸发掉溶剂并将经浸渍的碳在 110° C 的炉中干燥。随后经浸渍的碳通过在 750° C、在氮流中加热 2 小时来活化。

[0107] 实施例 4c. 聚乙烯基吡咯烷酮。

[0108] 活性炭使用聚乙烯基吡咯烷酮和在实施例 4a-b 中所描述的共聚物中的一种进行浸渍并如在实施例 4a 中所描述的进行活化。

[0109] 实施例 4d. 聚乙烯基吡咯烷酮。

[0110] KOH- 活化的褐煤使用聚乙烯基吡咯烷酮和在实施例 4a-4b 中所描述的共聚物中的一种进行浸渍并如在实施例 4a 中所描述的进行活化。

[0111] 实施例 4e. 木材衍生的木炭。

[0112] 木材衍生的木炭使用聚乙烯基吡咯烷酮和在实施例 4a-4b 中所描述的共聚物中的一种进行浸渍并如在实施例 4a 中所描述的进行活化。

[0113] 实施例 4f. 褐煤的碳化 (假设实施例)。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1077

[0114] 炭由褐煤的碳化产生，其使用聚乙烯基吡咯烷酮和在实施例 4a-4b 中所描述的共聚物中的一种进行浸渍，并如在实施例 4a 中所描述的进行活化。作为替代，可使用蒸汽活化。

[0115] 实施例 4g. 蒸汽活化。

[0116] 使用经含氮聚合物浸渍的碳材料的蒸汽活化执行实施例 4a-4e，以产生有效的吸附剂。

[0117] 实施例 5. 氮前体浸渍进入煤、褐煤或风化褐煤，紧接着对经浸渍的材料进行碳化和活化。

[0118] 实施例 5a. 1,4- 二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)。

[0119] 褐煤（如接受时一样）与 DABCO 的水溶液以 1 份煤比 0.02 份 DABCO 的比例一起搅拌。通过过滤除去水溶剂，并使经浸渍的煤经空气干燥。经干燥的材料在 400° C 下碳化，并在 750° C、在氮流下活化 2 小时。

[0120] 实施例 5b. 氨基磺酸。

[0121] 褐煤（如接受时一样）与氨基磺酸的水溶液以 1 份煤比 0.02 份氨基磺酸的比例一起搅拌。通过过滤除去水溶剂，并使经浸渍的煤经空气干燥。经干燥的材料经碳化，并在 750° C、在氮流下活化 2 小时。

[0122] 实施例 5c. 经碳化的褐煤。

[0123] 褐煤在 400°C 下碳化 30 分钟，且得到的炭通过如在实施例 5b 中所描述，与氨基磺酸溶液一起搅拌来处理。随后将经处理的炭如在实施例 5b 中所描述进行活化。

[0124] 实施例 5d. 蒸汽活化。

[0125] 经 DABCO 浸渍的炭或经氨基磺酸浸渍的炭的蒸汽活化在产生汞吸附剂碳中也是有效的。

[0126] 实施例 6. 含氮沥青的制备。

[0127] 含氮沥青使用由 Mochida 等人 (Mochida, I.; An, K.H.; Korai, Y. Carbon 1995, 33, 1069) 报道的步骤制备。制备总结在表 1 中。作为实施例，将异喹啉 (26 g, 0.2 摩尔）、无水三氯化铝 (13.3 g, 0.25 摩尔）和硝基苯 (7.68 g, 0.06 摩尔）的混合物置于配备回流冷凝器和氮进口管的二颈烧瓶中。将混合物在 280° C 下回流 4 小时。使用 0.1 N 盐酸萃取残留物并过滤。使用 0.1 N 盐酸洗残留物。进一步使用甲醇萃取残留物以除去任何单体。将不溶于甲醇的沥青在真空下干燥。沥青的产率为 49%。如在实施例 7 中所描述，使用步骤 A 或 B 在氮流中碳化部分含氮沥青。

[0128] 表 1. 含氮沥青的制备。* 表示反应在 300-mL 帕尔 (Parr) 反应器中进行。** 表示乙二胺。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1078

基质 (g, 摩尔)	催化剂 (g, 摩尔)	助催化剂 (g, 摩尔)	温度 (°C)	时间 (hr)	产率 (g,%)	可溶的 (%)
吲哚 (10, 0.77)	无	无	253*	4	9.6 (96%)	甲醇 (100)
喹喔啉 (26, 0.2)	$AlCl_3$ (13.3, 0.1)	硝基苯 (7.68, 0.06)	225*	4	13.5 (52%)	EDA**
吖啶 (16.7, 0.1)	$AlCl_3$ (27.7, 0.2)	硝基苯 (3.6, 0.03)	25	12	59.1 (92%)	EDA**
异喹啉 (26, 0.2)	$AlCl_3$ (13.3, 0.1)	硝基苯 (7.68, 0.06)	280	4	6.5 (25%)	EDA**

[0129] 对于喹啉聚合，利用所述方法的数种修改。除烧瓶法以外，反应使用了帕尔反应器，并改变了温度和反应时间。产率报道在表 2 中。在该步骤中，64.5 g 喹啉和 33.25 g 三氯化铝置于 300-mL 帕尔高压釜中。将反应器在氮气下密封并于 280° C 持续加热 4 小时。使用 0.1 N 盐酸萃取硬质黑色块，紧接着使用甲醇萃取并在真空中干燥。为测定聚合物的溶解度，将该黑色块的 10-g 部分使用 100 mL 乙醇萃取。萃取数据显示 27 wt% 的产物溶解于乙醇。

[0130] 表 2. 含氮沥青的制备。* 表示反应在 300-mL 帕尔反应器中进行。** 表示 10 g 沥青使用乙醇萃取。

喹啉 (g)	$AlCl_3$ (g)	温度 (°C)	时间 (hr)	产率 (g,%)	乙醇-S (g)	乙醇-I (g)
64.5	33.25	280	12	57.7 (89%)	-	-
64.5*	33.25	175	12	0 (0%)	-	-
64.5*	33.25	280	12	59.1 (92%)	-	-
64.5*	33.25	280	4	56.8 (88%)	7.3** (73%)	2.7 (27%)

[0131] 实施例 7. 经氮浸渍的碳的制备。

[0132] 进行浸渍和再碳化以研究前体浓度、活化过程和吸附剂颗粒尺寸对于汞吸附的影响。前体基碳，颗粒状活性炭 (Calgon F400 或 Gascoyne AC, 20 x 60) 使用下述的初湿法用各种含氮聚合物和沥青进行浸渍。对于在烟道气组合物中的细颗粒吸附剂试验，将 Calgon 碳在浸渍之前磨成约 400 目的尺寸。氮聚合物例如乙烯基吡咯烷酮聚合物和共聚物是市场上可获得的。类似地制备尿素、丙氨酸－右旋糖、哌嗪－右旋糖和聚氮丙啶－右旋糖组合物。

[0133] 在用于初湿法的典型步骤中，将溶解于适当溶剂中的所需量的聚合物或沥青缓慢添加至碳，伴随彻底混合。干燥糊状物以除去溶剂。将干燥产物装填入不锈钢管中并使用步骤 A 或步骤 B 在温和的氮流中活化。

[0134] 步骤 A 包括：以 10° C/min 从 25° C 加热至 400° C；在 400° C 下保持 30 min；以 20° C/min 从 400° 加热至 750° C；并在 750° C 下保持 4 hr。

[0135] 步骤 B 包括：以 15° C/min 从 25° C 加热至 225° C；以 1 ° C/min 从 225° C 加热至 270° C；在 270° C 下保持 1 hr；冷却至室温；以 15° C/min 加热升至 750° C；并在 750° C 下保持 4 hr。

[0136] 实施例 8. 从不溶性部分制备含氮的碳。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1079

[0137] 通过使用如上所述的步骤B在温和的氮流中加热使在表1中描述的沥青的不溶性部分转化成为含氮的碳。得到的碳是类似于焦炭的多孔玻璃状材料。

[0138] 实施例9. 使用实施例6-7的含氮物质制备的用于汞捕获的吸附剂的初步筛分。

[0139] 实施例9a. 硫酸聚集的模拟。

[0140] 借助初湿法，通过添加5 wt% 硫酸来模拟在热烟道气流中含氮的碳表面上的SO_3捕获和随后的硫酸形成。将经酸浸渍的碳在110 ° C下干燥。

[0141] 实施例9b. 填充床试验。

[0142] 空气流中的填充床试验在颗粒状碳产物上进行以评估表面改性的影响。汞吸附在直通式管状反应器系统中试验，配备来自床的流出物的连续在线汞分析，以测定汞除去速率随时间的变化。漏出容量的积分允许测定每单位质量碳的汞吸附(mg/g)。使具有56或81μg/m^{3}的元素汞浓度的空气穿过经加热的(150° C)反应器。为获得该浓度，将汞源置于双夹套玻璃冷凝器中并通过抽取热油经过冷凝器将其加热至所需温度。

[0143] 使用具有收缩和玻璃棉塞的玻璃管作为用于汞吸附试验的反应器。使用气相色谱(GC)炉作为用于反应器的恒温(150° C)室。在实际试验之前，进行空白试验。将玻璃管连在所述源上，汞分析器由特氟龙管连接。将用空气稀释的汞蒸汽(在检测器末端测量为2000-4000 cm^3/min或4-8 scfh)穿过管。将汞分析器(环境和过程监控[EPM]连续蒸汽监控器)连接至Hydra和个人电脑(PC)以记录数据。对于填充床试验，使用经浸渍的活性炭(20 x 60目尺寸)。在实际试验中，将约0.2-0.6 g的吸附剂装填入玻璃管并由在两端的玻璃棉塞固定。使用150° C的源温度、150° C的炉温度和等于4或8 scfh (4000 cm^3/min)的空气流进行试验。使用通过将各种氯化合物、聚合物和沥青浸渍进入Calgon基碳来制备的碳在4000 cm^3/min (8 scfh)下进行众多试验(表3和4)。这些条件产生对于吸附剂的部分穿透并允许它们的动力学活性的比较。

[0144] 表3. 经表面处理的碳在8 scfh用于汞除去的吸附剂试验。空气流 = 4000 cm^3/min (8 scfh)、结束温度 = 150 ° C、汞浓度 = 81 μg/m^3。*表示在实施例4a中制备的活性炭。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1080

碳源	重新碳化方法	H_2SO_4 浸渍	除去的%Hg(时间, min)		
			初始	50%	试验结束
空白		-	0 (0)	<1	-
Calgon		5%	87 (0)	50 (171)	38 (304)
Calgon/尿素	A	5%	95 (0)	50 (305)	49 (306)
EERC*/尿素	A	5%	100 (0)	50 (575)	38 (1221)
Calgon/2% 氨基磺酸	A	5%	92 (0)	50 (226)	39 (1303)
Calgon/5% PVP	A	5%	94 (0)	50 (2217)	42 (2574)
Calgon/10% PVP	A	5%	88 (0)	50 (150)	55 (253)
Calgon/10% PVP	A	5%	90 (0)	50 (300)	65 (1098)
Calgon/5% PVP	A	5%	98 (0)	50 (3315)	43 (4010)
Calgon/2% PVP	A	5%	79 (0)	50 (312)	49 (320)
Calgon/10% PVP	A	5%	85 (0)	50 (424)	30 (1114)
Calgon/5%乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物	A	5%	90 (0)	50 (84)	39 (180)
Calgon/5%乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物	A	5%	90 (0)	50 (76)	29 (362)
Calgon/5%乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物	A	5%	98 (0)	50 (223)	50 (223)
Calgon/聚氮丙啶	A	5%	88 (0)	50 (373)	22 (1147)
Calgon/右旋糖-聚氮丙啶	A	5%	88 (0)	50 (51)	35 (350)
Calgon/右旋糖+丙氨酸	A	5%	88 (0)	50 (76)	53 (216)
Calgon/右旋糖+哌嗪	A	5%	65 (0)	50 (35)	25 (942)

[0145] 表 4. 经含氮沥青浸渍的碳用于汞捕获的吸附剂试验。对于所有样品均使用重新碳化步骤 B。吸附剂 = 0.20 g、颗粒尺寸 = 20 X 50 目、空气流 = 8 scfh (4000 mL/min)、源温度 = 150 °C、炉温度 = 150 °C。*表示由在帕尔反应器中加热喹诺酮和三氯化铝获得的沥青溶解于乙醇并浸渍在 Calgon 碳上。** 表示由喹诺酮与三氯化铝的回流获得的沥青溶解于 EDA 并浸渍在 Calgon 碳上。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1081

文件名	吸附剂(g)	H_2SO_4 (wt%)	汞浓度 ($\mu g/m^3$)	除去的%Hg的时间, min)		
				初始	50%	终了
RKS32	无	-	31	-	50 <1	-
RKS35	Calgon/5 wt% 喹诺酮 *	5%	-	89 (0)	50 (306)	49 (308)
RKS23	Calgon/5 wt% 喹诺酮 *	5%	-	91 (0)	50 (204)	46 (292)
RKS37	Calgon/5 wt% 喹噁啉	5%	-	90 (0)	50 (632)	25 (1300)
RKS31	Calgon/5 wt% 异喹啉	5%	-	98 (0)	54 (584)	34 (1214)
RKS75	Calgon/5 wt% 吲哚	5%	-	98 (0)	50 (1403)	49 (1473)

[0146] 实施例 9c. 试验结果。

[0147] 通过将尿素或氨基磺酸浸渍进入 Calgon 基碳并进行重新碳化制备的碳分别产生 95% 或 92% 的初始捕获率。这些结果显著优于使用未改性的 Calgon 碳所观察到的那些。在较低温度 (75° C) 下试验尿素碳产生 100% 的初始捕获。通过含氮聚合物的浸渍制备的碳在这些试验中是高度活性的。通过 5 wt% PVP 的浸渍来制备并使用步骤 A(快加热速率) 进行活化的吸附剂证明优异的活性。初始除去为 94%,降低至 50% 除去需要 2217 min。因此该吸附剂比尿素碳远更长时间地保留其高活性。使用 10% PVP 制备的吸附剂 (还是步骤 A) 活性较低 (初始 88% 除去,在 150min 降低至 50%)。

[0148] 使用步骤 B(较慢的加热速率) 在 10% PVP 浓度水平产生活性更高的吸附剂。使用步骤 B 制备具有不同浓度的另一系列的碳。再一次,使用 5% 浓度 PVP 的浸渍产生高活性 (初始 98% 除去,在 3315 mm 降低至 50%)。再一次地,10% PVP 活性较低,且 2% PVP 浓度活性最低。

[0149] 还制备并评估了从 PVP 的共聚物制备的碳。具有醋酸乙烯酯的共聚物 (PVP-VA 共聚物) 以 5% 浓度浸渍 (步骤 A) 产生具有相对低活性的吸附剂。5% 的乙烯基吡咯烷酮 - 丙烯酸共聚物 (PVP-AA 共聚物) 也产生低活性的吸附剂。使用步骤 B 用于活化略微改善了活性。

[0150] 使用聚氮丙啶制备另一类型的经 N- 聚合物浸渍的碳。不同于 PVP,其中氮连接于碳链骨架上,该聚合物前体在聚合物骨架中含有氮。活性与 10% PVP 聚合物的类似。

[0151] 通过浸渍右旋糖和胺的混合物制备数种碳。这些碳在这些试验中都不展现高活性。之前的试验显示经右旋糖 + 丙氨酸浸渍的碳 (步骤 B) 是相当活性的。因为在本研究中使用了步骤 A,活性的降低可能与使用的快加热速率有关。在从这些前体制备吸附剂时,缓慢进行反应可能是相当有益的。

[0152] 通过由各种杂环的聚合制备的含氮沥青的浸渍制备的吸附剂都是相当活性的 (表 4),但是观察到活性的显著差异。从喹喔啉沥青的浸渍制备的 N- 碳的活性是喹啉衍生的 N- 碳的活性的 2-3 倍。异喹啉衍生的碳的活性也非常高。吲哚衍生的碳的高活性也引起了人们很大的兴趣。这是一个重要的引导,因为吲哚比喹喔啉前体更容易获得。

[0153] 还在由含氮沥青的不溶性部分制备的碳化沥青上进行了试验。所述碳化沥青的活性非常差。初始漏出是相当大的,伴随 21% 至 54% 的除去百分数,其可能与碳化沥青的玻璃

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1082

质有关。尽管表面积未经测定，但是它们可能非常低，因为所述材料不像活性炭，反而却像焦炭。

[0154] 已使用的术语和表述用作描述而非限制的术语，且在此类术语和表述的使用中不意欲排除所示和所述的特征或其部分的任何等价物，但是人们意识到在要求保护的本发明范围之内的各种修改是可能的。因此，应当理解尽管本发明已通过优选的实施方式和任选的特征具体公开，但是本领域技术人员可采用在此公开的概念的修改和改变，且此类修改和改变被认为是在由所附权利要求所定义的本发明的范围之内。

[0155] 另外的实施方式。

[0156] 本发明提供了以下示例性的实施方式，其编号不解释为指定重要性级别：

实施方式 1 提供了降低包含污染物的气体中污染物含量的方法，所述方法包括：获得或提供包含活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，在所述吸附剂颗粒的表层包含氮；使包含污染物的气体与活性炭吸附剂接触，以形成污染物 - 吸附剂组合物；并从包含污染物的气体中分离出至少一些污染物 - 吸附剂组合物，以产生分离的气体。

[0157] 实施方式 2 提供了实施方式 1 的方法，其中污染物包含汞，且包含污染物的气体是含汞气体。

[0158] 实施方式 3 提供了实施方式 1-2 中任一种的方法，其中在吸附剂颗粒的表层中的氮的浓度高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。

[0159] 实施方式 4 提供了实施方式 2-3 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂结合至少约 70 wt% 的存在于含汞气体中的汞。

[0160] 实施方式 5 提供了实施方式 2-4 中任一种的方法，其中含汞气体进一步包括硫 (VI) 的浓度，且含汞气体中硫 (VI) 的摩尔浓度为大于约 3 ppm，且相对于相应活性炭吸附剂，所述活性炭吸附剂以更高的吸收速率形成汞 - 吸附剂组合物，所述相应活性炭吸附剂包含以下至少一种 a) 在相应颗粒表层中更少的氮或基本无氮，b) 更少或基本无卤化物或卤素促进，其中包含活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂是卤化物或卤素促进的，和 c) 更少或基本无无机基体载体，其中包含活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂是无机基体负载的。

[0161] 实施方式 6 提供了实施方式 1-5 中任一种的方法，其中包含污染物的气体进一步包括一定浓度的硫 (VI)，且包含污染物的气体中硫 (VI) 的浓度为约 3 ppm - 2000 ppm。

[0162] 实施方式 7 提供了实施方式 1-6 中任一种的方法，其中氮基本上均匀分布在活性炭吸附剂颗粒的核中。

[0163] 实施方式 8 提供了实施方式 1-7 中任一种的方法，其中与在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在表层中的氮减少活性炭中的碳正离子通过 SO_3^{2-} 和 HSO_3^{-} 中的任一种的中和。

[0164] 实施方式 9 提供了实施方式 1-8 中任一种的方法，其中与在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在表层中的氮至少部分阻止活性炭中的碳正离子受到 SO_3^{2-} 和 HSO_3^{-} 中的至少一种的影响。

[0165] 实施方式 10 提供了实施方式 1-9 中任一种的方法，进一步包括：获得或提供未促进的碳吸附剂；获得或提供促进剂；并通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成活性炭吸附剂。

[0166] 实施方式 11 提供了实施方式 10 的方法，其中促进剂包括卤素或卤化物促进剂。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1083

[0167] 实施方式 12 提供了实施方式 10-11 中任一种的方法，其中促进剂包括以下物质中的至少一种：卤素、第 V 主族卤化物、第 VI 主族卤化物、卤化氢、卤化铵、碱土金属卤化物、和碱土金属卤化物。

[0168] 实施方式 13 提供了实施方式 10-12 中任一种的方法，其中促进剂包括以下物质中的至少一种：HI、IBr、ICl、NH_4Br、NaBr、$CaBr_2$、HBr、NaCl、$CaCl_2$和 HCl。

[0169] 实施方式 14 提供了实施方式 10-13 中任一种的方法，其中促进剂是包括以下中的至少一种的形式：蒸汽形式、在溶剂中、作为液体、作为固体、和它们的组合。

[0170] 实施方式 15 提供了实施方式 10-14 中任一种的方法，其中促进发生于含水洗涤器中，其中洗涤器包含含促进剂的水性浆料。

[0171] 实施方式 16 提供了实施方式 1-15 中任一种的方法，其中使包含污染物的气体与活性炭吸附剂接触包括向包含污染物的气体中添加活性炭吸附剂。

[0172] 实施方式 17 提供了实施方式 1-16 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂为至少以下中的一种：在固定床中、在活动床中、在洗涤器中、在过滤器中或悬浮在包含污染物的气体中。

[0173] 实施方式 18 提供了实施方式 1-17 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂颗粒的核包含约 0 wt% - 约 99 wt% 的氮。

[0174] 实施方式 19 提供了实施方式 1-18 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂颗粒的核包含约 1 wt% - 约 6 wt% 的氮。

[0175] 实施方式 20 提供了实施方式 1-19 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂颗粒的表层包含约 0.001 wt% - 约 99 wt% 的氮。

[0176] 实施方式 21 提供了实施方式 1-20 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂颗粒的表层包含约 5 wt% - 约 80 wt% 的氮。

[0177] 实施方式 22 提供了实施方式 1-21 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂的表层包含在颗粒表面的层，其具有颗粒半径的约 0.001% 至约 99% 的厚度。

[0178] 实施方式 23 提供了实施方式 1-22 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂颗粒的表层包含在颗粒表面的层，其具有颗粒半径的约 0.001% 至约 50% 的厚度。

[0179] 实施方式 24 提供了实施方式 1-23 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂颗粒具有约 0.1 μm 至约 1000 μm 的平均直径。

[0180] 实施方式 25 提供了实施方式 1-24 中任一种的方法，其中吸附剂颗粒的表层是连续的表层。

[0181] 实施方式 26 提供了实施方式 1-25 中任一种的方法，其中获得或提供活性炭吸附剂包括：获得或提供含氮碳前体；并使用加热、微波和辐照中的至少一种方法处理碳前体，以提供活性炭吸附剂。

[0182] 实施方式 27 提供了实施方式 26 的方法，其中碳前体包括含碳的含碳物质和含氮的含氮物质。

[0183] 实施方式 28 提供了实施方式 27 的方法，其中含碳物质包括以下物质中的至少一种：黄糖、麦芽糖、焦糖、蔗糖、玉米糖浆、淀粉、糖蜜、葡聚糖、半乳聚糖、木聚糖和糖废品。

[0184] 实施方式 29 提供了实施方式 27-28 中任一种的方法，其中含氮物质包括含氮有机化合物或含氮无机化合物。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1084

[0185] 实施方式 30 提供了实施方式 27-29 中任一种的方法，其中含氮物质包括氮杂环、含氮聚合物或共聚物、腈、氨基甲酸酯、氨基酸、硝基苯、羟胺、尿素、肼、氨基磺酸、或它们的组合。

[0186] 实施方式 31 提供了实施方式 26-30 中任一种的方法，进一步包括：获得或提供基质材料；使碳前体和基质材料接触，以提供吸附剂原材料；及使用加热、微波和辐照中的至少一种方法处理吸附剂原材料，以提供活性炭吸附剂。

[0187] 实施方式 32 提供了实施方式 31 的方法，其中加热吸附剂原材料提供第二吸附剂原材料，进一步包括使第二吸附剂原材料与酸性物质或碱性物质反应，以提供活性炭吸附剂。

[0188] 实施方式 33 提供了实施方式 31-32 中任一种的方法，其中基质包括硅藻土、粘土、沸石或矿物中的至少一种。

[0189] 实施方式 34 提供了实施方式 31-33 中任一种的方法，其中加热吸附剂原材料包括加热至约 100 ° C - 约 1200 ° C。

[0190] 实施方式 35 提供了实施方式 31-34 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂包括碳纳米复合材料吸附剂。

[0191] 实施方式 36 提供了实施方式 1-35 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂包含一个或更多个结合位点。

[0192] 实施方式 37 提供了实施方式 36 的方法，其中活性炭吸附剂中的至少一部分结合位点与至少一种污染物和污染物的氧化种类反应，以形成污染物 - 吸附剂组合物。

[0193] 实施方式 38 提供了实施方式 1-37 中任一种的方法，其中从包含污染物的气体中分离至少一些污染物 - 吸附剂组合物包括在微粒分离器中分离。

[0194] 实施方式 39 提供了实施方式 38 的方法，其中微粒分离器包括静电除尘器 (ESP)、袋滤室、湿式洗涤器、过滤器、旋风分离器、织物分离器、或它们的任意组合。

[0195] 实施方式 40 提供了实施方式 10-39 中任一种的方法，其中促进剂前体转化成为卤素或卤化物促进剂，其随后与活性炭吸附剂反应以产生活性炭材料。

[0196] 实施方式 41 提供了实施方式 40 的方法，其中促进剂前体为在未促进的吸附剂上和与未促进的吸附剂一起添加中的至少一种。

[0197] 实施方式 42 提供了实施方式 1-41 中任一种的方法，进一步包括在接触期间或在接触之前的至少一种情况下，将碱性组分添加进入包含污染物的气体中。

[0198] 实施方式 43 提供了实施方式 42 的方法，其中碱性组分包括以下物质中的至少一种：碱元素、碱土元素或碱土元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐、和包括其的化合物或材料。

[0199] 实施方式 44 提供了实施方式 1-43 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂包含稳定剂，所述稳定剂包括 S、Se 中的至少一种、或它们的混合物。

[0200] 实施方式 45 提供了实施方式 1-44 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂包含稳定剂，所述稳定剂包括 H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2、P_2S_5中的至少一种、或它们的混合物。

[0201] 实施方式 46 提供了实施方式 1-45 中任一种的方法，进一步包括使污染物 - 吸附剂组合物再生以产生再生的活性炭吸附剂。

[0202] 实施方式 47 提供了实施方式 1-46 中任一种的方法，其中活性炭吸附剂是再生的

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1085

活性炭吸附剂。

[0203] 实施方式 48 提供了实施方式 1-47 中任一种的方法，其中接触和分离中的至少一者发生于含水洗涤器中。

[0204] 实施方式 49 提供了实施方式 48 的方法，其中洗涤器包含含活性炭吸附剂的水性浆料。

[0205] 实施方式 50 提供了降低含汞气体的汞含量的方法，所述方法包括：获得或提供含氮碳前体；获得或提供基质材料；使碳前体和基质材料接触，以提供无机基体负载的吸附剂原材料；加热无机基体负载的吸附剂原材料，以提供未促进的吸附剂；通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂发生化学反应来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成包含活性炭吸附剂颗粒的促进的无机基体负载的活性炭吸附剂，在吸附剂颗粒的表层包含氮；使含汞气体与活性炭吸附剂接触，以形成汞 - 吸附剂组合物；并从含汞气体中分离出至少一些汞 - 吸附剂组合物，以产生分离的气体；其中含汞气体具有约 3 - 2000 ppm 摩尔浓度的硫 (VI)，且第一量的活性炭吸附剂以第一汞吸附速率形成汞 - 吸附剂组合物，其中第一吸附速率高于第一量的相应活性炭吸附剂的汞吸收速率，所述相应活性炭吸附剂包含至少以下一种 a) 在相应颗粒表层中更少的氮或基本无氮，b) 更少或基本无卤化物或卤素促进，和 c) 更少或基本无无机基体载体。

[0206] 实施方式 51 提供了制备活性炭吸附剂的方法，包括：获得或提供未促进的含氮碳吸附剂；通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，其中在吸附剂颗粒的表层中的氮的浓度高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。

[0207] 实施方式 52 提供了实施方式 51 的方法，进一步包括：获得或提供含氮碳前体；获得或提供基质材料；使碳前体和基质材料接触，以提供吸附剂原材料；和处理吸附剂原材料，以提供未促进的含氮碳吸附剂。

[0208] 实施方式 53 提供了实施方式 52 的方法，其中获得或提供含氮碳前体包括：获得或提供含碳的含碳物质和含氮的含氮物质；及使含碳物质和含氮物质接触并加热，以提供含氮碳前体。

[0209] 实施方式 54 提供了制备活性炭吸附剂的方法，包括：使含碳物质和含氮物质接触，以提供未促进的含氮碳吸附剂；通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，其中在吸附剂颗粒中的氮的浓度高于在含碳物质中的氮的浓度。

[0210] 实施方式 55 提供了通过实施方式 51-54 中任一种的方法制备的活性炭吸附剂。

[0211] 实施方式 56 提供了活性炭吸附剂，包含：卤素或卤化物促进的活性炭，所述活性炭包含活性炭吸附剂颗粒，在吸附剂颗粒的表层含有氮。

[0212] 实施方式 57 提供了实施方式 56 的活性炭吸附剂，其中在吸附剂颗粒的表层中的氮的浓度高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。

[0213] 实施方式 58 提供了实施方式 56-57 中任一种的活性炭吸附剂，其中活性炭吸附剂颗粒具有约 0.1 μm 至约 1000 μm 的平均直径。

[0214] 实施方式 59 提供了实施方式 56-58 中任一种的活性炭吸附剂，其中活性炭为以下情况中的至少一种：卤素促进、第 V 主族卤化物促进、第 VI 主族卤化物促进、卤化氢促进、

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1086

卤化铵促进、碱土金属卤化物促进、和碱土金属卤化物促进。

[0215] 实施方式60提供了实施方式56-59中任一种的活性炭吸附剂，其中活性炭吸附剂是无机基体负载的，所述无机基质载体包括硅藻土、粘土、沸石或矿物中的至少一种。

[0216] 实施方式61提供了实施方式56-60中任一种的活性炭吸附剂，其中氮基本上均匀分布在活性炭吸附剂颗粒的核中。

[0217] 实施方式62提供了实施方式56-61中任一种的活性炭吸附剂，其中与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在颗粒的表层中的氮至少部分减少活性炭吸附剂中的碳正离子通过 HSO_3^- 或 SO_3^{2-} 的中和。

[0218] 实施方式63提供了实施方式56-62中任一种的活性炭吸附剂，其中与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在颗粒表层中的氮至少部分阻止活性炭中的碳正离子与 HSO_3^- 或 SO_3^{2-} 形成离子键。

[0219] 实施方式64提供了实施方式56-63中任一种的活性炭吸附剂，其中第一量的活性炭吸附剂以第一汞吸附速率在含汞气体组合物中形成汞-吸附剂组合物，其中在该气体组合物中硫(VI)的摩尔浓度约为3 - 2000 ppm，且其中第一吸附速率高于第一量的相应活性炭吸附剂的汞吸收速率，所述相应活性炭吸附剂包含以下至少一种 a)在相应颗粒表层中更少的氮或基本无氮，b)更少或基本无卤化物或卤素促进，和c)更少或基本无无机基体载体，其中所述活性炭吸附剂是无机基体负载的。

[0220] 实施方式65提供了实施方式56-64中任一种的活性炭吸附剂，其中氮从含氮有机化合物或含氮无机化合物获得。

[0221] 实施方式66提供了实施方式56-65中任一种的活性炭吸附剂，其中氮从以下物质获得：吲哚、喹喔啉、咔唑、异喹啉、硝基苯、尿素、氨基磺酸、聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮-马来酸共聚物、聚氨丙啶、丙氨酸、哌嗪、喹诺酮、喹喔啉、二氮杂二环辛烷、氨基酸、铵盐、或它们的组合。

[0222] 实施方式67提供了用于从含汞气体中除去汞的活性炭吸附剂，所述吸附剂包含：卤素或卤化物促进的含有活性炭颗粒的活性炭，所述颗粒在表层中含有氮，在表层中的氮浓度足够以达到以下目的中的至少之一：a)与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，减少活性炭吸附剂中的碳正离子通过 HSO_3^- 或 SO_3^{2-} 的中和，和b)与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，至少部分阻止活性炭中的碳正离子与 HSO_3^- 或 SO_3^{2-} 形成离子键。

[0223] 实施方式68提供了实施方式1-67的任一种或任意组合的装置或方法，其任选地被配置以使得所述的所有元素或选项都能够供使用或供从中选择。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1087

Espacenet

Bibliographic data: CN107661744 (A) — 2018-02-06

ACTIVATED CARBON SORBENT INCLUDING NITROGEN AND METHODS OF USING THE SAME

Inventor(s): E.S.奥尔森, ; J.H.帕夫利什

Applicant(s): 能源及环境研究中心基金会

Classification: - international: *B01D53/02; B01J20/20; B01J20/32*
- cooperative: **B01D53/02**; **B01D53/64**; **B01D53/81**; **B01J20/20**; **B01J20/28004**; **B01J20/3204**; **B01J20/3208**; **B01J20/3234**; **B01J20/3236**; **B01J20/324**; **B01J20/3255**; **B01J20/327**; **B01J20/3276**; **B01J20/3293**; **C01B32/336**; **C01B32/354**; B01D2253/102; B01D2253/25; B01D2253/304; B01D2257/602; B01D2258/0283; B01D53/025; B01D53/04; B01D53/10; B01D53/8665

Application number: CN20171951091 20140303 Global Dossier

Priority number(s): US201361773549P 20130306 : CN2014825701 20140303

Also published as: CA2904039 (A1) CN105188910 (A) EP2964376 (A2) US2014255279 (A1) US2017239644 (A1) more

Abstract not available for CN107661744 (A)
Abstract of corresponding document: US2014255279 (A1)

The present invention relates to activated carbon sorbents including nitrogen. In various embodiments, the present invention provides an activated carbon sorbent including a halogen- or halide-promoted activated carbon, the activated carbon sorbent particles including nitrogen in a surface layer of the sorbent particles. In various embodiments, the present invention provides a method of reducing the pollutant content in a pollutant-containing gas using the activated carbon sorbent. In various embodiments, the activated carbon sorbent can remove mercury from a mercury-containing gas that includes sulfur(VI) such as SO3 more efficiently than other sorbents.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1088

(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 107661744 A
(43)申请公布日 2018.02.06

(21)申请号 201710951091.0
(22)申请日 2014.03.03
(30)优先权数据
61/773549 2013.03.06 US
(62)分案原申请数据
201480025701.9 2014.03.03
(71)申请人 能源及环境研究中心基金会
地址 美国北达科他州
(72)发明人 E.S.奥尔森 J.H.帕夫利什
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 周蓉 黄念
(51)Int.Cl.
B01J 20/20(2006.01)
B01J 20/32(2006.01)
B01D 53/02(2006.01)

权利要求书4页 说明书25页

(54)发明名称

含氮活性炭吸附剂和使用其的方法

(57)摘要

本发明涉及含氮的活性炭吸附剂。在各种实施方式中，本发明提供了包含卤素或卤化物促进的活性炭的活性炭吸附剂，活性炭吸附剂颗粒在吸附剂颗粒的表层包含氮。在各种实施方式中，本发明提供了使用活性炭吸附剂来降低包含污染物的气体中污染物含量的方法。在各种实施方式中，所述活性炭吸附剂可比其它吸附剂更有效地从包含硫(VI)例如SO_3的含汞气体中除去汞。

CN 107661744 A

1.卤素或卤化物促进的在其表层包含氮的活性炭吸附剂颗粒，所述氮源自铵盐。

2.根据权利要求1所述的促进的包含氮的活性炭吸附剂颗粒，其中在所述吸附剂颗粒的表层中的氮的浓度高于在所述吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。

3.根据权利要求1或2中任一项所述的促进的包含氮的活性炭吸附剂颗粒，其中所述活性炭吸附剂颗粒的核是约0 wt%至约99 wt%氮。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的促进的包含氮的活性炭吸附剂颗粒，其中所述活性炭吸附剂颗粒的表层是约0.001 wt%至约99 wt%氮。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的促进的包含氮的活性炭吸附剂颗粒，其中所述活性炭吸附剂颗粒的表层包含在所述颗粒的表面的层，所述层独立地具有所述颗粒的半径的约0.001%至约99%的厚度。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的促进的包含氮的活性炭吸附剂颗粒，其中所述活性炭吸附剂颗粒的表层包含在所述颗粒的表面的层，所述层具有所述颗粒的半径的约0.001%至约50%的厚度。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的促进的包含氮的活性炭吸附剂颗粒，其中所述活性炭吸附剂颗粒具有约0.1 μm至约1000 μm的平均直径。

8.降低含汞气体中的汞含量的方法，所述方法包括：

使含汞气体与权利要求1所述的促进的包含氮的活性炭吸附剂颗粒接触，以形成汞-吸附剂组合物；和

从所述含汞气体中分离至少一些所述汞-吸附剂组合物，以产生分离的气体。

9.根据权利要求8所述的方法，其中所述含汞气体还包含一定浓度的硫(VI)并且在所述含汞气体中硫(VI)的摩尔浓度为大于或等于约1 ppm，且相对于相应促进的活性炭吸附剂，所述促进的活性炭吸附剂颗粒以更高的吸收速率形成汞-吸附剂组合物，所述相应促进的活性炭吸附剂包含以下至少一种a)在相应颗粒表层中更少的氮或基本无氮，b)更少或基本无卤化物或卤素促进。

10.根据权利要求8所述的方法，进一步包括：

促进未促进的包含氮的活性炭吸附剂颗粒，以便提供卤素或卤化物促进的活性炭吸附剂颗粒。

11.根据权利要求10所述的方法，其中所述促进包括使未促进的活性炭吸附剂颗粒与促进剂或转化成促进剂的促进剂前体接触。

12.根据权利要求11所述的方法，其中所述促进剂包括以下物质中的至少一种：卤素、第V主族卤化物、第VI主族卤化物、卤化氢、卤化铵、碱土金属卤化物和碱土金属卤化物。

13.根据权利要求11或12中任一项所述的方法，其中

所述促进剂包括以下物质中的至少一种：F_2、F^-、Cl_2、Cl^-、Br_2、Br^-、I_2、I^-、HI、IBr、ICl、NH_4Br、NaBr、$CaBr_2$、HBr、NaCl、$CaCl_2$和HCl，

所述促进剂前体包括以下物质中的至少一种：NH_4Br、NaBr、$CaBr_2$、NH_4I、NaI、CaI_2、KBr、Ki、KCl、NH_4Cl、NaCl、$CaCl_2$、NH_4F、NaF和CaF_2，或

它们的组合。

14.根据权利要求10-13中任一项所述的方法，其中所述促进在含汞气体中进行。

15.根据权利要求14所述的方法，其中所述促进包括使未促进的包含氮的活性炭吸附

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1090

剂颗粒与促进剂或促进剂前体接触，所述促进剂或促进剂前体作为气体、液体、固体或其组合加入到含汞气体流、燃烧区中的至少一者，并加入到一部分被燃烧以形成所述含汞气体流的煤中。

16.根据权利要求15所述的方法，其中所述燃烧区位于炉子内。

17.根据权利要求10-15中任一项所述的方法，进一步包括：

加工包含碳前体和铵盐或其分解产物的混合物，以便提供未促进的活性炭吸附剂颗粒。

18.根据权利要求16所述的方法，其中所述加工包括加热至约100 °C至约15000 °C、微波处理和辐照中的至少一种。

19.根据权利要求16或17中任一项所述的方法，其中所述加工在含汞气体中进行。

20.根据权利要求17或18中任一项所述的方法，其中所述铵盐或其降解分解产物被单独加入含汞气体中。

21.制备包含氮的活性炭吸附剂颗粒的方法，所述方法包括：

将包含碳前体和铵盐或其降解产物的混合物加热，以便提供包含氮的活性炭吸附剂颗粒。

22.根据权利要求21所述的制备包含氮的活性炭吸附剂颗粒的方法，其中所述碳前体选自含碳物质、活性炭、焦炭、木炭、或其混合物。

23.制备权利要求1-7中任一项所述的促进的活性炭吸附剂颗粒的方法，所述方法包括：

将包含碳前体和铵盐或其降解产物的混合物加热，以便提供未促进的活性炭吸附剂颗粒，和

促进所述未促进的活性炭吸附剂颗粒，以便提供卤素-或卤化物-促进的活性炭吸附剂颗粒。

24.从含汞气体流中分离汞的方法，所述方法包括：

使含汞气体流与包含促进的铵盐保护的活性炭吸附剂颗粒与未促进的铵盐保护的活性炭吸附剂颗粒中的至少一者的活性炭吸附剂接触，以便形成汞-吸附剂组合物；和

从所述含汞气体流中分离至少一些所述汞-吸附剂组合物，以产生分离的气体。

25.根据权利要求24所述的方法，其中所述活性炭吸附剂在固定床中、在移动床中、在涤气器中、在过滤器中、悬浮在含汞气体流中、或它们的组合。

26.根据权利要求24或25中任一项所述的方法，进一步包括：

将吸附剂注射入含汞气体流，其中所述被注射的吸附剂是包含促进的铵盐保护的活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，所述被注射的吸附剂是包含促进的铵盐保护的活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂的前体，所述卤化物促进、铵盐保护或其组合发生在所述前体的注射之后，或其组合。

27.根据权利要求24-26中任一项所述的方法，其中所述活性炭吸附剂包含选自下组的汞稳定剂：S、Se、H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2、P_2S_5和它们的组合。

28.根据权利要求24-27中任一项所述的方法，其中所述促进的铵盐保护的活性炭包含氨、铵盐、或它们的组合。

29.根据权利要求24-28中任一项所述的方法，其中所述未促进的铵盐保护的活性炭包

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1091

含氮、铵盐、或它们的组合。

30.根据权利要求24-28中任一项所述的方法，其中所述促进的铵盐保护的活性炭包含铵盐的阴离子平衡离子。

31.根据权利要求24-30中任一项所述的方法，其中所述未促进的铵盐保护的活性炭包含铵盐的阴离子平衡离子。

32.根据权利要求24-30中任一项所述的方法，进一步包括用促进剂促进前体活性炭吸附剂颗粒以便形成卤素或卤化物促进的活性炭吸附剂颗粒。

33.根据权利要求32所述的方法，其中所述前体活性炭吸附剂颗粒的促进发生于以下情况中的至少一种，在注射在含汞气体流中之前、在加入含汞气体流过程中和在含汞气体流内。

34.根据权利要求32所述的方法，其中所述前体活性炭吸附剂颗粒的促进发生于含汞气体流中或含汞气体流的注射/传输系统中。

35.根据权利要求32-34中任一项所述的方法，进一步包括燃烧包含所述促进剂、促进剂前体或其组合的煤。

36.根据权利要求32-35中任一项所述的方法，进一步包括燃烧煤和在燃烧过程中添加所述促进剂、促进剂前体或它们的组合。

37.根据权利要求32-36中任一项所述的方法，其中所述促进剂包含卤化物。

38.根据权利要求32所述的方法，其中所述促进剂是HCl、HBr、HI、Br_2、Cl_2、I_2、BrCl、IBr、ICl、ClF、PBr_3、PCl_5、SCl_2、$CuCl_2$、$CuBr_2$、Al_2Br_6、FeI_x (x=1，2，3 或4)、$FeBr_y$ (y=1，2，3或4)、$FeCl_z$ (z=1，2，3或4)、$MnBr_2$、$MnCl_2$、$NiBr_2$、$NiCl_2$、NiI_2、$ZnBr_2$、$ZnCl_2$、ZnI_2、NHBr、NH_4Cl、NH_4I、NH_4F或它们的组合。

39.根据权利要求32-38中任一项所述的方法，进一步包括从促进剂前体形成促进剂。

40.根据权利要求39所述的方法，其中所述促进剂前体是溴化氢、溴化铵、溴化钠、溴化钙、氯化氢、氯化铵、氯化钙、氟化氢、氟化铵、氟化钠、氟化钙、氯化钙、碘化铵、碘化钙、碘化钠、溴化钾、碘化钾或氯化钾。

41.根据权利要求39或40中任一项所述的方法，其中所述促进剂前体是NaBr、NaCl、NaI、Br^-、Cl^-、I^-、KI、KCl、LiCl、LiBr、$CuCl_2$、$CuBr_2$、AgCl、AgBr、CHI_3、CH_3Br、AuBr、FeI_x (x=1，2，3或4)、$FeBr_y$ (y=1，2，3或4)、$FeCl_z$ (z=1，2，3或4)、$MgBr_2$、$MgCl_2$、$MnBr_2$、$MnCl_2$、$NiBr_2$、$NiCl_2$、NiI_2、$ZnBr_2$、$ZnCl_2$、ZnI_2、CaI_2、$CaBr_2$、$CaCl_2$、或它们的组合。

42.根据权利要求24-41中任一项所述的方法，进一步包括用铵盐保护促进的活性炭吸附剂颗粒，以形成促进的铵盐保护的活性炭吸附剂颗粒，或用铵盐保护未促进的活性炭吸附剂颗粒以形成未促进的铵盐保护的活性炭吸附剂颗粒，并促进所述未促进的铵盐保护的活性炭吸附剂颗粒，以便形成促进的铵盐保护的活性炭吸附剂颗粒，或其组合。

43.根据权利要求32-42中任一项所述的方法，其中所述前体活性炭吸附剂颗粒的促进发生于以下情况中的至少一种，在注射在含汞气体流中之前、在加入含汞气体流过程中和在含汞气体流内。

44.根据权利要求42所述的方法，其中所述促进的或未促进的活性炭吸附剂颗粒的铵盐保护发生于含汞气体流中、含汞气体流的注射/传输系统中、或其组合。

45.根据权利要求42所述的方法，其中所述铵盐是卤化铵、甲基卤化铵、或其组合。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1092

46.根据权利要求42所述的方法，其中所述铵盐是卤化铵、甲基卤化铵、第VI主族元素的含氧酸的铵盐、第V主族元素的含氧酸的铵盐、或它们的组合。

47.根据权利要求42所述的方法，其中所述铵盐选自衍生自脂族含氮化合物、芳族含胺化合物、杂环含氮化合物的铵盐，和卤化物盐。

48.根据权利要求42所述的方法，其中所述铵盐是溴化铵、碘化铵、氯化铵、具有式CH_3NH_3X（其中X是Cl、Br或I）的有机卤化物、硫酸铵、硫酸氢铵、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵、过硫酸铵、焦硫酸铵、硫代硫酸铵、连二亚硫酸铵、铵铝矾、硫酸铁铵、氨基磺酸铵、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、硫代磷酸铵、硝酸铵、亚硝酸铵、碳酸铵、硫氰酸铵、硫化铵、氢硫化铵、乙酸铵、氨基甲酸铵、碳酸铵、氯酸铵、铬酸铵、氟化铵、甲酸铵、氢氧化铵、高氯酸铵、或它们的组合。

49.包含与汞原子结合的活性位点的铵盐保护的活性炭吸附剂颗粒，其中所述活性位点在至少其表层中包含结合到促进剂阴离子、和氨、铵盐或它们的组合的碳正离子。

50.制备权利要求49所述的铵盐保护的活性炭颗粒的方法，所述方法包括：使包含前体活性炭吸附剂和铵盐的混合物经受加热、微波处理、辐照、或它们的组合，以便形成包含铵盐保护的活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂。

51.从含汞气体流分离汞的方法，所述方法包括：使含汞气体流与包含促进的或未促进的活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂与氨接触，以便形成汞-吸附剂组合物；和从所述含汞气体流中分离至少一些所述汞-吸附剂组合物，以产生分离的气体。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1093

含氮活性炭吸附剂和使用其的方法

[0001] 本申请是申请日为2014年03月03日、申请号为201480025701.9(国际申请号为PCT/US2014/019916)、发明名称为"含氮活性炭吸附剂和使用其的方法"的中国专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

本申请要求2013年3月6号提交的美国临时专利申请系列号61/773,549的优选权的权益,其公开内容在此经引用以其全部内容并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及活性炭吸附剂、制备活性炭吸附剂的方法、减少包含污染物的气体中的污染物含量的方法。

背景技术

[0004]

因为汞的毒性和生物累积的能力,汞(Hg)排放已成为健康和环境问题。美国国家环境保护局(U.S. Environmental Protection Agency) (EPA)已颁布法规用于控制来自废物再生能源(waste-to-energy)、水泥生产和烧煤发电厂的汞排放。来自工业来源(如发电厂)的烟道气中的汞可被吸附剂例如活性炭捕获,所述吸附剂随后可由微粒分离设备除去。供应市场需要大量的标准吸附剂(如活性炭)。标准吸附剂不总是有效的,且随着使用的量增大变得更加昂贵。

[0005] 当硫(VI) (如SO_3,H_2SO_4)存在于气流中时,可发生通过活性炭吸附剂从气流中捕获汞的抑制作用,在更高的浓度下,抑制作用增强。硫(VI)摩尔浓度在3 ppm以上的汞捕获受到限制。许多公用工程希望在约5-6 ppm的最小值操作SO_3注射系统以改善灰分可回收性。但是,约6 ppm的硫(VI)浓度可使元素汞捕获减少约25%-50%或更多。介于这种减少,经济节约地获得所需的汞水平变得困难,如果不是不可能的话。当硫(VI)浓度增加如此小的量时,存在汞吸附的严重抑制的原因的科学理解是有限的。

发明内容

[0006]

在各种实施方式中,本发明提供了活性炭吸附剂。所述活性吸附剂包含卤素或卤化物促进的碳。所述活性炭包含含氮的活性炭吸附剂颗粒。在吸附剂颗粒表层中的氮的浓度至少是以下情况之一1)高于在吸附剂颗粒核中的氮的浓度和2)高于在从其中获得吸附剂颗粒的碳材料中的氮的浓度。

[0007] 在各种实施方式中,本发明提供了制备活性炭吸附剂的方法。所述方法包括使含碳物质与含氮物质接触,以提供含氮的未促进的碳吸附剂。所述方法还包括通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触来促进至少一部分未促进的吸附剂,以形成包含含氮的活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂,其中在吸附剂颗粒中的氮的浓度高于在含碳物质中的氮

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1094

的浓度。

[0008] 在各种实施方式中，本发明提供了用于从含汞气体中除去汞的活性炭吸附剂。所述活性炭吸附剂包括卤素或卤化物促进的无机活性炭颗粒，在吸附剂颗粒的表层包含氮。氮原子以足够的浓度在活性炭吸附剂颗粒的表层以达到以下目的中的至少之一：a) 与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，减少活性炭吸附剂中的碳正离子通过HSO_3^-或SO_3^{2-}的中和，和b) 与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，至少部分阻止活性炭中的碳正离子与HSO_3^-或SO_3^{2-}形成离子键。

[0009] 在各种实施方式中，本发明提供了减少包含污染物的气体中的污染物含量的方法。所述方法包括获得或提供包括活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，在吸附剂颗粒表层包含氮。所述方法包括使包含污染物的气体与活性炭吸附剂接触。所述接触形成污染物-吸附剂组合物。所述方法还包括从包含污染物的气体中分离出至少一些污染物-吸附剂组合物。所述分离产生分离的气体。

[0010] 在各种实施方式中，本发明提供了用于降低含汞气体的汞含量的方法。所述方法包括获得或提供碳前体。所述碳前体包含氮。所述方法包括获得或提供基质材料。所述方法包括使碳前体与基质材料接触。所述接触提供无机基体负载的吸附剂原材料。所述方法包括加热无机基体负载的吸附剂原材料。所述加热提供未促进的吸附剂。所述方法包括通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触(如化学反应)来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成促进的无机基体负载的活性炭吸附剂。所述活性炭吸附剂包括活性炭吸附剂颗粒，在吸附剂颗粒的表层包含氮。所述方法包括使含汞气体与活性炭吸附剂接触。所述接触形成汞-吸附剂组合物。所述方法还包括从含汞气体中分离至少一些汞-吸附剂组合物。所述分离产生分离的气体。硫(VI)在含汞气体中的摩尔浓度约为3-1000 ppm。第一量的活性炭吸附剂以第一汞吸附速率形成汞-吸附剂组合物。第一吸附速率高于第一量的相应活性炭吸附剂的汞吸收速率，所述相应活性炭吸附剂包含至少以下一种a) 在相应颗粒表层中更少的氮或基本无氮，b) 更少或基本无卤化物或卤素促进，和c) 更少或基本无无机基体载体。

[0011] 在各种实施方式中，本发明提供了制备活性炭吸附剂的方法。所述方法包括获得或提供未促进的含氮的碳吸附剂。所述方法包括通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触(如化学反应)来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成包含活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，在吸附剂颗粒的表层包含氮。

[0012] 本发明的各种实施方式提供了某些超越其它活性炭吸附剂和使用其的方法的优势，其中至少一些是意想不到的。在一些实施方式中，活性炭吸附剂能比其它方法更有效地分离物质(如污染物)，从包括那种物质的气体中。在各种实施方式中，活性炭的除汞效率超过或匹配常规方法的效率，而伴随附加的益处，例如成本降低。本发明的各种实施方式的方法和材料可比其它除汞方法更加有效地操作。在一些实施方式中，与其它方法相比较，各种实施方式的方法和材料可用更少量的财务支出除去给定量的汞。例如，与其它除汞方法相比较，包括与包含碳吸附剂的其它除汞方法相比较，对于给定质量的碳，各种实施方式的方法和材料可除去更大量的汞。

[0013] 例如，在一些实施方式中，给定质量的含氮活性炭吸附剂可以高于相同质量的相

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1095

应活性炭吸附剂的速率从含汞气流中吸收汞，所述含汞气流包含硫(VI) (如SO_3、H_2SO_4等)，例如大于约3 ppm硫(VI)，例如约3-200 ppm硫(VI)，3-1000 ppm硫(VI)，或约3-10 ppm硫(VI)，所述相应活性炭吸附剂包含更少的氮或不含氮，例如在相应颗粒表层中包含更低浓度的氮或无氮。在一些实施方式中，活性炭吸附剂中的碳正离子比其它活性炭吸附剂，例如在相应颗粒表层包含更少的氮或基本不含氮的其它活性炭吸附剂，更少地被来自SO_3的离子，例如 SO_3^{2-}或HSO_3^{1-}中和。在一些实施方式中，活性炭吸附剂中的碳正离子比在其它活性炭吸附剂中，例如在相应颗粒表层包含更少的氮或基本不含氮的其它活性炭吸附剂中，更多地至少部分阻止来自SO_3的离子，例如 SO_3^{2-}或HSO_3^{1-}。

[0014] 在一些实施方式中，吸附剂可再生和再利用，减少了废吸附剂的处理并降低除汞成本。在一些实施方式中，活性炭吸附剂的制备和促进可有利地现场发生。现场制备和促进可具有优势，包括例如：分离制备设施或位置的设备成本和操作成本的降低或消除、运输成本的降低或消除、更新鲜的和反应性更高的吸附剂、处理的减少、组合物的现场定制(例如当改变燃料或减少载量时)。

[0015] 在一些实施方式中，与无机组分可能阻碍污染物在活性炭上的吸附的传统教导相反，吸附剂中的无机基体载体可增强污染物在活性炭中的吸附，例如在最接近的和氧化反应性的碳石墨烯层上。在各种实施方式中，无机基体载体可稳定阳离子位点在最接近的石墨烯碳结构上的发展，所述碳结构可氧化污染物例如汞。在包括通过从相应卤化铵的降解或反应获得的卤化氢化合物促进的无机基体负载的纳米复合材料的实施方式中，无机部分的另一有利的作用可以是为由二者择一的铵盐的分解或反应所释放的氨提供结合位点。结合的氨可形成具有碱性特征的复合物，其可与包含污染物的气体中的SO_2或 SO_3反应，并可阻止它们干扰污染物(例如汞)在活性炭上的活性位点中或接近活性炭上的活性位点的吸附。

[0016] 粘土常常难以从水性介质中过滤或分离。在一些包括粘土作为无机基体载体的实施方式中，粘土有利地被稳定以分散在水性介质中，并可容易地经过滤从水性介质中分离。

具体实施方式

[0017]

现在将详细参考本公开主题的某些实施方式。尽管本公开主题将结合枚举的权利要求来描述，但是将理解例示的主题不意欲将权利要求限制于本公开主题。

[0018] 以范围格式表述的值应当以灵活方式解释为不仅包括如范围限制明确所述的数值，而且包括在那个范围之内的所有个体数值或子范围，如同各数值和子范围被明确所述一样。例如，“约0.1%至约5%”或“约0.1%至5%”的范围应当解释为不仅包括约0.1%至约5%，而且包括在所表明范围之内的个体值(如1%、2%、3%和4%) 和子范围 (如0.1%至0.5%、1.1%至2.2%、3.3%至4.4%)。“约X至Y”的陈述与“约X至约Y”具有相同的意义，除非另外表明。类似地，“约X、Y或约Z”的陈述与“约X、约Y、或约Z”具有相同的意义，除非另外表明。

[0019] 在本文件中，术语“一”或“所述”用于包括一或多于一，除非上下文另外清楚地规定。术语“或”用于指非排他性的“或”，除非另外表明。另外，要理解在此使用且未另外定义的措辞或术语仅用于描述目的，而非限制目的。段落标题的任何使用意欲帮助文件阅读而不解释为限制；与段落标题相关的信息可能出现在那个具体段落之内或以外。此外，在本文

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1096

件中参考的所有出版物、专利和专利文献均在此经引用以它们的全部内容并入，如同单独经引用并入一样。在本文件和如此经引用并入的那些文件之间存在不一致的用法的情况中，在并入的参考中的用法应认为是对于本文件的补充；对于不可调和的不一致，以本文件中的用法为准。

[0020] 在在此描述的制备方法中，可以不偏离本发明原理的任何顺序进行步骤，除非在明确叙述暂时顺序或操作顺序时。此外，特定的步骤可同时进行，除非明确的权项语言叙述它们分开进行。例如，做X的要求保护的步骤和做Y 的要求保护的步骤可在单一操作之内同时进行，且所得的过程将落在要求保护的过程的字面范围内。

[0021] 定义

在此使用的术语"约"可允许在值或范围中变化的程度，例如，在所述值或所述范围的限制的10%之内、5%之内或1%之内。

[0022] 在此使用的术语"基本上"是指大多数、或多半，如在至少约50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.99%，或至少约99.999%或更多中。

[0023] 在此使用的术语"数均分子量"是指样品中个体分子的分子量的普通算术平均值。其定义为用样品中所有分子的总重量除以样品中分子的总数目。在实验上，数均分子量(M_n)通过以下分析测定：通过公式$M_n = \Sigma M_i n_i / \Sigma n_i$，样品分成种类i的分子量部分，所述种类i具有$n_i$个分子量$M_i$的分子。数均分子量可通过各种各样熟知的方法包括凝胶渗透色谱法、光谱端基分析(spectroscopic end group analysis)和渗透压力测定法来测量。

[0024] 在此使用的术语"重均分子量"指(M_w)，其等于$\Sigma M_i^2 n_i / \Sigma M_i n_i$，其中$n_i$是分子量$M_i$的分子的数目。在各种实例中，重均分子量可使用光散射、小角中子散射、X-射线散射和沉降速率测定。

[0025] 在此使用的术语"溶剂"是指可溶解固体、液体或气体的液体。溶剂的非限制性实例是硅氧烷、有机化合物、水、醇、离子液体和超临界流体。

[0026] 在此使用的术语"空气"是指气体混合物，其具有与取自大气，通常在地平面的气体的天然组成近似相同的组成。在一些实例中，空气取自周围环境。空气具有包括接近78%的氮、21%的氧、1%的氩和0.04%的二氧化碳，以及少量的其它气体的组成。

[0027] 在此使用的术语"室温"是指约15℃至28℃的温度。

[0028] 在此使用的"矿物"是指天然存在的固态化学物质，其通过生物地球化学过程形成，具有，例如，特有的化学组成、高度有序的原子结构和特殊的物理性质。

[0029] 描述

在各种实施方式中，本发明提供了用于降低汞含量的活性炭吸附剂和相关方法，用于在燃烧系统中使用，在所述燃烧系统的烟道气中固有地具有高水平的硫(VI)（如SO_3，或可从其获得的相关化合物，例如H_2SO_4或其它硫酸盐），和用于在使用SO_3注射用于灰分调节用于改善的灰分收集的工厂中使用。在一些实例中，通过克服能在高SO_3或高硫酸盐(如高硫(VI))系统中抑制汞捕获的动力学效应和平衡效应，所述方法可在高硫(VI)含量的烟道气中获得高的汞捕获率。所述活性炭吸附剂包含活性炭吸附剂颗粒。在吸附剂颗粒的表层的氮的浓度可高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。在一些实例中，所述活性炭吸附剂可为促进的。

[0030] 在各种实施方式中，活性炭吸附剂和相关方法可在中等温度下(如约25-330℃，或

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1097

约50-500℃)，有效除去空气或烟道气流中的元素汞蒸汽。在一些实例中，活性炭不掺杂硫或金属卤化物，其在更高温度下可以是不稳定的。

[0031] 在一些实施方式中，除去过程不包括像在低温下发生的那种元素汞的吸附，但是可包括汞与氧化剂的催化反应，以形成包括结合到活性炭表面的汞的有机汞化合物，其中汞可通过如与酸的反应被释放，以提供具有低蒸汽压的汞(II)种类，例如硫酸汞、溴化汞或氯化汞。离子汞(II)形式可为氧化物或用于所述过程中的任选的酸的盐(例如来自硫酸的硫酸盐)，其可具有更低的挥发性。活性炭可展现归因于，例如，众多活性催化位点的高速率的氧化催化活性，且同时具有用于有机汞化合物产生的大的表面积并因此快速产生转化的汞(II)盐。

[0032] 含氮的活性炭吸附剂。

[0033] 在各种实施方式中，本发明提供了活性炭吸附剂。所述活性炭吸附剂可包含卤素或卤化物促进的活性炭颗粒；在其它实施方式中，所述活性炭吸附剂是未促进的。在一些实例中，所述活性炭可具有无机基体载体。

[0034] 所述活性炭吸附剂可包含活性炭吸附剂颗粒。在吸附剂颗粒的表层的氮的浓度可至少是以下情况之一1)高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度和2)高于在从其中获得活性炭吸附剂颗粒的活性炭材料中的氮的浓度。各颗粒的表层可独立地为连续的(如未破坏的，具有最小的间隙或没有间隙)或非连续的。所述表层可能在颗粒的外表面。各颗粒的表层可独立地具有任意合适的厚度。所述表层可具有可变的厚度，或可具有基本一致的厚度。在一些实施方式中，所述表层可具有颗粒半径的约0.000,001%至约99.99%的厚度，颗粒半径的0.001%至99%、0.001%至约50%、1%至约50%、0.1%至25%、或约25%至50%的厚度。若颗粒是非球形的，则半径可估算为约颗粒的最大尺寸的一半。

[0035] 在一些实施方式中，各活性炭颗粒可在表层中独立地包含比在核中高约1.001倍的氮浓度，或更低，或在表层中包含比在核中高约1.01、1.1、1.2、1.4、1.6、1.8、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、50、100倍，或约1000倍的氮浓度。在一些实施方式中，在表层中的氮的浓度可为约0.000,001 wt%或更少的氮，或约0.001 wt%、0.01 wt%、0.1 wt%、1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt%，或约90 wt%或更多的氮。在一些实例中，在表层中的氮的浓度可为约0.001 wt% - 99 wt%氮，5 wt% - 80 wt%，或约 5-60 wt%。在各种实施方式中，在核中的氮的浓度可为约0 wt%、0.000,001 wt%，或约0.001 wt%、0.01 wt%、0.1 wt%、1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt%、20 wt%、50 wt%、或90 wt%或更多。在一些实例中，在核中的氮的浓度可为约0.001 wt% - 99 wt%氮，0.1 wt% - 20 wt%或约1 wt% - 6 wt%。

[0036] 所述活性炭吸附剂可为任意合适的形式。例如，活性炭可为颗粒状或细颗粒。所述活性炭可具有任何合适的形状，例如球形或不规则的。所述活性炭可具有约0.1 nm或更小的平均直径，或约1 nm、10 nm、100 nm、1 μm、10 μm、100 μm、1 mm、或约10 mm或更大的平均直径。在一些实例中，活性炭具有约0.01 μm或更小的直径，或约 0.1 μm、1 μm、2 μm、3 μm、4 μm、5 μm、10 μm、20 μm、30 μm、40 μm、50 μm、60 μm、70 μm、80 μm、90 μm、100 μm、1000 μm或更大的直径。在一些实例中，颗粒的直径约为0.1-1000 μm，或1-100 μm，或约 1-30 μm。若颗粒是非球形的，直径可估算为颗粒的最长尺寸。含汞的活性炭吸附剂的吸收容量可为约0.000,1 mg汞每克吸附剂或更少，或约0.001 mg/g、0.01、0.1、1、2、3、4、5、10、15、20、25、

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1098

30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、110、120、150、200、300、400、500、750、或约1 g汞每克吸附剂或更多。

[0037] 在一些实施方式中，活性炭中的至少一些碳是碳的石墨烯(graphene)形式。在一些实施方式中，石墨烯形式的碳可包括更高浓度的适合作为活性位点的位置。在一些实例中，石墨烯碳的某些部分可具有最高浓度的适合作为活性位点的位置：在一些实例中在边缘处，在一些实例中在非边缘位置。如在此所描述的，此类适合作为活性位点的位置可通过使用卤化物或卤素处理来活化。在各种实施方式中，活性炭吸附剂中的碳可为至少约1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%、5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt%、90 wt%、95 wt%、96 wt%、97 wt%、98 wt%、99 wt%、99.9 wt%、99.99 wt%、或大于约99.999 wt%的石墨烯形式的碳。

[0038] 在一些实施方式中，氮基本上遍及活性炭颗粒均匀分布。在一些实施方式中，氮基本上均匀分布在活性炭吸附剂颗粒的核中；在其它实施方式中，氮在核中可具有任意合适的分布。在一些实施方式中，氮基本上均匀分布在活性炭吸附剂颗粒的表层。在一些实施方式中，氮在表层中不是均匀分布的；如，氮可具有梯度，最高浓度在表层外部和较低浓度在表层内部。

[0039] 氮在活性炭内可为任意合适的形式。在一些实例中，氮可为氮原子，其结合一个或更多个氢原子或一个或更多个其它原子，所述其它原子是，例如，为活性炭框架的部分的含碳基团(如活性炭骨架或其附件)，或结合有机基团。在一些实例中，例如，氮可为中性的或可带有正电荷(如铵)或负电荷。氮可具有任意合适的氧化态，例如0或1。氮可结合4个、3个、2个、1个或0个氢原子。氮可在0、1、2、3或4个位置结合一个或更多个活性炭框架。在一些实施方式中，氮可包括与活性炭的碳框架或与其它官能团结合的一个或两个双键或一个三键，如此使得氮结合1、2或3个碳原子。

[0040] 活性炭中的氮可由任意含氮化合物，例如含氮的有机或无机化合物，例如通过热解或碳化获得。在一些实例中，氮由任意含氮杂环获得或是所述任意含氮杂环的部分，或由任意其它含氮化合物获得。例如，氮可由以下物质获得：吲哚、喹喔啉、咔唑、异喹啉、哌嗪、喹诺酮、噻嗪啉、二氮杂二环辛烷、聚丙烯腈、聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮-马来酸共聚物、聚氮丙啶、氨基酸(如丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、或缬氨酸)、苯胺(aniline)、硝基苯、羟胺、尿素、肼、氨基磺酸、腈类、氨基甲酸酯类、异氰酸酯类、尿烷类、或它们的组合。在一些实例中，活性炭中的氮可由含氮无机化合物获得或是所述含氮无机化合物的部分，所述含氮无机化合物例如氨、溴化铵、氯化铵、硝酸、亚硝酸、二氧化氮、含NO_3的化合物、含NO_2的化合物等。

[0041] 在各种实施方式中，含氮活性炭吸附剂可在给定浓度的硫(VI)中以比其它吸附剂更高的速率吸收污染物，例如汞。在一些实例中，第一量的活性炭吸附剂以第一汞吸附速率在含汞气体组合物中形成汞-吸附剂组合物，其中硫(VI)在气体组合物中的摩尔浓度约为3 - 2000 ppm，其中第一吸附速率高于第一量的相应活性炭吸附剂的汞吸收速率，所述相应活性炭吸附剂包含至少以下一种 a)在相应颗粒表层中更少(如更低浓度)的氮或基本无氮，b)更少或基本无卤化物或卤素促进，和c)更少或基本无无机基体载体。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1099

[0042] 活性炭吸附剂的操作原理不意欲受限于在此提出的任何特定的操作理论。在一些实施方式中，与在基本相似的条件下，在相应的颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的活性炭吸附剂相比较，在表层中的氮至少部分减少活性炭吸附剂中的碳正离子通过SO_3(或由SO_3获得的离子或其它物质，例如HSO_3^-或SO_3^{2-})中和。在一些实例中，与在基本相似的条件下，在相应的颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的活性炭吸附剂相比较，在表层中的氮至少部分阻止活性炭中的碳正离子与SO_3(或由SO_3获得的离子或其它物质，例如HSO_3^-或SO_3^{2-})形成离子键。

[0043] 在各种活性炭吸附剂中，在污染物捕获例如汞捕获期间可能发生两种问题：1) 在碳边缘位点得到高氧化反应性(动力学效应)和 2)防止/避免被氧化的汞由于被硫酸盐取代而损失碳结合状态(平衡效应)。气相中的元素汞可在碳边缘表面(阳离子锯齿形位点)被氧化，并可被共价结合作为有机汞卤化物。阳离子位点可通过向碳边缘结构添加酸或卤素(X_2)形成，这可产生碳鎓-卤化物离子对。所述氧化可通过负卤化物离子稳定随着汞原子添加至碳鎓原子而在汞原子上发展的正电荷来得到协助。若碳鎓离子的氧化电势(电荷)或其稳定性更高，则所述氧化可更容易发生，其可由存在于碳框架结构和附近环境中的邻近电荷所影响或决定。结构中另外的阳离子官能可使在反应性位点的氧化电势升高(增加正电荷)，或可增加在反应性位点的正电荷的稳定性。负基团(例如由SO_3获得的离子，如SO_3^{2-}和SO_2^{1-})，可稳定并减少总电荷和可获得的碳鎓离子，并因而降低对于汞氧化的反应性和对于汞捕获的可获得性。

[0044] 对于经短接触时间的捕获，例如通过静电除尘器(ESP)的飞行中捕获，长期平衡效应可能不那么重要。但是，在一些情况下，平衡取代问题可能更为重要，如，袋滤室(baghouse)收集或在选择性催化还原(SCR)单元中的SO_3注射或形成。因为硫酸盐浓度可随着在碳表面的暴露时间增加而增加，所以它们在长暴露时间里在取代卤化汞进入气相(脱附和穿透)的效应可能是重要的。当SO_3相关的化合物和离子例如硫酸、硫酸盐、或相关离子，初始存在于或快速形成于湿表面上时，如，对于SO_3注射，平衡取代效应在伴随短接触时间的系统中也可能变得重要。

[0045] 在各种实施方式中，在表层中的氮可稳定或增加碳结构中的正电荷，这可克服由硫酸盐的电荷消耗，且碳边缘可使用卤素/卤化物促进。在一些实施方式中，在碳边缘结构中的阳离子中心(通常存在于卤化的(如溴化的)碳中并有用于快速汞氧化)的收集可被硫酸氢盐离子和由在碳表面的SO_3反应形成的其它相关离子的干扰所损害。这些阴离子可中和碳鎓离子的正电荷并降低具有共享电荷的剩余反应性位点的总氧化电势。另外的阳离子中心可通过在活性炭形成期间引入氮原子在碳结构内产生，帮助抗衡该效应并抵消一些电荷，所述电荷可通过与，如SO_3或由SO_3获得的离子发生离子相互作用或其它相互作用来使用。原子例如氮可以多环结构添加以形成增加的阳离子或以稳定现存的阳离子。

[0046] 在一些实施方式中，在活性炭吸附剂颗粒的表层中的氮增加吸附剂中的阳离子电荷，因为氮保护阳离子中心使其免于SO_3 和由SO_3获得的离子或化合物的影响。氮原子可形成带电笼或在碳边缘结构周围的其它保护性阻塞结构，或为带电笼或碳边缘结构周围的其它保护性阻塞结构的部分，以防止SO_3和由SO_3获得的离子或化合物，例如阴离子硫酸盐基团进入，但是允许汞原子扩散进入纳米结构以到达氧化或吸附(sorbtion)的活性中心。

[0047] 在一些实施方式中，无机基质载体例如粘土可帮助阻止SO_3和由SO_3获得的离子或

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1100

化合物进入活性阳离子中心，或帮助稳定或增加在活性炭吸附剂中的阳离子电荷。

[0048] 在一些实施方式中，向活性炭添加酸或酸性物质改善了性能。在各种实施方式中，可在碳使用之前通过将酸性溶液浸渍进入碳来添加酸或酸性物质，或可在使用期间将其作为溶液或气体添加至吸附床。改性碳可使用酸性物质浸渍，例如约1 wt%或更少或约2 wt%、3、4、5、6、7、8、9、10、15或约20 wt%或更多或酸性物质，例如 HBr、HCl、H_2SO_4等。

[0049] 降低包含污染物的气体中的污染物含量的方法。

[0050] 在各种实施方式中，本发明提供了使用活性炭吸附剂的方法。所述方法可为任何合适的方法。例如，一些实施方式提供了降低包含污染物的气体中的污染物含量的方法。在一些实例中，包含污染物的气体可至少包含一些氧。所述方法可包括获得或提供包含活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，在表层或吸附剂颗粒中包含氮。在一些实施方式中，在吸附剂颗粒的表层中的氮的浓度可高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。活性炭吸附剂可为在此描述的任何含氮的活性炭吸附剂。在一些实例中，含氮的活性炭吸附剂可为促进的含氮活性炭吸附剂。在一些实例中，含氮的活性炭吸附剂可为无机基体负载的或纳米复合材料含氮活性炭吸附剂。在一些实例中，活性炭吸附剂可为促进的含氮活性炭吸附剂和无机基体负载的或纳米复合材料含氮活性炭吸附剂二者。在一些实施方式中，活性炭吸附剂可为促进的但不包含无机基体载体。在一些实施方式中，活性炭吸附剂可既不是促进的，也不是无机基体负载的。活性炭吸附剂可包含结合位点，其可与包含污染物的气体中的污染物中的至少一种和污染物的氧化种类结合，以形成污染物-吸附剂组合物。活性炭吸附剂中的至少一部分结合位点可与污染物中的至少一种和污染物的氧化种类反应，以形成污染物-吸附剂组合物。

[0051] 降低包含污染物的气体中的污染物含量的方法可包括使包含污染物的气体与活性炭吸附剂接触。所述接触形成污染物-吸附剂组合物。所述接触可为任何合适的接触。在一些实施方式中，包含污染物的气体与活性炭吸附剂接触可包括将活性炭吸附剂添加或注射进入含污染物的气体。例如，所述接触可发生于气体中。在另一实施方式中，所述接触可发生于水性液体中。在另一实例中，所述接触可发生于气体中，且随后接触也可发生于水相例如洗涤器中。

[0052] 在一些实施方式中，在包含污染物的气体与活性炭吸附剂接触期间，活性炭吸附剂可在任何合适的结构中以便其接触包含污染物的气体。例如，在接触期间，活性炭吸附剂可为以下中的至少一种：在固定结构中例如在固定床中、在活动结构中例如在活动床中、在洗涤器中、在过滤器中(如固定过滤器或移动的/活动的过滤器)或悬浮在包含污染物的气体中。

[0053] 污染物-吸附剂组合物可为任何合适的组合物，其包括污染物或污染物的氧化形式或另外的化学转化形式和活性炭吸附剂。在一些实施方式中，汞以其元素形式被吸附剂吸收；汞-吸附剂组合物可包括吸附剂和汞的元素形式。在一些实施方式中，汞通过化学反应，例如氧化，被吸附剂转化，以使得来自气体的汞转化成为包含结合汞的活性炭的碳框架的有机汞化合物，其可在与合适的酸反应之后作为汞(II)化合物释放，以产生其盐。在一些实施方式中，汞-吸附剂组合物可包含元素汞、有机汞化合物、和Hg(II)化合物中的至少一种。

[0054] 在一些实例中，元素汞或经转化的汞可保持被吸收至吸附剂，直至汞-吸附剂组合

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1101

物在后续分离步骤中被除去。例如，元素汞或经转化的汞可被吸收或反应并吸收进入吸附剂组合物中或在吸附剂组合物上，以使得在从包含污染物的气体中分离出污染物-吸附剂组合物之后，分离的气体具有约1%或更少、3%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.9%、99.99%、或约99.999%或更多的初始存在于包含污染物的气体中的汞。在一些实施方式中，元素汞或经转化的汞可从汞-吸附剂组合物中释放；例如，少于约1 wt%、3 wt%、5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt%、90 wt%、95 wt%、或少于约99 wt%的汞可在从气体中分离汞-吸附剂组合物之前从汞-吸附剂组合物中释放。在一些实例中，大部分被吸收的元素汞或经转化的汞可保持部分汞-吸附剂组合物，直至汞-吸附剂组合物在后续分离步骤中被除去。在一些实例中，从汞-吸附剂组合物中释放的经转化的汞可通过分离步骤或另一步骤被后续从气体中除去。在一些实例中，已从汞-吸附剂组合物中释放的元素汞或经转化的汞可接触活性炭吸附剂以形成汞-吸附剂组合物，通过分离步骤被后续除去。

[0055] 降低包含污染物的气体中污染物含量的方法可包括从包含污染物的气体中分离至少一些污染物-吸附剂组合物，以得到分离气体。在一些实施方式中，从包含污染物的气体中分离至少一些污染物-吸附剂组合物包括在微粒分离器中分离。所述微粒分离器可为任何合适的微粒分离器，例如静电除尘器(ESP)、袋滤室、湿式洗涤器、过滤器、旋风分离器、织物分离器(fabric separator)、或它们的任意组合。在一些实施方式中，可使用静电除尘器，接着是洗涤器。在其它实施方式中，可使用没有洗涤器的静电除尘器，或可使用另一微粒分离器。可用作微粒分离器的一些设备也可具有其它功能，例如洗涤器也可除去SO_2或SO_3。在包括使汞与吸附剂在水相中，如在洗涤器中接触的实施方式中，通过汞与吸附剂在水相中的反应或相互作用发生在水相内的汞从气体中的除去可被认为是汞-吸附剂组合物从气体中分离。

[0056] 在一些实例中，通过从含汞气体中分离微粒，至少约20 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt%、90 wt%、95 wt%、96 wt%、97 wt%、98 wt%、99 wt%、99.9 wt%、99.99 wt%、或约 99.999 wt%或更多汞可从含汞气流中被除去。如在此所讨论的，汞可以元素汞的形式、或以经转化的汞的形式被除去，所述经转化的汞例如包含结合活性炭的碳框架的汞的有机汞化合物或以与合适的抗衡离子复合的Hg(II)。

[0057] 在一些实施方式中，接触和分离中的至少一者发生在含水洗涤器中。所述含水洗涤器可为任何合适的含水洗涤器。例如，洗涤器可包含含活性炭吸附剂的水性浆料。

[0058] 在一些实施方式中，所述方法除去约1%或更少、或约2%、3、4、5、10、20、30、40、50、60、70、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、99.5、99.9、99.99、99.999、或约99.9999%或更多的存在于含汞气体中的汞(如用汞的最终浓度除以汞的初始浓度)。在一些实施方式中，活性炭吸附剂结合约50-100 wt%的存在于含汞气体中的汞，或约60-90 wt%、60-80 wt%、70-80 wt%、80-90 wt%、90-100 wt%、或约95-100 wt%或存在于含汞气体中的汞。

[0059] 在一些实施方式中，在含汞气体中的硫(VI)(如来自SO_3、H_2SO_4等)的浓度为大于约3 ppm (摩尔浓度)，及第一量的活性炭吸附剂以第一汞吸附速率形成汞-吸附剂组合物，其中所述第一吸附速率高于在基本类似条件下，第一量的相应活性炭吸附剂的汞吸收速率，所述相应活性炭吸附剂包含至少以下一种a)在相应表层更少的氮或基本无氮，b)更少或基本无卤化物或卤素促进，和c)更少或基本无无机基体载体。在一些实施方式中，在包含污染

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1102

物的气体中，处于其中包含污染物的气体接触吸附剂的位置或靠近所述位置的SO_3的浓度为约1 ppm至约100,000 ppm、2-10,000 ppm、3 ppm-1000 ppm、3-100 ppm、3-50 ppm、3-10 ppm、或约3-6 ppm或更多、或在包含污染物的气体中，处于其中包含污染物的气体接触吸附剂的位置或靠近所述位置的硫(VI)(如来自SO_3、H_2SO_4等)的浓度为约1 ppm至约100,000 ppm、2-10,000 ppm、3 ppm-1000 ppm、3-100 ppm、3-50 ppm、3-10 ppm、或约3-6 ppm或更多，其中ppm指百万分之一摩尔。所述浓度可为瞬时浓度，或随时间流逝的平均浓度。与在基本相似的条件下，在相应表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在活性炭吸附剂颗粒的表层中的氮可通过SO_3^{2-}和HSO_3^{1-}中的至少一种减少活性炭中的碳正离子的中和。与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮相应活性炭吸附剂相比较，在活性炭吸附剂颗粒的表层中的氮可至少部分阻止活性炭中的碳正离子受HSO_3^{1-}或SO_3^{2-}中的至少一种的影响。

[0060] 在一些实施方式中，降低包含污染物的气体中污染物含量的方法包括在接触期间或在接触之前的至少一种情况下，将碱性组分添加或注射进入包含污染物的气体中。所述碱性组分可为任何合适的碱性组分，例如碱元素、碱土元素或碱土元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐、和包括其的化合物或材料。在各种实例中，碱性组分单独添加或与碳吸附剂一起添加可得到改善的汞捕获。各种因素可影响碱添加的有效性，诸如，例如烟道气污染物、烟道气组分(如SO_2、NO_x、Se、HCl等)、操作温度、汞形式和汞浓度。在一些实例中，可调节碱与活性炭的比例以优化给定系列的现场条件(site condition)。

[0061] 在一些实施方式中，活性炭包含稳定剂。在一些实例中，稳定剂可包括S、Se、H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2、P_2S_5中的至少一种、或它们的混合物。所述稳定剂可在促进之前或之后添加。

[0062] 在各种实施方式中，除汞速率可随温度升高和随汞的载量增加而逐步降低，其至少部分归因于逆反应速率的增加。在一些实例中，最高速率可在约100至150 °C、50-200 °C、或约50-250 °C下发生。在一些实例中，在400°C下，逆反应可为热力学上高度有利的。在一些实例中，活性炭可通过用水洗以除去在其上的硫酸得以再生，例如在美国专利第 8,173,566号中所描述的。

[0063] 在一些实施方式中，降低包含污染物的气体中污染物含量的方法可包括使污染物-吸附剂组合物再生以得到再生的活性炭吸附剂。所述再生可为允许再生的活性炭吸附剂重新用于从包含污染物的气体中除去污染物的任何合适的再生。所述方法可包括使用再生的活性炭吸附剂从包含污染物的气体中除去污染物。

[0064] 制备含氮活性炭的方法。

[0065] 在一些实施方式中，包含含氮活性炭颗粒的活性炭从市场上获得。在其它实施方式中，含氮活性炭是合成的。例如，降低包含污染物的气体中污染物含量的方法可包括制备含氮活性炭。

[0066] 例如，在降低包含污染物的气体中污染物含量的方法中，获得或提供活性炭吸附剂 可包括获得或提供含氮碳前体。所述方法也可包括处理(如加热)碳前体，以提供活性炭吸附剂。所述处理可包括任何合适的处理。在包括加热碳前体的方法中，所述方法除了加热，可包括任何其它合适的任选的步骤，例如洗涤、化学处理或振动。在一些实施方式中，碳前体包含含碳的含碳物质和含氮的含氮物质。所述加热可包括加热至约 100 °C至15,000

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1103

°C、200 °C至10,000 °C、300 °C至9000 °C、或约400 °C至8000 °C。

[0067] 含碳物质可为任何合适的含碳物质。例如，含碳物质可为有机化合物。在一些实例中，含碳物质包括以下物质中的至少一种：黄糖、麦芽糖、焦糖、蔗糖、玉米糖浆、淀粉、糖蜜、糖蜜萃余液(糖废品)、葡聚糖、半乳聚糖、木聚糖、和糖废品。在一些实例中，含碳物质包括粉末状活性炭、颗粒状活性炭、碳黑、碳纤维、碳蜂窝或平面结构、气凝胶碳膜、热解炭、或活性炭或再生的活性炭，其具有大于要处理的烟道气流中的飘尘的质量平均颗粒尺寸。氮可从任何合适的含氮物质获得或部分可为任何合适的含氮物质。例如，含氮物质可为含氮有机化合物，例如含氮杂环。在一些实例中，含氮物质包括吲哚、喹喔啉、吡唑、异喹啉、哌嗪、喹诺酮、喹喔啉、二氮杂二环辛烷、聚丙烯腈、聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮-马来酸共聚物、聚氮丙啶、氨基酸(如丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、或缬氨酸)、苯胺、硝基苯、羟胺、尿素、肼、氨基磺酸、腈类、氨基甲酸酯类、异氰酸酯类、尿烷类、或它们的混合物。含氮物质可为任何合适的铵盐，例如由脂肪族含氮化合物、芳香族含胺化合物或杂环含氮化合物获得的铵盐；在实施方式中，其中含氮物质是卤化物盐，含氮活性炭等同于促进的物质进行作用且促进步骤可略去或减少。在一些实例中，含氮物质可为以下物质中的至少一种：氨、溴化铵、氯化铵、硝酸、亚硝酸、二氧化氮、包含NO_3的化合物、包含NO_2的化合物等。

[0068] 在一个实例中，包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭可通过任意种类的活性炭或炭的表面改性来制备，所述表面改性通过向现存的碳或较低温度的炭施加含氮聚合物涂层或浸渍，并重新碳化经浸渍的碳。所述涂层或浸渍可包括含有氮杂环的聚合物或共聚物，例如聚合的乙烯基吡咯烷酮。在该类型碳的一个实例中，使用聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮-马来酸共聚物或乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物涂布碳表面。在加热或重新碳化之后，经浸渍的混合物可在颗粒上形成含氮活性炭表层。在含氮活性炭的表层中的氮浓度可高于在使用氮进行表面改性或浸渍之前的物质的氮浓度。

[0069] 在一个实例中，含氮活性炭可通过氧化炭的表面改性来制备，所述表面改性通过使用合适的含氮化合物例如氨或尿素处理炭，接着是浸渍氮的物质的活化。

[0070] 在一个实例中，含氮活性炭可通过将含氮化合物浸渍进入炭，接着通过常规方法对经浸渍的炭进行碳化和活化来制备。该类型碳的一个实例为胺或氨基酸与碳水化合物的组合，该组合在加热时经历美拉德(Maillard)缩合反应以形成含氮杂环的碳表面。

[0071] 在一个实例中，含氮活性炭可通过将含氮化合物浸渍进入煤、褐煤、或风化褐煤，紧接着进行碳化和活化来制备。

[0072] 促进的含氮活性炭吸附剂。

[0073] 在一些实施方式中，包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭包含促进的含氮活性炭吸附剂。用在降低包含污染物的气体中污染物含量的方法中的含氮活性炭吸附剂可为促进的活性炭吸附剂，并可包含氮。所述方法可包括促进未促进的活性炭吸附剂，或促进的吸附剂可从市场上获得。

[0074] 例如，降低包含污染物的气体中污染物含量的方法可包括获得或提供未促进的碳吸附剂。所述未促进的碳吸附剂可为任何合适的未促进的含氮吸附剂，并可被合成获得或

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1104

从市场上获得。所述方法可包括获得或提供促进剂。所述方法可包括通过将未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触(如化学反应)来促进至少一部分未促进的吸附剂,以形成活性炭吸附剂。

[0075] 所述促进剂可为任何合适的促进剂,以使得形成促进的吸附剂,其有效用于从包含污染物的气体中除去污染物,例如汞。例如,所述促进剂可包括卤素或卤化物促进剂。所述卤素或卤化物可为氟或氟化物、氯或氯化物、溴或溴化物、或碘或碘化物。在一些实例中,所述促进剂可包括以下物质中的至少一种:卤素、第V主族卤化物、第VI主族卤化物、卤化氢、卤化铵、碱土金属卤化物(alkali earth metal halide)和碱土金属卤化物(alkaline earth metal halide)。因此,在一些实施方式中活性炭可为以下情况中的至少一种:卤素促进、第V主族卤化物促进、第VI主族卤化物促进、卤化氢促进、卤化铵促进、碱土金属卤化物促进和碱土金属卤化物促进。所述促进剂可包括以下物质中的至少一种:HI、IBr、ICl、NH_4Br、NaBr、$CaBr_2$、HBr、NaCl、$CaCl_2$和HCl。在一些实例中,所述促进剂是NH_4Br,并可在导管中被注射进入温热区域,例如单独注射或与活性炭吸附剂一起注射。在一些实例中,可在燃烧过程期间将任何合适的含卤素或卤化物的物质,例如NaCl、$CaCl_2$、NaBr或$CaBr_2$与煤一起注射,这可使碳活化。在各种实施方式中,含卤素或卤化物的物质可转化成为活化促进剂,例如活性溴化物或氯化物化合物,如HCl、HBr、xCl或xBr。在一些实例中,所述促进剂是包括以下中的至少一种的形式:蒸汽形式、在溶剂中、作为液体、作为固体、和它们的组合。在一些实施方式中,所述促进可发生于含水洗涤器中,其中所述洗涤器包含含促进剂的水性浆料。

[0076] 所述吸附剂材料的促进可发生于添加或注射进入气流之前、添加或注射进入气流期间、添加或注射进入气流之后、或它们的组合,其中所述气流可为含汞气流、输送流、或它们的组合。在一些实例中,所述促进剂可在促进剂和吸附剂反应之前添加至吸附剂,以使得促进剂添加进入其中的气流的加热引起吸附剂的促进。例如,所述促进剂可作为气体、作为溶解于液体中的气体、或作为固体例如盐、或溶解于液体(如水)中的其它物质(如酸),例如氢溴酸被添加。在其中促进剂以液体例如水被添加的实例中,可允许干燥水,这可允许促进剂附着于活性炭吸附剂、浸渍活性炭吸附剂、或与活性炭吸附剂反应,或它们的组合。在一些实例中,预添加的促进剂可为铵盐,例如氯化铵、溴化铵、或碘化铵,包括,例如一烷基卤化铵、二烷基卤化铵、三烷基卤化铵、或四烷基卤化铵、或卤化铵盐。在一些实例中,可在接近促进时间或在促进时间向吸附剂添加促进剂;例如,所述促进剂可与吸附剂一起添加至气流或以使得其在经加热的气流内接触吸附剂,所述经加热的气流例如含汞气流或进料气流。在一些实例中,所述促进剂可为NH_4Br。

[0077] 在一些实施方式中,促进剂前体转化成为卤素或卤化物促进剂,其与活性炭吸附剂反应以得到活性炭材料。所述促进剂前体可为可转化成为卤素或卤化物促进剂的任何合适的前体。在一些实施方式中,所述促进剂前体可为在未促进的吸附剂上的和与未促进的吸附剂一起添加或注射中的至少一种。在一些实施方式中,所述促进剂可为HBr,且在一些实例中,HBr可借由促进剂前体例如溴化铵、溴化钠、或溴化钙的分解或反应提供。所述促进剂可为HCl,且在一些实例中,HCl可借由促进剂前体例如氯化铵、氯化钠、或氯化钙的分解或反应提供。所述促进剂可为HF,且在一些实例中,HF可借由促进剂前体例如氟化铵、氟化钠、或氟化钙的分解或反应提供。在一些实例中,促进剂(如HBr或HCl)或促进剂前体(如

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1105

NH_4Br、NaBr、$CaBr_2$、NH_4Cl、NaCl、$CaCl_2$)可与活性炭吸附剂分开或与活性炭吸附剂一起在烟道气中添加或注射(如,可应用于吸附剂预注射、在同样的位置同时添加或注射、或在不同位置同时添加或注射)。在一些实例中,NaCl、$CaCl_2$、NaBr或$CaBr_2$可与未燃烧的物质例如未燃烧的煤一起添加。

[0078] 无机基体载体或纳米复合材料。

[0079] 在一些实施方式中,包含含氮活性炭颗粒的活性炭包含无机基体载体或是纳米复合材料。在降低包含污染物的气体中污染物含量的方法中使用的含氮活性炭可包含无机基体载体或可为纳米复合材料。所述方法可包括向活性炭添加无机基体载体或使用未负载的含氮活性炭制备纳米复合材料,或所述方法可包括从市场上获得基体负载的活性炭或纳米复合材料活性炭。在各种实施方式中,所述无机基质载体包括硅藻土、粘土、沸石或矿物中的至少一种。

[0080] 例如,降低包含污染物的气体中的污染物含量的方法可包括获得或提供基质材料。所述基质材料可为任何合适的基质。例如,所述基质可为硅藻土、粘土、沸石或矿物中的至少一种。所述方法可包括使碳前体和基质材料接触,以提供吸附剂原材料。所述接触可以任何合适的方式发生。所述接触使碳前体和基质材料混合,以使得当混合体经加热(或经受任何其它合适的能量来源)时,形成碳纳米复合材料吸附剂或负载的吸附剂。所述接触可进行以使得碳前体接近均匀分布在基质上。在一些实例中,可添加水或另一溶剂以帮助碳前体在基质上分布。在碳前体和基质的混合物中包含水的实例中,混合体可在加热之前被干燥。所述干燥可以任何常规的方式(如对流方式、传导方式、微波方式等)发生,包括在环境压力下、在压力下、或在真空下通过在接近或高于溶剂沸点下进行加热,在水的情况中(如50°C-120°C或更高)。

[0081] 所述基质可包括任何合适的多孔材料。例如,所述基质材料可为硅藻土、沸石、多孔矿物(如粘土)包括,例如,蒙脱石(如蒙脱土、膨润土、绿脱石、皂石)、高岭土、伊利石、绿泥石、海泡石、或凹凸棒石。在一些实例中,所述基体可包括聚合物、非金属、金属、准金属、陶瓷或混合物、和共混物、以及复合材料及其合金。所述材料可为合成的或天然存在的或天然获得的材料。合成聚合物的实例包括任何普通的热塑性和热固性材料。金属的实例包括铝、钛、铜、钢和不锈钢。陶瓷的实例包括氧化铝、氧化锆、二氧化钛和二氧化硅的任何形式。天然存在或天然获得的材料的实例包括木材、木材复合材料、纸、纤维素醋酸酯、和地质形成物(geologic formations)例如花岗岩或石灰石。非金属的实例包括各种形式的碳,例如石墨或碳。准金属的实例包括硅或锗。所述多孔材料可为建筑材料,例如混凝土或沥青。

[0082] 在一些实例中,对于碳纳米复合材料吸附剂,所述基质材料可以原材料的约1 wt%至约99 wt%、约20 wt%至约80 wt%、或约40 wt%至约60 wt%存在。本段中的Wt%是指基于碳前体和基质材料的总重量的重量百分数。

[0083] 所述方法可包括处理(如加热、振动、超声处理、微波、或以其它方式将能量添加至)吸附剂原材料,以提供活性炭吸附剂。碳前体和基质的接触组合物可随后经处理(如加热、振动、超声、微波、或其它合适的能量添加)以形成碳纳米复合材料吸附剂或无机基体负载的吸附剂。所述处理可在任何合适的温度下发生,以使得吸附剂充分形成,例如加热至约50°C、100°C、200°C、300°C、400°C、500°C、600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C、1100°C或约1200°C或更高。所述处理可发生持续任何合适的时间,以使得碳纳米复合材料充分形成,例

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1106

如，持续大于约1 min、2 min、5 min、10 min、30 min、1 h、1.5 h、2 h、3 h、4 h、5 h、10 h或大于约24 h。所述加热可在任何合适的装置中发生，例如，在充分排除氧的单元中，如，其允许经加热的惰性气体空气在正在经加热的混合物周围流动。在一个实例中，所述加热发生于在其中具有惰性气体环境的炉子中。取决于装置和纳米复合材料或负载的材料，可加速或延长所述处理。

[0084] 在一些实施方式中，加热吸附剂原材料可提供第二吸附剂原材料。所述方法可进一步包括使第二吸附剂原材料与酸性物质或碱性物质反应，以提供活性炭吸附剂。所述酸性物质或碱性物质可为任何合适的酸性物质或碱性物质，例如HBr、HCl、H_2SO_4、KOH、NaOH等。在一些实施方式中，使用酸性物质或碱性物质处理可制备用于使用促进剂处理的活性炭或可制备以使得获得与汞或另一污染物的充分反应性或吸收的材料。

[0085] 制备含氮活性炭吸附剂的方法。

[0086] 在各种实施方式中，本发明提供了制备包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂的方法。本发明的实施方式可包括由所述方法制备的任何含氮活性炭吸附剂。所述方法包括获得或提供未促进的含氮吸附剂。所述未促进的含氮吸附剂可为任何合适的含氮活性炭吸附剂，例如在此描述的任何含氮活性炭吸附剂。所述未促进的含氮吸附剂可从市场上获得或可合成。所述方法可包括促进至少一部分未促进的吸附剂。所述促进可包括使该部分未促进的吸附剂与促进剂接触(如化学反应)，以形成包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂。

[0087] 在一些实例中，所述未促进的含氮吸附剂可包括无机基体载体或可为纳米复合材料。例如，制备含氮活性炭吸附剂的方法可包括获得或提供含氮碳前体。所述方法可包括获得或提供基质材料。所述方法可包括使碳前体和基质材料接触，以提供吸附剂原材料。所述方法还可包括加热吸附剂原材料，以提供未促进的含氮碳吸附剂。所述未促进的含氮吸附剂可包含含氮活性炭吸附剂颗粒。

[0088] 在一些实施方式中，制备含氮活性炭吸附剂的方法可包括从含碳物质和含氮物质合成含氮碳前体。例如，所述方法可包括获得或提供含碳的含碳物质和含氮的含氮物质。所述方法可包括适当地接触和处理含碳物质和含氮物质以提供含氮碳前体，其中处理可包括以下中的至少一种：加热、微波、超声处理、振动等。

实施例

[0089] 可参考通过举例方式提供的以下实施例更好地理解本发明。本发明不限于在此给出的实施例。

[0090] 实施例1.氮前体浸渍进入炭，紧接着对经浸渍的炭进行碳化和活化。

[0091] 实施例1a.碳前体。

[0092] 将通过褐煤焦(lignite char)的蒸汽活化制备的碳(20 X 60目)与右旋糖和乙醇胺的水溶液以1份碳比0.016份乙醇胺和0.034份右旋糖的比例一起搅拌。通过旋转蒸发(rotovaporation)除去水溶剂，并使经浸渍的碳经空气干燥。经干燥的材料在750°C、在氮流下再活化2小时。

[0093] 实施例1b. 炭前体。

[0094] 将通过在400°C下加热褐煤制备的炭(20 X 60目)与右旋糖和乙醇胺的水溶液以1

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1107

份碳比0.016份乙醇胺和0.034份右旋糖的一起搅拌。通过旋转蒸发除去水溶剂，并使经浸渍的碳进行空气干燥。经干燥的材料在750°C、在氮流下活化2小时。

[0095] 实施例1c.木炭前体。

[0096] 将通过木炭的蒸汽活化制备的碳(20 X 60目)与右旋糖和乙醇胺的水溶液以1份碳比0.016份乙醇胺和0.034份右旋糖的比例一起搅拌。通过旋转蒸发除去水溶剂，并使经浸渍的碳经空气干燥。经干燥的材料在750°C、在氮流下再活化2小时。

[0097] 实施例1d.木炭-丙氨酸。

[0098] 将通过木炭的蒸汽活化制备的碳(20 X 60目)与右旋糖和丙氨酸的水溶液以1份碳比0.016份乙醇胺和0.034份丙氨酸的比例一起搅拌。通过旋转蒸发除去水溶剂，并使经浸渍的碳经空气干燥。经干燥的材料在750°C、在氮流下再活化2小时。

[0099] 实施例2.管式反应器试验。

[0100] 将如在实施例1a-d中所述获得的分子筛碳使用5 wt%的硫酸浸渍。随后将经浸渍的碳在110°C的炉中干燥。将碳(0.100 g)装填入3 mm直径的派热克斯玻璃管(pyrex tube)中并通过在两端的玻璃纤维塞将其保持在原位。在派热克斯玻璃管中出口端处的收缩防止塞子喷出。反应器管在作为恒温设备的处于150°C ± 0.50的GC 炉中加热。汞蒸汽包含在100 cm^3/min的空气流中，以429-447 mg/m^3的浓度经过反应器管，所述浓度使用连续汞蒸汽监控器进行测定。

[0101] 汞源为温度校准的渗透管。将渗透管在具有循环热硅油系统的双夹套玻璃冷凝器中加热。来自反应器管的流出空气流中的浓度使用连续冷蒸汽紫外汞蒸汽监控器(EPM)进行监测。在各碳试验之前进行空白试验以测定汞浓度。使用空气流通过大的碘化碳过滤器进行仪器调零。该装置因此给出未由碳床除去的汞的百分数(出口中的汞浓度除以进口中的汞浓度，乘以100)。对于含氮分子筛碳(实施例1-4)，经数小时的时期，仅1%的汞蒸汽未由碳床除去。

[0102] 实施例3.过滤床试验。

[0103] 将如实施例1e进行预处理的吸附剂碳磨成约200目，并引入管中，其中其可由降低的压力被吸引到保持在不锈钢固定器中的特氟龙或石英过滤器上。随后在空气流下将经碳浸渍的过滤器和固定器置于炉中并如实施例2中所述对其进行试验。

[0104] 实施例4.含氮聚合物浸渍进入活性炭或炭，紧接着对经浸渍的材料进行碳化和活化。

[0105] 实施例4a.乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物。

[0106] 将通过褐煤的蒸汽活化制备的碳与乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物的水溶液一起搅拌持续30 min。聚合物的量经选择以提供1重量%至30重量%的载量。在50°C下通过旋转蒸发蒸去溶剂，并在110°C的炉中进一步干燥。经浸渍的碳通过在750°C、在氮流中加热2小时来再活化。接近40%的聚合物重量转化为表面涂层，60%挥发。

[0107] 实施例4b.乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物。

[0108] 使用溶解于二氯甲烷中的乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物浸渍活性炭。蒸发掉溶剂并将经浸渍的碳在110°C的炉中干燥。随后经浸渍的碳通过在750°C、在氮流中加热2小时来活化。

[0109] 实施例4c.聚乙烯基吡咯烷酮。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1108

[0110] 活性炭使用聚乙烯基吡咯烷酮和在实施例4a-b中所描述的共聚物中的一种进行浸渍并如在实施例4a中所描述的进行活化。

[0111] 实施例4d.聚乙烯基吡咯烷酮。

[0112] KOH-活化的褐煤使用聚乙烯基吡咯烷酮和在实施例4a-4b中所描述的共聚物中的一种进行浸渍并如在实施例4a中所描述的进行活化。

[0113] 实施例4e.木材衍生的木炭。

[0114] 木材衍生的木炭使用聚乙烯基吡咯烷酮和在实施例4a-4b中所描述的共聚物中的一种进行浸渍并如在实施例4a中所描述的进行活化。

[0115] 实施例4f.褐煤的碳化(假设实施例)。

[0116] 炭由褐煤的碳化产生,其使用聚乙烯基吡咯烷酮和在实施例4a-4b中所描述的共聚物中的一种进行浸渍,并如在实施例4a中所描述的进行活化。作为替代,可使用蒸汽活化。

[0117] 实施例4g.蒸汽活化。

[0118] 使用经含氮聚合物浸渍的碳材料的蒸汽活化执行实施例4a-4e,以产生有效的吸附剂。

[0119] 实施例5.氮前体浸渍进入煤、褐煤或风化褐煤,紧接着对经浸渍的材料进行碳化和活化。

[0120] 实施例5a.1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)。

[0121] 褐煤(如接受时一样)与DABCO的水溶液以1份煤比0.02份DABCO的比例一起搅拌。通过过滤除去水溶剂,并使经浸渍的煤经空气干燥。经干燥的材料在400°C下碳化,并在750°C、在氮流下活化2小时。

[0122] 实施例5b.氨基磺酸。

[0123] 褐煤(如接受时一样)与氨基磺酸的水溶液以1份煤比0.02份氨基磺酸的比例一起搅拌。通过过滤除去水溶剂,并使经浸渍的煤经空气干燥。经干燥的材料经碳化,并在750°C、在氮流下活化2小时。

[0124] 实施例5c.经碳化的褐煤。

[0125] 褐煤在400°C下碳化30分钟,且得到的炭通过如在实施例5b中所描述,与氨基磺酸溶液一起搅拌来处理。随后将经处理的炭如在实施例5b中所描述进行活化。

[0126] 实施例5d.蒸汽活化。

[0127] 经DABCO浸渍的炭或经氨基磺酸浸渍的炭的蒸汽活化在产生汞吸附剂碳中也是有效的。

[0128] 实施例6.含氮沥青的制备。

[0129] 含氮沥青使用由Mochida等人(Mochida, I.; An, K.H.; Korai, Y. Carbon 1995, 33, 1069)报道的步骤制备。制备总结在表1中。作为实施例,将异喹啉(26 g, 0.2摩尔)、无水三氯化铝(13.3 g, 0.25摩尔)和硝基苯(7.68 g, 0.06摩尔)的混合物置于配备回流冷凝器和氮进口管的二颈烧瓶中。将混合物在280°C下回流4小时。使用0.1 N盐酸萃取残留物并过滤。使用0.1 N盐酸洗残留物。进一步使用甲醇萃取残留物以除去任何单体。将不溶于甲醇的沥青在真空下干燥。沥青的产率为49%。如在实施例7中所描述,使用步骤A或B在氮流中碳化部分含氮沥青。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1109

[0130] 表1. 含氮沥青的制备。*表示反应在300-mL帕尔(Parr)反应器中进行。**表示乙二胺。

基质 (g, 摩尔)	催化剂 (g, 摩尔)	助催化剂 (g, 摩尔)	温度 (℃)	时间 (hr)	产率 (g, %)	可溶的 (%)
喹啉 (10, 0.77)	无	无	253*	4	9.0 (90%)	甲醇 (100)
喹啉 (26, 0.2)	$AlCl_3$ (13.3, 0.1)	硝基苯 (7.68, 0.06)	225*	4	13.5 (52%)	EDA**
吡啶 (16.7, 0.1)	$AlCl_3$ (27.7, 0.2)	硝基苯 (3.6, 0.03)	25	12	59.1 (92%)	EDA**
异喹啉 (26, 0.2)	$AlCl_3$ (13.3, 0.1)	硝基苯 (7.68, 0.06)	280	4	6.5 (25%)	EDA**

[0131] 对于喹啉聚合，利用所述方法的数种修改。除烧瓶法以外，反应使用了帕尔反应器，并改变了温度和反应时间。产率报道在表2中。在该步骤中，64.5 g喹啉和33.25 g三氯化铝置于300-mL帕尔高压釜中。将反应器在氮气下密封并于280°C持续加热4小时。使用0.1 N盐酸萃取硬质黑色块，紧接着使用甲醇萃取并在真空中干燥。为测定聚合物的溶解度，将该黑色块的10-g部分使用100 mL乙醇萃取。萃取数据显示27 wt%的产物溶解于乙醇。

[0132] 表2. 含氮沥青的制备。*表示反应在300-mL帕尔反应器中进行。**表示10 g沥青使用乙醇萃取。

喹啉 (g)	$AlCl_3$ (g)	温度 (℃)	时间 (hr)	产率 (g, %)	乙醇-S (g)	乙醇-I (g)
64.5	33.25	280	12	57.7 (89%)	-	-
64.5*	33.25	175	12	0 (0%)	-	-
64.5*	33.25	280	12	59.1 (92%)	-	-
64.5*	33.25	280	4	56.8 (88%)	7.3** (73%)	2.7 (27%)

[0133] 实施例7. 经氮浸渍的碳的制备。

[0134] 进行浸渍和再碳化以研究前体浓度、活化过程和吸附剂颗粒尺寸对于汞吸附的影响。前体基碳，颗粒状活性炭(Calgon F400或Gascoyne AC, 20 x 60)使用下述的初湿法用各种含氮聚合物和沥青进行浸渍。对于在烟道气组合物中的细颗粒吸附剂试验，将Calgon碳在浸渍之前磨成约400目的尺寸。氮聚合物例如乙烯基吡咯烷酮聚合物和共聚物是市场上可获得的。类似地制备尿素、丙氨酸-右旋糖、哌嗪-右旋糖和聚氮丙啶-右旋糖组合物。

[0135] 在用于初湿法的典型步骤中，将溶解于适当溶剂中的所需量的聚合物或沥青缓慢添加至碳，伴随彻底混合。干燥糊状物以除去溶剂。将干燥产物装填入不锈钢管中并使用步骤A或步骤B在温和的氮流中活化。

[0136] 步骤A包括：以10°C/min从25°C加热至400°C；在400°C下保持30 min；以20°C/min从400°加热至750°C；并在750°C下保持4 hr。

[0137] 步骤B包括：以15°C/min从25°C加热至225°C；以1 °C/min从225°C加热至270°C；在270°C下保持1 hr；冷却至室温；以15°C/min加热升至750°C；并在750°C下保持4 hr。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1110

[0138] 实施例8.从不溶性部分制备含氮的碳。

[0139] 通过使用如上所述的步骤B在温和的氮流中加热使在表1中描述的沥青的不溶性部分转化成为含氮的碳。得到的碳是类似于焦炭的多孔玻璃状材料。

[0140] 实施例9. 使用实施例6-7的含氮物质制备的用于汞捕获的吸附剂的初步筛分。

[0141] 实施例9a.硫酸聚集的模拟。

[0142] 借助初湿法，通过添加5 wt% 硫酸来模拟在热烟道气流中含氮的碳表面上的SO_3捕获和随后的硫酸形成。将经酸浸渍的碳在110 °C下干燥。

[0143] 实施例9b. 填充床试验。

[0144] 空气流中的填充床试验在颗粒状碳产物上进行以评估表面改性的影响。汞吸附在直通式管状反应器系统中试验，配备来自床的流出物的连续在线汞分析，以测定汞除去速率随时间的变化。漏出容量的积分允许测定每单位质量碳的汞吸附(mg/g)。使具有56或81μg/m^3的元素汞浓度的空气穿过经加热的(150°C)反应器。为获得该浓度，将汞源置于双夹套玻璃冷凝器中并通过抽取热油经过冷凝器将其加热至所需温度。

[0145] 使用具有收缩和玻璃棉塞的玻璃管作为用于汞吸附试验的反应器。使用气相色谱(GC)炉作为用于反应器的恒温(150°C)室。在实际试验之前，进行空白试验。将玻璃管连在所述源上，汞分析器由特氟龙管连接。将用空气稀释的汞蒸汽(在检测器末端测量为2000-4000 cm^3/min或4-8 scfh)穿过管。将汞分析器(环境和过程监控[EPM]连续蒸汽监控器)连接至Hydra和个人电脑(PC)以记录数据。对于填充床试验，使用经浸渍的活性炭(20 x 60目尺寸)。在实际试验中，将约0.2-0.6 g的吸附剂装填入玻璃管并由在两端的玻璃棉塞固定。使用150°C的源温度、150°C的炉温度和等于4或8 scfh (4000 cm^3/min)的空气流进行试验。使用通过将各种氮化合物、聚合物和沥青浸渍进入Calgon基碳来制备的碳在4000 cm^3/min (8 scfh)下进行众多试验(表3和4)。这些条件产生对于吸附剂的部分穿透并允许它们的动力学活性的比较。

[0146] 表3. 经表面处理的碳在8 scfh用于汞除去的吸附剂试验。空气流 = 4000 cm^3/min (8 scfh)、结束温度 = 150 °C、汞浓度 = 81 μg/m^3。*表示在实施例4a中制备的活性炭。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1111

[0147]

碳源	重新碳化方法	H_2SO_4浸渍	除去的%Hg(时间、min)		
			初始	50%	试验结束
空白		-	0 (0)	<1	-
Calgon		5%	87 (0)	50 (171)	38 (304)
Calgon/尿素	A	5%	95 (0)	50 (305)	49 (306)
EERC*/尿素	A	5%	100 (0)	50 (575)	38 (1221)
Calgon/2%氨基磺酸	A	5%	92 (0)	50 (226)	39 (1303)
Calgon/3% PVP	A	5%	94 (0)	50 (2217)	42 (2574)
Calgon/10% PVP	A	5%	88 (0)	50 (150)	55 (253)
Calgon/10% PVP	A	5%	90 (0)	50 (300)	65 (1098)
Calgon/5% PVP	A	5%	98 (0)	50 (3315)	43 (4010)
Calgon/2% PVP	A	5%	79 (0)	50 (312)	49 (320)
Calgon/10% PVP	A	5%	85 (0)	50 (424)	30 (1114)
Calgon/5%乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物	A	5%	90 (0)	50 (84)	39 (180)
Calgon/5%乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物	A	5%	90 (0)	50 (76)	29 (362)
Calgon/5%乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物	A	5%	98 (0)	50 (223)	50 (223)
Calgon/聚氮丙啶	A	5%	88 (0)	50 (373)	22 (1147)
Calgon/右旋糖+聚氮丙啶	A	5%	88 (0)	50 (51)	35 (330)
Calgon/右旋糖+丙氨酸	A	5%	88 (0)	50 (76)	53 (216)
Calgon/右旋糖+哌嗪	A	5%	65 (0)	50 (35)	25 (942)

表 4. 经含氮沥青浸渍的碳用于汞捕获的吸附剂试验。对于所有样品均使用重新碳化步骤B。吸附剂= 0.20 g、颗粒尺寸= 20 X 50目、空气流 = 8 scfh (4000 mL/min)、源温度 = 150 °C、炉温度 = 150 °C。*表示由在帕尔反应器中加热喹诺酮和三氯化铝获得的沥青溶解于乙醇并浸渍在Calgon碳上。**表示由喹诺酮与三氯化铝的回流获得的沥青溶解于EDA并浸渍在Calgon碳上。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1112

文件名	吸附剂(g)	H_2SO_4 (wt%)	浓度 ($\mu g/m^3$)	除去的%Hg(时间, min)		
				初始	50%	终了
RKS32	无	-	81	-	50 <1	-
RKS35	Calgon/5 wt% 喹诺酮 *	5%	-	89 (0)	50 (306)	49 (308)
RKS23	Calgon/5 wt% 喹诺酮 *	5%	-	91 (0)	50 (204)	46 (292)
RKS37	Calgon/5 wt% 喹唑啉	5%	-	90 (0)	50 (632)	25 (1300)
RKS31	Calgon/5 wt% 异喹啉	5%	-	90 (0)	54 (584)	34 (1214)
RKS75	Calgon/5 wt% 吲哚	5%	-	98 (0)	50 (1403)	40 (1473)

[0148] 实施例9c.试验结果。

[0149] 通过将尿素或氨基磺酸浸渍进入Calgon基碳并进行重新碳化制备的碳分别产生95%或92%的初始捕获率。这些结果显著优于使用未改性的Calgon碳所观察到的那些。在较低温度(75°C)下试验尿素碳产生100%的初始捕获。通过含氮聚合物的浸渍制备的碳在这些试验中是高度活性的。通过5 wt% PVP的浸渍来制备并使用步骤A(快加热速率)进行活化的吸附剂证明优异的活性。初始除去为94%,降低至50%除去需要2217 min。因此该吸附剂比尿素碳远更长时间地保留其高活性。使用10% PVP制备的吸附剂(还是步骤A)活性较低(初始88%除去,在150min降低至50%)。

[0150] 使用步骤B(较慢的加热速率)在10% PVP浓度水平产生活性更高的吸附剂。使用步骤B制备具有不同浓度的另一系列的碳。再一次,使用5%浓度PVP的浸渍产生高活性(初始98%除去,在3315 mm降低至50%)。再一次地,10% PVP活性较低,且2% PVP浓度活性最低。

[0151] 还制备并评估了从PVP的共聚物制备的碳。具有醋酸乙烯酯的共聚物(PVP-VA共聚物)以5%浓度浸渍(步骤A)产生具有相对低活性的吸附剂。5%的乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物(PVP-AA共聚物)也产生低活性的吸附剂。使用步骤B用于活化略微改善了活性。

[0152] 使用聚氮丙啶制备另一类型的经N-聚合物浸渍的碳。不同于PVP,其中氮连接于碳链骨架上,该聚合物前体在聚合物骨架中含有氮。活性与10% PVP聚合物的类似。

[0153] 通过浸渍右旋糖和胺的混合物制备数种碳。这些碳在这些试验中都不展现高活性。之前的试验显示经右旋糖 + 丙氨酸浸渍的碳(步骤B)是相当活性的。因为在本研究中使用了步骤A,活性的降低可能与使用的快加热速率有关。在从这些前体制备吸附剂时,缓慢进行反应可能是相当有益的。

[0154] 通过由各种杂环的聚合制备的含氮沥青的浸渍制备的吸附剂都是相当活性的(表4),但是观察到活性的显著差异。从喹喔啉沥青的浸渍制备的N-碳的活性是喹啉衍生的N-碳的活性的2-3倍。异喹啉衍生的碳的活性也非常高。吲哚衍生的碳的高活性也引起了人们很大的兴趣。这是一个重要的引导,因为吲哚比喹喔啉前体更容易获得。

[0155] 还在由含氮沥青的不溶性部分制备的碳化沥青上进行了试验。所述碳化沥青的活性非常差。初始漏出是相当大的,伴随21%至54%的除去百分数,其可能与碳化沥青的玻璃质有关。尽管表面积未经测定,但是它们可能非常低,因为所述材料不像活性炭,反而却像焦炭。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1113

[0156] 已使用的术语和表述用作描述而非限制的术语，且在此类术语和表述的使用中不意欲排除所示和所述的特征或其部分的任何等价物，但是人们意识到在要求保护的本发明范围之内的各种修改是可能的。因此，应当理解尽管本发明已通过优选的实施方式和任选的特征具体公开，但是本领域技术人员可采用在此公开的概念的修改和改变，且此类修改和改变被认为是在由所附权利要求所定义的本发明的范围之内。

[0157] 另外的实施方式。

[0158] 本发明提供了以下示例性的实施方式，其编号不解释为指定重要性级别：

实施方式1提供了降低包含污染物的气体中污染物含量的方法，所述方法包括：获得或提供包含活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，在所述吸附剂颗粒的表层包含氮；使包含污染物的气体与活性炭吸附剂接触，以形成污染物-吸附剂组合物；并从包含污染物的气体中分离出至少一些污染物-吸附剂组合物，以产生分离的气体。

[0159] 实施方式2提供了实施方式1的方法，其中污染物包含汞，且包含污染物的气体是含汞气体。

[0160] 实施方式3提供了实施方式1-2中任一种的方法，其中在吸附剂颗粒的表层中的氮的浓度高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。

[0161] 实施方式4提供了实施方式2-3中任一种的方法，其中活性炭吸附剂结合至少约70wt%的存在于含汞气体中的汞。

[0162] 实施方式5提供了实施方式2-4中任一种的方法，其中含汞气体进一步包括硫(VI)的浓度，且含汞气体中硫(VI)的摩尔浓度为大于约3 ppm，且相对于相应活性炭吸附剂，所述活性炭吸附剂以更高的吸收速率形成汞-吸附剂组合物，所述相应活性炭吸附剂包含以下至少一种a)在相应颗粒表层中更少的氮或基本无氮，b)更少或基本无卤化物或卤素促进，其中包含活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂是卤化物或卤素促进的，和c)更少或基本无无机基体载体，其中包含活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂是无机基体负载的。

[0163] 实施方式6提供了实施方式1-5中任一种的方法，其中包含污染物的气体进一步包括一定浓度的硫(VI)，且包含污染物的气体中硫(VI)的浓度为约3 ppm - 2000 ppm。

[0164] 实施方式7提供了实施方式1-6中任一种的方法，其中氮基本上均匀分布在活性炭吸附剂颗粒的核中。

[0165] 实施方式8提供了实施方式1-7中任一种的方法，其中与在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在表层中的氮减少活性炭中的碳正离子通过SO_3^{2-}和HSO_3^{1-}中的任一种的中和。

[0166] 实施方式9提供了实施方式1-8中任一种的方法，其中与在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在表层中的氮至少部分阻止活性炭中的碳正离子受到SO_3^{2-}和HSO_3^{1-}中的至少一种的影响。

[0167] 实施方式10提供了实施方式1-9中任一种的方法，进一步包括：获得或提供未促进的碳吸附剂；获得或提供促进剂；并通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成活性炭吸附剂。

[0168] 实施方式11提供了实施方式10的方法，其中促进剂包括卤素或卤化物促进剂。

[0169] 实施方式12提供了实施方式10-11中任一种的方法，其中促进剂包括以下物质中的至少一种：卤素、第V主族卤化物、第VI主族卤化物、卤化氢、卤化铵、碱土金属卤化物、和

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1114

碱土金属卤化物。

[0170] 实施方式13提供了实施方式10-12中任一种的方法，其中促进剂包括以下物质中的至少一种：HI、IBr、ICl、NH_4Br、NaBr、$CaBr_2$、HBr、NaCl、$CaCl_2$和HCl。

[0171] 实施方式14提供了实施方式10-13中任一种的方法，其中促进剂是包括以下中的至少一种的形式：蒸汽形式、在溶剂中、作为液体、作为固体、和它们的组合。

[0172] 实施方式15提供了实施方式10-14中任一种的方法，其中促进发生于含水洗涤器中，其中洗涤器包含含促进剂的水性浆料。

[0173] 实施方式16提供了实施方式1-15中任一种的方法，其中使包含污染物的气体与活性炭吸附剂接触包括向包含污染物的气体中添加活性炭吸附剂。

[0174] 实施方式17提供了实施方式1-16中任一种的方法，其中活性炭吸附剂为至少以下中的一种：在固定床中、在活动床中、在洗涤器中、在过滤器中或悬浮在包含污染物的气体中。

[0175] 实施方式18提供了实施方式1-17中任一种的方法，其中活性炭吸附剂颗粒的核包含约0 wt% - 约99 wt%的氮。

[0176] 实施方式19提供了实施方式1-18中任一种的方法，其中活性炭吸附剂颗粒的核包含约1 wt% - 约 6 wt%的氮。

[0177] 实施方式20提供了实施方式1-19中任一种的方法，其中活性炭吸附剂颗粒的表层包含约0.001 wt% - 约99 wt%的氮。

[0178] 实施方式21提供了实施方式1-20中任一种的方法，其中活性炭吸附剂颗粒的表层包含约5 wt% - 约80 wt%的氮。

[0179] 实施方式22提供了实施方式1-21中任一种的方法，其中活性炭吸附剂的表层包含在颗粒表面的层，其具有颗粒半径的约0.001%至约99%的厚度。

[0180] 实施方式23提供了实施方式1-22中任一种的方法，其中活性炭吸附剂颗粒的表层包含在颗粒表面的层，其具有颗粒半径的约0.001%至约50%的厚度。

[0181] 实施方式24提供了实施方式1-23中任一种的方法，其中活性炭吸附剂颗粒具有约0.1 μm至约1000 μm的平均直径。

[0182] 实施方式25提供了实施方式 1-24中任一种的方法，其中吸附剂颗粒的表层是连续的表层。

[0183] 实施方式26提供了实施方式1-25中任一种的方法，其中获得或提供活性炭吸附剂包括：获得或提供含氮碳前体；并使用加热、微波和辐照中的至少一种方法处理碳前体，以提供活性炭吸附剂。

[0184] 实施方式27提供了实施方式26的方法，其中碳前体包括含碳的含碳物质和含氮的含氮物质。

[0185] 实施方式28提供了实施方式27的方法，其中含碳物质包括以下物质中的至少一种：黄糖、麦芽糖、焦糖、蔗糖、玉米糖浆、淀粉、糖蜜、葡聚糖、半乳聚糖、木聚糖和糖废品。

[0186] 实施方式29提供了实施方式27-28中任一种的方法，其中含氮物质包括含氮有机化合物或含氮无机化合物。

[0187] 实施方式30提供了实施方式27-29中任一种的方法，其中含氮物质包括氮杂环、含氮聚合物或共聚物、腈、氨基甲酸酯、氨基酸、硝基苯、羟胺、尿素、肼、氨基磺酸、或它们的组

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1115

合。

[0188] 实施方式31提供了实施方式26-30中任一种的方法，进一步包括：获得或提供基质材料；使碳前体和基质材料接触，以提供吸附剂原材料；及使用加热、微波和辐照中的至少一种方法处理吸附剂原材料，以提供活性炭吸附剂。

[0189] 实施方式32提供了实施方式31的方法，其中加热吸附剂原材料提供第二吸附剂原材料，进一步包括使第二吸附剂原材料与酸性物质或碱性物质反应，以提供活性炭吸附剂。

[0190] 实施方式33提供了实施方式31-32中任一种的方法，其中基质包括硅藻土、粘土、沸石或矿物中的至少一种。

[0191] 实施方式34提供了实施方式31-33中任一种的方法，其中加热吸附剂原材料包括加热至约100 °C -约1200 °C。

[0192] 实施方式35提供了实施方式31-34中任一种的方法，其中活性炭吸附剂包括碳纳米复合材料吸附剂。

[0193] 实施方式36提供了实施方式1-35中任一种的方法，其中活性炭吸附剂包含一个或更多个结合位点。

[0194] 实施方式37提供了实施方式36的方法，其中活性炭吸附剂中的至少一部分结合位点与至少一种污染物和污染物的氧化种类反应，以形成污染物-吸附剂组合物。

[0195] 实施方式38提供了实施方式1-37中任一种的方法，其中从包含污染物的气体中分离至少一些污染物-吸附剂组合物包括在微粒分离器中分离。

[0196] 实施方式39提供了实施方式38的方法，其中微粒分离器包括静电除尘器(ESP)、袋滤室、湿式洗涤器、过滤器、旋风分离器、织物分离器、或它们的任意组合。

[0197] 实施方式40提供了实施方式10-39中任一种的方法，其中促进剂前体转化成为卤素或卤化物促进剂，其随后与活性炭吸附剂反应以产生活性炭材料。

[0198] 实施方式41提供了实施方式40的方法，其中促进剂前体为在未促进的吸附剂上和与未促进的吸附剂一起添加中的至少一种。

[0199] 实施方式42提供了实施方式1-41中任一种的方法，进一步包括在接触期间或在接触之前的至少一种情况下，将碱性组分添加进入包含污染物的气体中。

[0200] 实施方式43提供了实施方式42的方法，其中碱性组分包括以下物质中的至少一种：碱元素、碱土元素或碱土元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐、和包括其的化合物或材料。

[0201] 实施方式44提供了实施方式1-43中任一种的方法，其中活性炭吸附剂包含稳定剂，所述稳定剂包括S、Se中的至少一种、或它们的混合物。

[0202] 实施方式45提供了实施方式 1-44中任一种的方法，其中活性炭吸附剂包含稳定剂，所述稳定剂包括H_2S、SO_2、H_2Se、SeO_2、CS_2、P_2S_5中的至少一种、或它们的混合物。

[0203] 实施方式46提供了实施方式1-45中任一种的方法，进一步包括使污染物-吸附剂组合物再生以产生再生的活性炭吸附剂。

[0204] 实施方式47提供了实施方式1-46中任一种的方法，其中活性炭吸附剂是再生的活性炭吸附剂。

[0205] 实施方式48提供了实施方式1-47中任一种的方法，其中接触和分离中的至少一者发生于含水洗涤器中。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1116

[0206] 实施方式49提供了实施方式48的方法，其中洗涤器包含含活性炭吸附剂的水性浆料。

[0207] 实施方式50提供了降低含汞气体的汞含量的方法，所述方法包括：获得或提供含氮碳前体；获得或提供基质材料；使碳前体和基质材料接触，以提供无机基体负载的吸附剂原材料；加热无机基体负载的吸附剂原材料，以提供未促进的吸附剂；通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂发生化学反应来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成包含活性炭吸附剂颗粒的促进的无机基体负载的活性炭吸附剂，在吸附剂颗粒的表层包含氮；使含汞气体与活性炭吸附剂接触，以形成汞-吸附剂组合物；并从含汞气体中分离出至少一些汞-吸附剂组合物，以产生分离的气体；其中含汞气体具有约3 - 2000 ppm摩尔浓度的硫(VI)，且第一量的活性炭吸附剂以第一汞吸附速率形成汞-吸附剂组合物，其中第一吸附速率高于第一量的相应活性炭吸附剂的汞吸收速率，所述相应活性炭吸附剂包含至少以下一种a)在相应颗粒表层中更少的氮或基本无氮，b)更少或基本无卤化物或卤素促进，和c)更少或基本无无机基体载体。

[0208] 实施方式51提供了制备活性炭吸附剂的方法，包括：获得或提供未促进的含氮碳吸附剂；通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，其中在吸附剂颗粒的表层中的氮的浓度高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。

[0209] 实施方式52提供了实施方式51的方法，进一步包括：获得或提供含氮碳前体；获得或提供基质材料；使碳前体和基质材料接触，以提供吸附剂原材料；和处理吸附剂原材料，以提供未促进的含氮碳吸附剂。

[0210] 实施方式53提供了实施方式52的方法，其中获得或提供含氮碳前体包括：获得或提供含碳的含碳物质和含氮的含氮物质；及使含碳物质和含氮物质接触并加热，以提供含氮碳前体。

[0211] 实施方式54提供了制备活性炭吸附剂的方法，包括：使含碳物质和含氮物质接触，以提供未促进的含氮碳吸附剂；通过使未促进的吸附剂的一部分与促进剂接触来促进至少一部分未促进的吸附剂，以形成包含含氮活性炭吸附剂颗粒的活性炭吸附剂，其中在吸附剂颗粒中的氮的浓度高于在含碳物质中的氮的浓度。

[0212] 实施方式55提供了通过实施方式51-54中任一种的方法制备的活性炭吸附剂。

[0213] 实施方式56提供了活性炭吸附剂，包含：卤素或卤化物促进的活性炭，所述活性炭包含活性炭吸附剂颗粒，在吸附剂颗粒的表层含有氮。

[0214] 实施方式57提供了实施方式56的活性炭吸附剂，其中在吸附剂颗粒的表层中的氮的浓度高于在吸附剂颗粒的核中的氮的浓度。

[0215] 实施方式58提供了实施方式56-57中任一种的活性炭吸附剂，其中活性炭吸附剂颗粒具有约0.1 μm至约1000 μm的平均直径。

[0216] 实施方式59提供了实施方式 56-58中任一种的活性炭吸附剂，其中活性炭为以下情况中的至少一种：卤素促进、第V主族卤化物促进、第VI主族卤化物促进、卤化氢促进、卤化铵促进、碱土金属卤化物促进、和碱土金属卤化物促进。

[0217] 实施方式60提供了实施方式56-59中任一种的活性炭吸附剂，其中活性炭吸附剂是无机基体负载的，所述无机基质载体包括硅藻土、粘土、沸石或矿物中的至少一种。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1117

[0218] 实施方式61提供了实施方式56-60中任一种的活性炭吸附剂，其中氮基本上均匀分布在活性炭吸附剂颗粒的核中。

[0219] 实施方式62提供了实施方式56-61中任一种的活性炭吸附剂，其中与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在颗粒的表层中的氮至少部分减少活性炭吸附剂中的碳正离子通过HSO_3^{1-}或SO_3^{2-}的中和。

[0220] 实施方式63提供了实施方式56-62中任一种的活性炭吸附剂，其中与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，在颗粒表层中的氮至少部分阻止活性炭中的碳正离子与HSO_3^{1-}或SO_3^{2-}形成离子键。

[0221] 实施方式64提供了实施方式56-63中任一种的活性炭吸附剂，其中第一量的活性炭吸附剂以第一汞吸附速率在含汞气体组合物中形成汞-吸附剂组合物，其中在该气体组合物中硫(VI)的摩尔浓度约为3 - 2000 ppm，且其中第一吸附速率高于第一量的相应活性炭吸附剂的汞吸收速率，所述相应活性炭吸附剂包含以下至少一种 a)在相应颗粒表层中更少的氮或基本无氮，b)更少或基本无卤化物或卤素促进，和c)更少或基本无无机基体载体，其中所述活性炭吸附剂是无机基体负载的。

[0222] 实施方式65提供了实施方式56-64中任一种的活性炭吸附剂，其中氮从含氮有机化合物或含氮无机化合物获得。

[0223] 实施方式66提供了实施方式56-65中任一种的活性炭吸附剂，其中氮从以下物质获得：吲哚、喹喔啉、咔唑、异喹啉、硝基苯、尿素、氨基磺酸、聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮-马来酸共聚物、聚氮丙啶、丙氨酸、哌嗪、喹诺酮、喹喔啉、二氮杂二环辛烷、氨基酸、铵盐、或它们的组合。

[0224] 实施方式67提供了用于从含汞气体中除去汞的活性炭吸附剂，所述吸附剂包含：卤素或卤化物促进的含有活性炭颗粒的活性炭，所述颗粒在表层中含有氮，在表层中的氮浓度足够以达到以下目的中的至少之一：a)与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，减少活性炭吸附剂中的碳正离子通过HSO_3^{1-}或SO_3^{2-}的中和，和b)与在基本相似的条件下，在相应颗粒表层中包含更少的氮或基本不含氮的相应活性炭吸附剂相比较，至少部分阻止活性炭中的碳正离子与HSO_3^{1-}或SO_3^{2-}形成离子键。

[0225] 实施方式68提供了实施方式1-67的任一种或任意组合的装置或方法，其任选地被配置以使得所述的所有元素或选项都能够供使用或供从中选择。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1118

Espacenet

Bibliographic data: DE10233173 (A1) — 2004-02-12

Process for removing mercury from flue gases

Inventor(s): VOSTEEN BERNHARD [DE]; BEYER JOACHIM [DE]; BONKHOFER THEODOR-GERHARD [DE]; FLETH OLAF [DE]; WIELAND ANDREA [AT]; POHONTSCH ANDREAS [DE]; KANEFKE RICO [DE]; STANDAU EWA [DE]; MUELLER CLAUS [DE]; NOLTE MICHAEL [DE]; KOESER HEINZ [DE] ± (VOSTEEN, BERNHARD, ; BEYER, JOACHIM, ; BONKHOFER, THEODOR-GERHARD, ; FLETH, OLAF, ; WIELAND, ANDREA, ; POHONTSCH, ANDREAS, ; KANEFKE, RICO, ; STANDAU, EWA, ; MUELLER, CLAUS, ; NOLTE, MICHAEL, ; KOESER, HEINZ)

Applicant(s): BAYER AG [DE] ± (BAYER AG, ; BAYER INDUSTRY SERVICES GMBH & CO. OHG)

Classification: - **international:** ***B01D53/34; B01D53/64; B01D53/86; B01J27/06;*** (IPC1-7): B01D53/64; B01D53/75
- **cooperative:** **B01D53/64**

Application number: DE2002133173 20020722

Priority number(s): DE2002133173 20020722

Also published as: DE10233173 (B4) EP1386655 (A1) EP1386655 (B1) ZA200305568 (A) US2004013589 (A1) more

Abstract not available for DE10233173 (A1)
Abstract of corresponding document: EP1386655 (A1)

Mercury is removed from flue gases of high-temperature plants by feeding bromine and/or a bromine compound to a multi-stage furnace and/or to the flue gas, and subjecting the flue gas to a multi-stage clean-up. The combustion takes place in the presence of a sulfur compound, particularly sulfur dioxide, with or without the addition of sulfur and/or a sulfur compound and/or a mixture of various sulfur compounds. The removal of mercury from flue gases of high-temperature plants, comprises feeding bromine and/or a bromine compound and/or a mixture of various bromine compounds to a multi-stage furnace and/or to the flue gas in a plant section downstream of the furnace, the temperature during the contact of the bromine compound with the flue gas being at least 500degreesC, preferably at least 800degreesC.; The combustion takes

place in the presence of a sulfur compound, particularly sulfur dioxide, with or without the addition of sulfur and/or a sulfur compound and/or a mixture of various sulfur compounds. The flue gas is subjected to a multi-stage clean-up comprising a wet scrubber and/or a dry clean-up.

(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 33 173 A1 2004.02.12

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 33 173.1
(22) Anmeldetag: 22.07.2002
(43) Offenlegungstag: 12.02.2004

(51) Int Cl.[7]: B01D 53/64
B01D 53/75

(71) Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

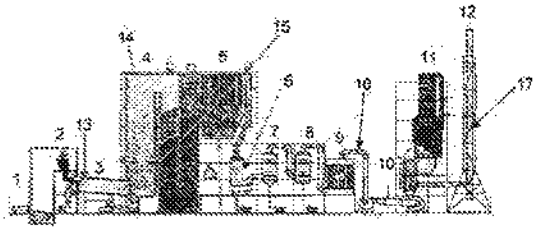
(72) Erfinder:
Vosteen, Bernhard, Prof. Dr.-Ing., 51061 Köln, DE; Beyer, Joachim, Dipl.-Ing., 51515 Kürten, DE; Bonkhofer, Theodor-Gerhard, Dipl.-Phys., 45149 Essen, DE; Fleth, Olaf, Dipl.-Ing., 41515 Grevenbroich, DE; Wieland, Andrea, Dipl.-Ing., Maria Rojach, AT; Pohontsch, Andreas, Dipl.-Ing., 02826 Görlitz, DE; Kanefke, Rico, Dipl.-Ing., 06217 Merseburg, DE; Standau, Ewa, Dipl.-Ing., 06217 Merseburg, DE; Müller, Claus, Dipl.-Ing., 51515 Kürten, DE; Nolte, Michael, 38642 Goslar, DE; Köser, Heinz, Prof. Dr.-Ing.habil., 55218 Ingelheim, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, bei dem der, gegebenenfalls mehrstufigen, Feuerung und/oder dem Rauchgas in einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil eine bromhaltige Verbindung zugeführt wird, wobei die Temperatur beim Kontakt der bromhaltigen Verbindung mit dem Rauchgas mindestens 500°C, vorzugsweise mindestens 800°C, beträgt. Die Verbrennung erfolgt in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung, insbesondere Schwefeldioxid. Im Anschluss an die Feuerung wird das Rauchgas einer, gegebenenfalls mehrstufigen, Reinigung zur Abtrennung von Quecksilber aus dem Rauchgas unterzogen, welche eine Nasswäsche und/oder eine Trockenreinigung umfasst.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen.

Stand der Technik

[0002] Aufgrund der hohen Toxizität von Quecksilber, insbesondere von organisch gebundenem Quecksilber, das direkt oder indirekt über die Nahrungskette auch vom Menschen aufgenommen wird, existieren strenge Grenzwerte für die gesetzlich zulässige Emission von Quecksilber z.B. aus Verbrennungsanlagen und Kraftwerken. Trotz der heute bereits niedrigen Quecksilber-Reingaskonzentrationen – der derzeit in Deutschland zulässige Halbstundenmittelwert für Quecksilberemissionen aus Abfallverbrennungsanlagen beträgt 30 $\mu g/m^3$ i. N. tr. (i. N. tr.: im Normalzustand trocken) – werden aufgrund großer Volumenströme, beispielsweise aus Großkraftwerken, beachtliche Quecksilberfrachten erzielt, so dass eine weitere Minderung der derzeit zulässigen Grenzwerte angestrebt wird.

[0003] Diverse Verfahren zur Minderung von Quecksilberemissionen aus Kraftwerken, Abfallverbrennungsanlagen oder dgl. sind aus der Literatur bekannt. Welches der Verfahren für eine bestimmte Anwendung zweckmäßig ist, hängt stark von der eingebrachten Fracht und vom Chlorgehalt des Feuerungsgutes ab. Bei hohem Chlorgehalt ist der Anteil an ionischem Quecksilber im Rauchgas hoch. Ionisches Quecksilber lässt sich gut in Wäschern abscheiden. Das quasi-wasserunlösliche metallische Quecksilber kann beispielsweise durch den Zusatz von Oxidationsmitteln, wie Peroxide, Ozon oder Natriumchlorit, im Kesselrohgas vor der Rauchgasreinigung oder im entstaubten Kesselrohgas in ionisches Quecksilber überführt und anschließend in Wäschern abgeschieden werden. Weitere Verfahren zur Abscheidung des Quecksilbers sind: der Zusatz von Reaktionsmitteln, wie Natriumtetrasulfit, zur Bindung des Quecksilbers mittels Schwefel im Kesselrohgas vor Rauchgasreinigung oder im teilgereinigten Reingas; die verbesserte Auswaschung von ionischem Quecksilber durch pH- bzw. pCl-Absenkung in der sauren Wäsche oder durch Beaufschlagung mit 1,3,5-Triazin-2,4,6-trithiol (Trimercapto-S-triazin, TMT) in der schwach sauren oder schwach alkalischen Wäsche; die sorptive Abscheidung von ionischem und metallischem Quecksilber unter Zusatz von pulvrigen Sorbentien oder zerstäubten Suspensionen.

[0004] Bisherige Techniken zur Minderung sind nicht ausreichend effektiv und sind aufgrund ihrer z.T. hohen Zusatzinvestitionen und dem zusätzlichen Betriebsmittelverbrauch relativ teuer.

Aufgabenstellung

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber, insbesondere zur weitgehend vollständigen Abscheidung von Quecksilber (Hg), aus Rauchgasen von Hochtemperaturprozessen bereitzustellen. Das Verfahren soll breitestmögliche Anwendung finden, wie im Falle von im Wesentlichen konstanten niedrigen Hg-Konzentrationen, z.B. in Kohlekraftwerken, aber auch im Falle von relativ hohen Hg-Konzentrationen, z.B. in der Klärschlammverbrennung, oder sehr hohen Hg-Konzentrationen z.B. in der Hausmüll- oder Sondermüllverbrennung. Des Weiteren sollte das Verfahren keiner umfangreichen Nachrüstung der Hochtemperaturanlagen bedürfen sowie möglichst geringer zusätzlicher Betriebsmittel, so dass das Verfahren kostengünstig implementiert und betrieben werden kann.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, welches darin besteht, dass der, gegebenenfalls mehrstufigen, Feuerung und/oder dem Rauchgas in einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil Brom und/oder eine bromhaltige Verbindung und/oder eine Mischung verschiedener bromhaltiger Verbindungen zugeführt wird, wobei die Temperatur beim Kontakt der bromhaltigen Verbindung mit dem Rauchgas mindestens 500°C, vorzugsweise mindestens 800°C, beträgt, die Verbrennung in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung, insbesondere Schwefeldioxid, gegebenenfalls unter Zusatz von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener schwefelhaltiger Verbindungen erfolgt und anschließend das Rauchgas einer, gegebenenfalls mehrstufigen, Reinigung zur Abtrennung von Quecksilber aus dem Rauchgas unterzogen wird, welche eine Nasswäsche und/oder eine Trockenreinigung umfasst.

[0007] Die Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen in einer der Verbrennung oder einem ähnlichen Hochtemperaturprozess nachgeschalteten Rauchgasreinigung hängt entscheidend davon ab, in welcher Speziesform das Quecksilber vor Eintritt in die Rauchgasreinigung vorliegt. Ein möglichst hoher Anteil an ionischem Quecksilber ist von Vorteil, da das ionische Quecksilber gut wasserlöslich, also auswaschbar, sowie an diversen Adsorbentien gut adsorbierbar ist. Der Zusatz von Brom bzw. bromhaltigen Verbindungen zur Feuerung bewirkt unter den gegebenen Bedingungen eines Hochtemperaturprozesses oder dgl. in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung, insbesondere in Gegenwart von Schwefeldioxid, eine weitgehende, im Wesent-

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1122

lichen vollständige, Oxidation des Quecksilbers und erlaubt daher eine starke Abscheidung des Quecksilbers aus Rauchgasen.

[0008] Unter Hochtemperaturanlagen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere Abfallverbrennungsanlagen, beispielsweise Hausmüll-, Sondermüll- und Klärschlammverbrennungsanlagen, sowie Kraftwerke, beispielsweise Steinkohle- oder Braunkohlekraftwerke, aber auch sonstige Anlagen für Prozesse hoher Temperatur, wie z.B. das Zementbrennen, sowie Abfall mitverbrennende Hochtemperaturanlagen oder kombinierte (mehrstufige) Hochtemperaturanlagen, wie z.B. Kraftwerke oder Zementdrehrohröfen mit vorgeschalteter Abfallpyrolyse oder Abfallvergasung, verstanden. Die Dimension der Hochtemperaturanlage spielt für das erfindungsgemäße Verfahren keine Rolle. Vorteilhaft an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist gerade, dass es auf unterschiedliche Typen von Hochtemperaturanlagen und auf Hochtemperaturanlagen von unterschiedlicher Größenordnung anwendbar ist. Dies schließt Anlagen mit einem Rauchgasvolumenstrom von nur $15 \cdot 10^3$ m³ i. N. tr./h, beispielsweise zur Klärschlammverbrennung, oder von $50 \cdot 10^3$ m³ i. N. tr./h, z.B. in Sondermüllverbrennungsanlagen, oder von $150 \cdot 10^3$ m³ i. N. tr./h, z.B. in der Hausmüllverbrennung, ebenso ein wie Großkraftwerke mit z.B. $2\text{-}3 \cdot 10^6$ i. N. tr./h.

[0009] Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es unerheblich, in welcher Form das zugeführte Brom vorliegt. Es ist möglich, freies oder organisch gebundenes oder anorganisch gebundenes Brom einzusetzen. Das Brom oder die bromhaltigen Verbindungen können einzeln oder im Gemisch zugeführt werden. Besonders bevorzugt wird eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff oder ein Alkalibromid, insbesondere Natriumbromid, oder eine wässrige Lösung des Alkalibromids verwendet. Durch diese Ausführungsform ist das Verfahren wirtschaftlich besonders interessant, da die Kosten für zusätzliche Betriebsmittel niedrig gehalten werden können. Weiterhin bevorzugt ist eine Ausführungsform, in der die bromhaltige Verbindung bzw. das Gemisch verschiedener bromhaltiger Verbindungen aus bromreichen Abfallstoffen, wie z.B. niedrig- oder hochhalogenierte Flüssigabfälle, bestehen, welche Teil des Verbrennungsguts sind oder dem Verbrennungsgut, beispielsweise Sondermüll, beigemengt werden.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren findet in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung statt. Die Zugabe einer bromhaltigen Verbindung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren führt zu einer Gasphasenreaktion zwischen Quecksilber und Brom in Gegenwart von Schwefeldioxid. Da bei den im Sinne dieser Erfindung üblichen Verbrennungs- und sonstigen Hochtemperaturprozessen in der Regel Schwefeldioxid entsteht, ist für das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel ein ausreichendes Angebot einer schwefelhaltigen Verbindung vorhanden. Ein ausreichendes Angebot im Sinne dieser Erfindung liegt vor, wenn unter Zugabe einer bromhaltigen Verbindung zu der Feuerung der Gehalt an Schwefeldioxid im Rauchgas vor der Rauchgasreinigung deutlich größer als Null ist. Wird bei einem Verbrennungsprozess jedoch kein oder nicht ausreichend Schwefeldioxid gebildet, muss dem Prozess eine schwefelhaltige Verbindung zugeführt werden. Dies kann in Form von freiem oder gebundenem Schwefel, beispielsweise Schwefelgranulat, Abfallschwefelsäure oder andere schwefelreiche Abfallstoffe, erfolgen. Darüber hinaus kann insbesondere auch zur Minderung eines zu hohen Gehalts an freien Halogenen im Rauchgas eine schwefelhaltige Verbindung zugesetzt werden, wenn z.B. mehr bromhaltige Verbindung zugeführt worden ist, als zur Oxidation des vorliegenden Quecksilbers notwendig ist. Die Zudosierung einer schwefelhaltigen Verbindung kann z.B. nach dem in der bisher unveröffentlichten Patentanmeldung DE 10131464 beschriebenen Verfahren zur korrosions- und emissionsarmen Mitverbrennung hochhalogenierter Abfälle in Abfallverbrennungsanlagen erfolgen. Nach diesem Verfahren wird in den primären und/oder sekundären Feuerraum Schwefel oder ein entsprechender Schwefelträger geregelt zudosiert. Die Regelung der Schwefelmenge erfolgt im Wesentlichen proportional zur mit den Abfällen eingetragenen aktuellen Halogengesamtfracht im Kesselrauchgas. Der zudosierte Schwefel verbrennt im Feuerraum zu Schwefeldioxid, was kesselintern zu einer weitgehenden Unterdrückung zwischenzeitlich gebildeter freier Halogene im Kesselrauchgas sowie nachfolgend zur stabilen Halogeneinbindung in der alkalischen Wäsche führt. Die Zudosierung von Schwefel wird so geregelt, dass der Soll-Schwefeldioxidgehalt im Rauchgas am Kesseleingang oder der Soll-Schwefeldioxidrestgehalt am Kesselende, d.h. im Kesselrohgas vor einer beispielsweise nassen Rauchgasreinigung, im stationären Betriebszustand über einen einfachen primären Regelkreis eingehalten werden.

[0011] Wird speziell Natriumbromid der Feuerung zugesetzt, so ist ein Mehrverbrauch an Schwefeldioxid zu beobachten, welcher auf die Sulfatierung des Natriumbromids im Hochtemperaturbereich zurückzuführen ist.

[0012] Andererseits stellt ein relativ hoher Gehalt einer schwefelhaltigen Verbindung, insbesondere an Schwefeldioxid, im Rauchgas keinen Nachteil für das erfindungsgemäße Verfahren dar. Ein hoher Gehalt an Schwefeldioxid kann beispielsweise bei der Verbrennung von Steinkohlen auftreten, welche üblicherweise zwischen 0,5 und 1 Gew.-% Schwefel enthalten, oder bei einer geregelten Zudosierung einer schwefelhaltigen Verbindung, welche zur Unterdrückung zwischenzeitlich gebildeter freier Halogene (s.o.) zugesetzt wird. Unter den gegebenen Bedingungen eines Hochtemperaturprozesses findet auch in Gegenwart von überschüssigem Schwefeldioxid die Oxidation des Quecksilbers statt, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch den Zusatz einer oder mehrerer bromhaltiger Verbindungen erzielt wird. Darin liegt ein besonderer Vorteil des vorliegenden Verfahrens, denn die Oxidation des Quecksilbers durch den Zusatz von bromhaltigen Verbindun-

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1123

gen zeigt sich – anders als durch den Zusatz von chlorhaltigen Verbindungen – weitgehend unempfindlich gegenüber einem Überschuss an Schwefeldioxid.

[0013] Die Zugabe einer bromhaltigen Verbindung sowie gegebenenfalls einer schwefelhaltigen Verbindung erfolgt erfindungsgemäß zur Feuerung und/oder zum Rauchgas in einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil, wobei die Temperatur beim Kontakt der bromhaltigen Verbindung mit dem Rauchgas mindestens 500°C, vorzugsweise mindestens 800°C, beträgt. Die bromhaltige Verbindung, z.B. Natriumbromid, kann entweder in fester, z.B. als Salz, oder flüssiger Form, z.B. als wässrige Lösung, dem zu verfeuernden Abfallgemisch, der Kohle oder dgl. vor der Feuerung beigemengt werden. Die Zugabe kann auch in einen der Feuerung vorgeschalteten Anlagenteil erfolgen, beispielsweise einer Pyrolysetrommel, welche z.B. dem thermischen Aufschluss mitverbrannter Abfallstoffe dient, oder einer Kohlemühle. Die Verbindung kann ebenso während des Verbrennungsprozesses zugeführt werden. Umfasst die Feuerung mehrere Stufen, z.B. eine primäre und eine sekundäre Feuerung, kann die bromhaltige Verbindung in eine oder beide Brennkammern, beispielsweise in den Drehrohrofen und/oder die Nachbrennkammer, ebenfalls in fester oder flüssiger Form eingeführt werden. Vorzugsweise wird eine wässrige Lösung der Verbindung in einer der Brennkammern eingedüst. Ferner kann die Zugabe auch nach der Verbrennung, z.B. in einem nachgeschalteten Abhitzekessel, erfolgen, sofern die Temperatur des Rauchgases ausreichend hoch ist, d.h. mindestens 500°C, insbesondere mindestens 800°C, beträgt. In anderen Hochtemperaturprozessen, wie z.B. dem Zementbrennen, wird beispielsweise der heiße Ofenkopf des Zementdrehrohrofens und/oder die befeuerte Entsäuerungsstufe des nachgeschalteten Zementrohmehlvorwärmers mit der bromhaltigen Verbindung bestückt.

[0014] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es auch möglich, die bromhaltige Verbindung, beispielsweise eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff oder von Natriumbromid, fein dispergiert der Verbrennungsluft und/oder gegebenenfalls einem rückgeführten Teilstrom, insbesondere rückgeführtem Rauchgas, rückgeführter Asche und rückgeführten Flugstäuben, zuzuführen.

[0015] Um eine möglichst vollständige, insbesondere 100%ige, Oxidation des Quecksilbers durch die Zugabe einer bromhaltigen Verbindung zu erzielen, wird die bromhaltige Verbindung bevorzugt in einem Massenverhältnis von Brom zu Quecksilber im Bereich von 10^2 bis 10^4 zugegeben. Wird die bromhaltige Verbindung in großem Überschuss zugefügt, wirkt sich dies nicht nachteilig auf das erfindungsgemäße Verfahren aus. Ein zu großer Überschuss muss jedoch vermieden werden, nicht zuletzt aus Kostengründen. Gegebenenfalls müssen zwischenzeitlich gebildete freie Halogene, wie z.B. freies Brom, durch die Zugabe einer schwefelhaltigen Verbindung unterdrückt bzw. stabil eingebunden werden (s.o.), da auch Bromemissionen in der Regel gesetzlich festgelegten Grenzwerten unterliegen.

[0016] Die Oxidation von Quecksilber kann prinzipiell auch durch chlorhaltige oder jodhaltige Verbindungen erfolgen. Es zeigt sich jedoch, dass bromhaltige Verbindungen Quecksilber unter den gegebenen Bedingungen von Hochtemperaturprozessen, wie der Temperatur, und insbesondere auch bei einem hohen Gehalt an Schwefeldioxid (s.o.) wirksamer oxidieren als chlorhaltige Verbindungen. Jodhaltige Verbindungen oxidieren im Vergleich zu bromhaltigen Verbindungen Quecksilber wirksamer. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren allerdings bromhaltige Verbindungen bevorzugt eingesetzt. Gegebenenfalls in den Abfallstoffen, z.B. in Sondermüll, vorliegende chlor- oder jodhaltige Verbindungen tragen demnach zur Oxidation des Quecksilbers bei. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das erfindungsgemäße Verfahren zusätzlich zu den bromhaltigen Verbindungen in Gegenwart von Chlor und/oder Jod und/oder einer chlorhaltigen Verbindung und/oder einer jodhaltigen Verbindung und/oder einem Gemisch solcher Verbindungen. Die chlorhaltige und/oder jodhaltige Verbindung kann beispielsweise in Form von chlor- oder jodreichen Abfallstoffen in Ergänzung zu oder unter teilweisem Ersatz der zugesetzten bromhaltigen Verbindung zugeführt werden.

[0017] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren folgt nach der Verbrennung oder einem ähnlichen Hochtemperaturprozess unter Zusatz einer bromhaltigen Verbindung eine Reinigung des Rauchgases, wodurch das oxidierte Quecksilber möglichst weitgehend aus dem Rauchgas abgeschieden wird. Verschiedene Rauchgasreinigungsverfahren zur Abscheidung von u.a. ionischem Quecksilber sind aus dem Stand der Technik bekannt. Sie basieren entweder auf einer Nasswäsche oder einer Trockenreinigung oder einer Kombination beider und kann ggf. mehrstufig sein. Die Nasswäsche umfasst z.B. eine saure Wäsche, welche beispielsweise in einer mit Kreislaufwaschwasser bedüsten Quenche, einem Druckdüsen- oder Rotationszerstäuberwäscher oder einem Füllkörperwäscher erfolgt. Eine Wäsche kann aber ggf. auch nur schwachsauer oder alkalisch ausgeführt sein, beispielsweise im Fall niedriger Chlorwasserstofffrachten, aber hoher Schwefeldioxidfrachten.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Rauchgasreinigung eine mehrstufige nasse Rauchgaswäsche mit mindestens einer stark sauren (pH kleiner 1) und/oder mindestens einer schwach sauren (pH 3–4) und/oder mindestens einer alkalischen Waschstufe.

[0019] Die Rauchgasreinigung kann auch eine auf der Adsorption von ionischen Quecksilberverbindungen basierende Trockenreinigung umfassen. Eine solche Reinigung kann beispielsweise durch quasitrockene Entschwefelung in einem Sprühtrockner durchgeführt werden, welcher mit einer Kalkmilch-Kohle-Suspension beaufschlagt ist, oder mit Hilfe von Festbettadsorbern, z.B. auf Basis von körniger Aktivkohle oder von Herdofen-

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1124

koks oder von Mischungen derartiger Adsorbentien mit gekörntem Kalk, oder mit Hilfe von Flugstromadsorbern, z.B. elektrostatischen Gasreinigungsfiltern (EGR-Filter), oder mit Hilfe von Gewebefiltern, welche mit einem eingeblasenen feinpulvrigen Kalkhydrat-Aktivkohle- oder Kalkhydrat-Herdofenkoks-Gemisch beaufschlagt sind. Auch Zeolithe eignen sich zur Abscheidung von quecksilberhaltigen Verbindungen. Im Bezug auf die trockene Rauchgasreinigung zeigt sich ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Anwendung des Verfahrens ist insbesondere auch für jene Hochtemperaturanlagen interessant, welche über keine nasse Rauchgasreinigung, sondern ausschließlich über eine trockene Reinigung mit einer Quecksilbersorptionsstufe verfügen. Quecksilberbromid $HgBr_2$ adsorbiert stärker an Trockensorbentien als Quecksilberchlorid $HgCl_2$. Beispielsweise verstärkt sich die Adsorption von Quecksilber am Flugstaub von EGR-Filtern.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Rauchgasreinigung daher mindestens eine trockene oder quasitrockene, auf Adsorption basierende Reinigungsstufe, insbesondere unter Verwendung von elektrostatischen oder filternden Staubabscheidern.

[0021] Des weiteren werden die mit Quecksilber beladenen Flugstäube aus gegebenenfalls vorhandenen Staubabscheidern zwecks Quecksilberentfrachtung vorzugsweise thermisch nachbehandelt, insbesondere in einer auf Temperaturen von mindestens 200°C beheizten Drehtrommel.

[0022] Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren der Quecksilbergehalt des Rauchgases, insbesondere der Gehalt an metallischem Quecksilber, nach der Rauchgasreinigung kontinuierlich gemessen und anhand des gemessenen Quecksilbergehalts die Menge an zugeführtem Brom und/oder bromhaltigen Verbindungen und/oder der Mischung bromhaltiger Verbindungen sowie gegebenenfalls Schwefel und/oder schwefelhaltigen Substanzen und/oder der Mischung schwefelhaltiger Substanzen geregelt. Ein relativ hoher Gehalt an metallischem Quecksilber im Rauchgas ist ein Indikator dafür, dass die Oxidation des Quecksilbers unvollständig verläuft und damit das Quecksilber in der Rauchgasreinigung unvollständig abgetrennt wird. Um Quecksilber möglichst vollständig zu oxidieren, muss in einem solchen Fall mehr bromhaltige Verbindung zugeführt werden. Zusätzlich kann der Gehalt an ionischem Quecksilber nach der Rauchgasreinigung gemessen werden und daraus der Abscheidegrad des ionischen Quecksilbers in der Rauchgasreinigung bestimmt werden. Der Gehalt an metallischem Quecksilber und ggf. an Quecksilber insgesamt im Kesselrohgas kann nach entsprechender Gasaufbereitung beispielsweise mit Hilfe eines Differenz-Absorptionsphotometers gemessen werden. Die kontinuierliche Messung von metallischem Quecksilber und ggf. auch von Quecksilber insgesamt im Reingas nach der nassen und/oder trockenen Rauchgasreinigung erfolgt vorzugsweise vor einer gegebenenfalls vorhandenen, nachgeschalteten SCR-Entstickungsanlage (SCR: selective catalytic reduction), da der metalloxidreiche Festbettkatalysator erhebliche Mengen an metallischem Quecksilber adsorbiert.

[0023] Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Beispiele unter Bezugnahme auf die anliegenden Figuren näher erläutert. Es zeigen:

[0024] **Fig. 1** ein Schema einer Sondermüllverbrennungsanlage

[0025] **Fig. 2** ein Diagramm, welches den Gehalt von metallischem Quecksilber (Hg_{met}) im gewaschenen Kesselrauchgas, d.h. im Reingas, nach der Nasswäsche in µg/m³ i. N. tr. (Kurve 21, linke Ordinate) sowie den Gesamtgehalt von Brom (Br_{ges}) im Kesselrauchgas in mg/m³ i. N. tr. (Kurve 22, rechte Ordinate) in Abhängigkeit von der Zeit darstellt,

[0026] **Fig. 3** ein Diagramm, welches den Gesamtgehalt von Quecksilber (Hg_{ges}) im Kesselrauchgas, d.h. zugleich im Kesselrohgas, vor der Nasswäsche in µg/m³ i. N. tr. (Kurve 31, linke Ordinate) sowie den Gehalt von metallischem Quecksilber (Hg_{met}) im Reingas nach der Nasswäsche in µg/m3 i. N. tr. (Kurve 32, rechte Ordinate) in Abhängigkeit von der Zeit darstellt,

[0027] **Fig. 4** ein Diagramm, welches den Gesamtgehalt von Brom (Br_{ges}) im Kesselrauchgas, d.h. zugleich im Kesselrohgas, vor der Nasswäsche in mg/m³ i. N. tr. (Kurve 41, linke Ordinate) sowie den Gehalt von metallischem Quecksilber (Hg_{met}) im Reingas nach der Nasswäsche in µg/m³ i. N. tr. (Kurve 42, rechte Ordinate) als Funktion der Zeit darstellt,

[0028] **Fig. 5** ein Diagramm, welches das Massenverhältnis von Brom zu Quecksilber im Kesselrauchgas (Kurve 51, linke Ordinate) sowie den erzielten Gesamtabscheidegrad von Quecksilber in der mehrstufigen Nasswäsche in (Kurve 52, rechte Ordinate) als Funktion der Zeit darstellt,

[0029] **Fig. 6** ein Diagramm, welches das Gewichtsverhältnis von metallischem Quecksilber zur Summe aus metallischem und ionischem Quecksilber (Hg_{met}/Hg_{ges}), d.h. den Hg_{met}-Speziesanteil im Kesselrohgas, in Gew.-% als Funktion des Gesamtgehaltes an Chlor (Kurve 61) bzw. an Brom (Kurve 62) im Kesselrohgas in mg/m³ i. N. tr. darstellt,

[0030] **Fig. 7** ein Diagramm, welches den Gesamtgehalt an Quecksilber (Hg_{ges}) im entstaubten Rohgas nach der elektrostatischen Gasreinigung (Kurve 71, linke Ordinate) bzw. den Gehalt an metallischem Quecksilber (Hg_{met}) nach der elektrostatischen Gasreinigung (Kurve 72, linke Ordinate) sowie die durch Quecksilberzudosierung herbeigeführte Anhebung des Gesamtgehalts an Quecksilber (Hg_{ges}) im Kesselrauchgas (Kurve 73, rechte Ordinate) als Funktion der Zeit darstellt,

[0031] **Fig. 8** ein Diagramm, welches das Gewichtsverhältnis von metallischem Quecksilber (Hg_{met}) zu der Summe aus metallischem und ionischem Quecksilber (Hg_{ges}), d.h. den Hg_{met}-Speziesanteil (Hg_{met}/Hg_{ges}), im

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1125

entstaubten Kesselrohgas nach der elektrostatischen Gasreinigung in Gew.-% (Kurve 82) sowie den Gesamtgehalt an Brom (Br_{ges}) im Kesselrauchgas in mg/m³ i. N. tr. (Kurve 81) als Funktion der Zeit darstellt.

[0032] Fig. 9 ein Schema eines Industriekraftwerks mit zwei Schmelzkammerkesseln.

Beispiele

[0033] Die Beispiele 1–4 wurden in einer dem Schema in Fig. 1 entsprechenden Sondermüllverbrennungsanlage der Bayer AG in Leverkusen durchgeführt. Der Drehrohrofen 3 als primärer Feuerraum wird mit Feststoffabfällen aus dem Bunker 1 über einen Krangreifer 2, mit Flüssigabfällen aus einem Flüssigabfalltank sowie mit Abfallgebinden über eine Gebindeaufgabe befeuert. Auch die Nachbrennkammer 4 als sekundärer Feuerraum wird mit Flüssigabfällen befeuert. Das Rauchgas wird über den Abhitzekessel 5 abgekühlt und anschließend, als sogenanntes Kesselrohgas, der nassen Rauchgasreinigung (mehrstufige Wasche) zugeführt, welche eine Quenche 6, einen sauren Rotationszerstäuberwascher 7, einen alkalischen Rotationszerstäuberwäscher 8 und eine elektrostatische Gasreinigung mit Wasserdampf-Teilkondensation 9 (KEGR) umfasst. Über Saugzüge 10 gelangt das gewaschene Rauchgas, als sogenanntes Reingas, in die nachgeschaltete katalytische Entstickungsanlage 11 (selektive katalytische Entstickung des Reingases mittels Ammoniak) und wird von dort über den Kamin 12 emittiert. Der Gehalt an metallischem Quecksilber (Hg_{met}) sowie gegebenenfalls der Gesamtgehalt an Quecksilber (Hg_{ges}) im gewaschenen Reingas nach KEGR wurde – nach entsprechender Aufbereitung – an der Messstelle 16 mit Hilfe eines Differenz-Absorptionsphotometers kontinuierlich bestimmt. Der Gehalt an Quecksilber insgesamt (Hgges) im emittierten Reingas wurde an der Messstelle 17, d.h. in einer Kaminhöhe von 22 m, quasikontinuierlich bestimmt durch Amalgamierung an einer periodisch ausgeheizten Goldfolie mit nachfolgendem Differenz-Absorptionsphotometer.

[0034] Beispiel 5 beschreibt die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Kohlekraftwerk der Bayer AG in Uerdingen, welches im Wesentlichen einen Schmelzkammerkessel und eine kraftwerkstypische Rauchgasreinigung, bestehend aus einer trockenen elektrostatischen Gasreinigung (EGR), einem schwachsauren, auf Kalkstein basierten Nasswäscher zur Rauchgasentschwefelung sowie einer SCR-Entstickungsanlage (SCR: selective catalytic reduction), umfasst.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

[0035] Über einen Zeitraum von 116 Minuten wurde dem sekundären Feuerraum (Nachbrennkammer 4) über die Schaulüke 15 eine Serie von Proben von metallischem Quecksilber in Kunststoffkapseln zugeführt (in Summe 3400 g, siehe Tabelle 1). Die Zugabe erfolgte in Abständen von ca. 5–10 Minuten mit zunehmender Quecksilbermenge. Das eingeworfene Quecksilber verdampft innerhalb von ca. 2–4 Minuten; demzufolge können die im Kesselrauchgas mit einem Volumenstrom von ca. 45-103 m³ i. N. tr./h aufgetretenen momentanen Spitzenkonzentrationen an Quecksilber abgeschätzt werden. Die Abschätzung liefert zum Versuchsende hin Spitzenkonzentrationen von mehr als $130 \cdot 10^3$ µg/m³ i. N. tr.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1126

Tabelle 1: Zugabe der Hg-Proben

Uhrzeit	Hg-Menge [g]	Uhrzeit	Hg-Menge [g]
9:24	5	10:32	180
9:32	10	10:37	200
9:38	15	10:43	220
9:49	20	10:48	240
9:54	40	10:53	260
9:59	60	10:58	280
10:04	80	11:03	300
10:09	100	11:08	310
10:15	120	11:13	320
10:20	140	11:20	340
10:26	160		
Versuchsdauer [min]		**Hg-Gesamtmenge [g]**	
116		**3400**	

[0036] Während des Versuchszeitraums wurde durch Mitverbrennung eines hochbromierten Flüssigabfalls (Zugabe zum Drehrohrofenkopf) im Kesselrauchgas von $45 \cdot 10^3$ m³ i.N. tr./h ein Bromgehalt von ca. $4 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. aufrechterhalten, wie die Kurve 22 (rechte Ordinate) in **Fig.** 2 zeigt (Bestimmung anhand des Durchsatzes und Bromgehaltes des hochbromierten Flüssigabfalls). Der Rest-SO_2-Gehalt im Kesselrohgas vor der Quenche war dabei mittels Zudosierung von Schwefelgranulat zum Drehrohrofenkopf auf $5{,}5 \cdot 10^3$ mg/Nm³ i. N. tr. ungewöhnlich hoch eingestellt (direkte SO_2-Messung im Kesselrohgas vor der Quenche). Damit war sichergestellt, dass für das erfindungsgemäße Verfahren ein ausreichendes Angebot an Schwefeldioxid vorhanden war. Das sonstige Verbrennungsgut bestand aus Festabfällen und schwachchlorierten Lösemitteln. Vor, während und nach der Quecksilberzugabe wurde an der Messstelle **16**, d.h. nach der Rauchgasreinigung, der Gehalt an Quecksilber im Rauchgas gemessen. Wie die Kurve 21 (linke Ordinate) in **Fig.** 2 zeigt, steigt trotz der Zugabe von erheblichen Quecksilbermengen der Gehalt an metallischem Quecksilber, welches durch die Wäsche durchschlägt, praktisch nicht an.

[0037] Darüber hinaus sind in Tabelle 2 die momentanen Austragungsströme von Quecksilber um 11:30 Uhr, d.h. kurz nach der Zugabe der letzten Quecksilberprobe und damit zum Zeitpunkt der höchsten Quecksilberkonzentration, aufgeführt, welche mit den Wäscherabwässern der nassen Rauchgasreinigung ausgetragen wurden. Umfangreiche abwasserseitige Messungen belegen, dass ca. 99,93 % des insgesamt ausgetragenen Quecksilbers als ionisches Quecksilber mit dem Abwasser der stark sauren Quenche (pH-Wert kleiner 1) und ca. 0,066 % mit dem Abwasser des alkalischen Rotationszerstäuberwäschers (pH-Wert ca. 7,5) ausgetragen wurden. Der geringe, nicht ausgewaschene Rest von nur 0,004 % des insgesamt ausgetragenen Quecksilbers wurde mit dem gewaschenen Reingas als metallisches Quecksilber ausgetragen. Nachweislich war im gewaschenen Reingas praktisch kein Hg_{ion} zu finden (Hg_{ion} = Null, d.h. vollständige Auswaschung des ionischen Quecksilbers und somit $Hg_{ges} = Hg_{met}$).

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1127

Tabelle 2: Momentane Quecksilber-Austragungsströme [g/h] um 11:30 Uhr

Quenche (einschließlich dem sauren Rotationszerstäuberwäscher)	1931
(Saurer Rotationszerstäuberwäscher, dessen Abwasser zur Quenche rückgeführt wird)	(468)
Alkalischer Rotationszerstäuberwäscher	1,32
Gewaschenes Reingas nach KEGR	0,069

Beispiel 2:

[0038] Über einen Zeitraum von 130 Minuten wurde dem sekundären Feuerraum (Nachbrennkammer **4**) über eine Düse in der Nachbrennkammerdecke kontinuierlich eine wässrige $HgCl_2$-Lösung zugeführt. Dabei wurde die zudosierte Menge in Zeitschritten von etwa 5 Minuten angehoben. **Fig. 3** zeigt den so herbeigeführten Anstieg der Konzentration von Quecksilber im Kesselrauchgas in der Zeit zwischen ca. 10:45 und 13:00 Uhr. Das eindosierte Quecksilber wird in der Nachbrennkammer unverzüglich als metallisches Quecksilber Hg_{met} freigesetzt. Die Gesamtkonzentration von Quecksilber im Kesselrauchgas stieg auf diese Weise bis auf Werte von $18 \cdot 10^6$ µg/m³ i. N. tr. an (Kurve **31** und linke Ordinate). Die Hg-Konzentration im Kesselrauchgas wurde aus dem zugegebenen Quecksilbermengenstrom und dem betrieblich gemessenen Rauchgasvolumenstrom berechnet. Während des Versuchszeitraums wurde durch Mitverbrennung eines hochbromierten Flüssigabfalls (Zugabe über einen Brenner am Drehrohrofenkopf) im Kesselrauchgas von $45 \cdot 10^3$ m³ i.N. tr./h ein Bromgehalt von ca. $9 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. aufrechterhalten (Bestimmung anhand des Durchsatzes und Bromgehalt des mitverbrannten hochbromierten Flüssigabfalls). Der Rest-SO_2-Gehalt im Kesselrohgas vor Quenche war dabei mittels Zudosierung von Schwefelgranulat zum Drehrohrofenkopf auf ca. $4 \cdot 10^3$ mg/Nm³ i. N. tr. eingestellt (direkte SO_2-Messung im Kesselrohgas vor der Quenche).

[0039] Im Zeitraum zwischen ca. 11:00 und 13:00 Uhr wurde im gewaschenen Reingas nach der KEGR eine Konzentration von metallischem Quecksilber von weniger als 10 µg/m³ i. N. tr. beobachtet. Nachweislich war im gewaschenen Reingas auch hier praktisch kein Hg_{ion} zu finden (Hg_{ion} = Null, d.h. vollständige Auswaschung des ionischen Quecksilbers und somit $Hg_{ges} = Hg_{met}$). Bei einem kurzzeitigen Ausfall der Bromzugabe gegen 13:05 Uhr stieg die Konzentration von Hg_{met} sprunghaft auf ca. 800 µg/m³ i. N. tr. an und kehrte aber unverzüglich auf ihren niedrigen Ausgangswert von weniger als 10 µg/m³ i. N. tr. zurück, als die Bromzugabe wieder einsetzte (Kurve **32** und rechte Ordinate).

Beispiel 3:

[0040] In der Zeit zwischen ca. 8:30 und 14:45 Uhr, d.h. über einen Zeitraum von 675 Minuten, wurde dem sekundären Feuerraum (Nachbrennkammer **4**) über eine Düse in der Nachbrennkammerdecke kontinuierlich eine wässrige $HgCl_2$-Lösung zugeführt. Dabei wurde nunmehr aber der zudosierte Hg-Mengenstrom konstant gehalten, entsprechend einer Konzentration von Quecksilber im Kesselrauchgas von ca. $9{,}6 \cdot 10^3$ µg/m³ i. N. tr.

[0041] In diesem Versuchszeitraum (vgl. **Fig. 4** bzw. **Fig. 5**) wurde Brom in Form eines hochbromierten Flüssigabfalls über einen Brenner am Drehrohrofenkopf zugegeben, jedoch wurde die zugegebene Brommenge schrittweise verringert, womit der Bromgehalt im Kesselrauchgas stufenweise von ca. $9 \cdot 10^3$ auf ca. $3 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. abgesenkt wurde (Kurve **41** in **Fig. 4** und linke Ordinate). Der mittels Zudosierung von Schwefelgranulat herbeigeführte Rest-SO_2-Gehalt im Kesselrohgas war mit ca. $4{,}3 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr in diesem Versuchszeitraum wiederum sehr hoch gewählt worden. Neben dem hochbromierten Flüssigabfall wurde auch ein chlorierter Flüssigabfall mitverbrannt.

[0042] Wie **Fig. 4** bzw. **Fig. 5** zu entnehmen ist, war der Gehalt an metallischem Quecksilber im gewaschenen Reingas nach KEGR deutlich kleiner als 2 µg/m³ i. N.

[0043] tr. (Kurve **42** in **Fig. 4** und rechte Ordinate). Nachweislich war im gewaschenen Reingas auch hier praktisch kein Hg_{ion} zu finden (Hg_{ion} = Null, d.h. vollständige Auswaschung des ionischen Quecksilbers und somit $Hg_{ges} = Hg_{met}$). Entsprechend war der Abscheidegrad von Quecksilber in der Nasswäsche deutlich größer als 99,98 % (Kurve **52** in **Fig. 5** und rechte Ordinate), solange der Bromgehalt größer als $3 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1128

(Kurve **41** und linke Ordinate) bzw. das Brom-Quecksilber-Massenverhältnis größer als 500 µg Brom/µg Quecksilber betrug (Kurve **51** in **Fig. 5** und linke Ordinate). Gegen 13:30 Uhr sinkt der Bromgehalt im Rauchgas auf $3 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. bzw. das Brom-Quecksilber-Massenverhältnis auf ca. 335 µg Brom/µg Quecksilber. Dabei steigt die Konzentration von metallischem Quecksilber nach der Nasswäsche auf bis zu 20 µg/m³ i. N. tr. (Kurve **42** in **Fig. 4** und linke Ordinate) bzw. nimmt der Hg-Abscheidegrad auf 99,8 % ab (Kurve **52** in **Fig. 5** und rechte Ordinate). Darüber hinaus führt eine kurzzeitige Unterbrechung der Chlor-Zugabe kurz nach 14:30 Uhr zu einer Spitzenkonzentration von metallischem Quecksilber nach der Wäsche von ca. 117 µg/m³ i. N. tr. (Kurve **42** in **Fig. 4** und linke Ordinate) bzw. zu einem kurzzeitigen Abfall des Abscheidegrades auf ca. 98,4 % (Kurve **51** in **Fig. 5** und rechte Ordinate). Hieran wird die gegenüber Brom vergleichsweise geringe Wirkung von Chlor deutlich.

Beispiel 4:

[0044] **Fig. 6** illustriert einen Versuch zum Vergleich der Wirkung von Brom und Chlor auf die Oxidation von Quecksilber im Kesselrauchgas der oben beschriebenen Sondermüllverbrennungsanlage. Dabei lagen ein durch Zudosierung von $HgCl_2$ eingestellter Hgges Gehalt von 130 µg/m³ i. N. tr. bei einem durch Mitverbrennung chlorarmer Lösemittel eingestellten Chlorgehalt (Cl_{ges}) im Kesselrauchgas von $1,35 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. sowie einem durch Zudosierung von Schwefelgranulat eingestellten Restgehalt an Schwefeldioxid im Kesselrohgas von $1,5 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. vor. Der Messpunkt **63** zeigt den zunächst ohne Bromzusatz, d.h. allein durch Chlor, erzielten Hg_{elem}-Speziesanteil von ca. 63 Gew.-% im Kesselrohgas vor der Nasswäsche. Die anlagenspezifische Kurve **61**, welche auf ca. 20 Betriebsversuchen an einer Sondermüllverbrennungsanlage mit Verbrennung hochchlorierter Flüssigabfälle basiert, zeigt, wie der Hgmet-Speziesanteil (Hg_{elem}/Hg_{ges}) mit wachsendem Chlorgehalt Cl_{ges} im Kesselrauchgas zurückgeht.

[0045] Ausgehend von einem Hgmet-Speziesanteil von ca. 63 Gew.-% im Kesselrohgas vor der Nasswäsche (Messpunkt **63** mit Cl_{ges}-Gehalt als Abszisse bzw. Messpunkt **63'** mit Brges Gehalt als Abszisse) wurde dann in drei Schritten eine zunehmende Menge einer bromhaltigen Verbindung zudosiert (vgl. Pfeil **64**, der den Übergang von der Darstellung des Hg_{elem}-Speziesanteil in Abhängigkeit von dem Cl_{ges} Gehalt zu der Darstellung in Abhängigkeit von dem Br_{ges}-Gehalt markiert). Dabei wurde der Bromgehalt im Kesselrauchgas von zunächst 0 mg/m³ i. N. tr. (Messpunkt **63'** mit Br_{ges}-Gehalt als Abszisse) durch Zudosierung von wässriger Bromwasserstofflösung bzw. von wässriger Natriumbromidlösung (Eindüsung an der Nachbrennkammerdecke **14**, **Fig. 1**) in drei Schritten auf 50, 100 und 120 mg/m³ i. N. tr. (Messpunkte **62** mit Brges Gehalt als Abszisse) angehoben. Dabei ging der Hg_{elem}-Speziesanteil (Hg_{elem}/Hg_{ges}) im Kesselrohgas vor der Nasswäsche – ausgehend von ca. 63 Gew.-% – bis auf 30 Gew.-% zurück.

[0046] Der Vergleich weist die deutlich effektivere Oxidation des Quecksilbers durch bromhaltige Verbindungen im Vergleich zu chlorhaltigen Verbindungen am Beispiel einer Sondermüllverbrennungsanlage nach. Um allein mittels Chlor einen Hg_{elem}-Speziesanteil von nur 30 Gew.-% zu erreichen, müsste man den Cl_{ges}-Gehalt gemäß der Chlorierungskurve **61** auf $4 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. erhöhen. Statt dessen erreicht man dies mit nur 120 mg/m³ i. N. tr. an Brom. Brom erscheint daher etwa 25-fach wirksamer als Chlor. Die Hg-Bromierungskurve **65** (Br_{ges}-Gehalt als Abszisse) entspricht unter Berücksichtigung dieses Faktors der vollständig vermessenen Hg-Chlorierungskurve **61** (Cl_{ges}-Gehalt als Abszisse). Gleiches gilt für im Fall von Kraftwerksrauchgasen, wo allerdings die anlagenspezifische Hg-Chlorierungskurve und die entsprechende Hg-Bromierungskurve **65** zu wesentlich niedrigeren Halogengehalten hin verschoben sind.

Beispiel 5:

[0047] **Fig. 7** und **Fig. 8** illustrieren Versuche zum Nachweis der Wirkung von Brom auf die Quecksilberabscheidung in einem Kohlekraftwerk der Bayer AG in Uerdingen (vgl. **Fig. 9**). In dem Kohlekraftwerk erfolgte ein Versuch mit Zudosierung von wässriger $HgCl_2$-Lösung und von wässriger NaBr-Lösung in den Feuerraum zum Nachweis der Wirkung von Brom auf die Hg-Oxidation. Das Kraftwerk umfasst zwei parallele Schmelzkammerkessel **91**, **91'** mit Temperaturen im Feuerraum um 1450°C. Die Schmelzkammerkessel **91**, **91'** werden mit Kohle **92**, **92'** bestückt. Über die jeweiligen Luftvorwärmer **93**, **93'** wird den Schmelzkammerkesseln **91**, **91'** Frischluft **94**, **94'** zugeführt. Das Kesselrohgas **95**, **95'** wird über elektrostatische Gasreiniger (EGR) **96**, **96'** dem gemeinsamen schwachsauren (pH = 5,3) Nasswäscher als Rauchgasentschwefelungsanlage (REA-Wäscher) **97** zugeführt. Das gewaschene Kesselrauchgas (Reingas) wird anschließend in zwei parallele katalytisch wirkende Entstickungsanlagen (SCR-Entstickungsanlage) **98**, **98'** überführt, bevor es über Kamine **100**, **100'** emittiert wird. Der in den EGR abgeschiedene Flugstaub **99**, **99'** wird zu 100 % in die Feuerung des jeweiligen Schmelzkammerkessels zurückgeführt. An der Messstelle **101** nach der EGR **96** wurden die Gehalte an Hg_{ges} und Hgges im entstaubten Kesselrohgas kontinuierlich erfasst.

[0048] Es wurde kein Schwefel zudosiert. Der Gehalt an Schwefeldioxid im Kesselrauchgas von $1,3 \cdot 10^3$ i. N. tr. resultierte ausschließlich aus dem verbrannten Kohleschwefel selbst. Der Gesamtquecksilbergehalt im ent-

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1129

staubten Rohgas nach der EGR, d.h. vor der Nasswäsche, betrug zu Beginn bei reiner Kohleverbrennung (polnische Steinkohle) im Mittel nur 22,5 µg/m³ i. N. tr., vgl. **Fig. 7**, Kurve **71** (Gesamtgehalt an Quecksilber Hg_{ges}) um 8:30 Uhr, der Gehalt an metallischem Quecksilber im Mittel nur 8,8 µg/m³ i. N. tr., vgl. **Fig. 7**, Kurve **72** (Gehalt an metallischem Quecksilber Hg_{met}) um 8:30 Uhr. Die Zahnung beider Kurven **71**, **72** im 10-Minuten-Takt beruht auf der regelmäßigen Abklopfung der EGR; wodurch unmittelbar nach Abreinigung der Staubschichten im entstaubten Kesselrohgas hinter der EGR höhere Gehalte auftreten. Um 9:15 Uhr wurde mit der Zudosierung von Quecksilber (als wässrige $HgCl_2$-Lösung) und um 10:30 dann auch mit der Zudosierung von Brom (als wässrige NaBr-Lösung) in den Feuerraum begonnen. Die Kurve **73** (**Fig. 7**, rechte Ordinate) stellt die durch Zudosierung von Quecksilber herbeigeführte Erhöhung des Hg_{ges}-Gehalts im Kesselrauchgas dar. Zwischen ca. 9:30 und 13:00 Uhr betrug die mittels $HgCl_2$-Zudosierung herbeigeführte Anhebung des Gesamtgehalts an Quecksilber im Rauchgas vor der EGR mindestens ca. 220 µg/m³ i. N. tr. (Kurve **73**, rechte Ordinate). Die Kurve **81** in **Fig. 8** stellt die durch Zudosierung von wässriger NaBr-Lösung herbeigeführte Erhöhung des Br-Gehalts im Kesselrauchgas dar. Um 10:30 Uhr wurde der Bromgehalt im Rauchgas vor der EGR zunächst um mindestens 75 mg/m³ i. N. tr. angehoben und schrittweise wieder abgesenkt. Um 16:10 Uhr erfolgte eine neuerliche Anhebung des Bromgehalts um ca. 43 mg/m³ i. N. tr. Wegen der Rückführung der Flugasche in die Schmelzkammerfeuerung und somit auch der Rückführung von an der Flugasche sorbiertem Quecksilber bzw. Brom handelt es sich hierbei um Mindestanhebungen, wie sie sich aus den zudosierten Mengenströmen und dem Rauchgasvolumenstrom (ca. $110 \cdot 10^6$ m³ i. N. tr./h) ergeben. Die tatsächlichen Hg- und Br-Gehalte im Rohgas vor der EGR liegen demzufolge (Kreislauf zwischen Schmelzkammerfeuerung und EGR) etwas höher.

[0049] Die Kurven **71** bzw. **72** (linke Ordinate) in **Fig. 7** zeigen, wie mit dem Zusatz der bromhaltigen Verbindung der Gehalt an Quecksilber im Rauchgas deutlich zurückgeht. Dies gilt einerseits für das ionische Quecksilber (Differenz zwischen Hg_{ges} und Hg_{met}), welches in Anwesenheit der bromhaltigen Verbindung vermehrt gebildet und offensichtlich am rückgeführten Flugstaub adsorbiert wird, und gilt andererseits aber stärker noch für das metallische Quecksilber, dessen Gehalt im entstaubten Rohgas nach EGR trotz des Zusatzes von Quecksilber annähernd auf den Ausgangsgehalt vor der Quecksilberzugabe zurückkehrt. Von 10:30 Uhr bis 13:00 Uhr (Ende der Br-Zudosierung) und weit darüber hinaus betrug der Gehalt an Hg_{met} weniger als 10 µg/m³ i. N. tr. Erst mit dem Ende der neuerlichen Zugabe der Natriumbromidlösung gegen 19:00 Uhr steigt der Gehalt von Hg_{ges} deutlich an. Weiterhin zeigt die Kurve **82** in **Fig. 8** den zunächst schlagartigen Rückgang des Speziesanteils an metallischem Quecksilber mit der Zugabe von Brom (Absenkung von ca. 40 Gew.-% auf ca. 10 Gew.-% gegen 10:30 Uhr). Entsprechendes zeigt sich nach ca. 17:00 Uhr bei der neuerlichen Quecksilber- und Bromzugabe an dem allmählichen Rückgang des Hg_{met}-Speziesanteils bis auf nur ca. 5 Gew.-% gegen 20:45 Uhr. Infolge der Hg-Zudosierung und der verstärkten Hg-Adsorption stieg der Hg-Gehalt im zur Schmelzkammer rückgeführten EGR-Flugstaub von anfänglich ca. 2–5 mg/kg im Laufe des Versuchs auf 55 mg/kg an.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, **dadurch gekennzeichnet**, dass
– der, gegebenenfalls mehrstufigen, Feuerung und/oder dem Rauchgas in einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil Brom und/oder eine bromhaltige Verbindung und/oder eine Mischung verschiedener bromhaltiger Verbindungen zugeführt wird, wobei die Temperatur beim Kontakt der bromhaltigen Verbindung mit dem Rauchgas mindestens 500°C, vorzugsweise mindestens 800°C, beträgt,
– die Verbrennung in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung, insbesondere Schwefeldioxid, gegebenenfalls unter Zusatz von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener schwefelhaltiger Verbindungen erfolgt
– und anschließend das Rauchgas einer, gegebenenfalls mehrstufigen, Reinigung zur Abtrennung von Quecksilber aus dem Rauchgas unterzogen wird, welche eine Nasswäsche und/oder eine Trockenreinigung umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die bromhaltige Verbindung eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff und/oder ein Alkalibromid, insbesondere Natriumbromid, und/oder eine wässrige Lösung von Alkalibromid ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die bromhaltige Verbindung und/oder die Mischung bromhaltiger Verbindungen flüssige und/oder feste bromreiche Abfallstoffe sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Brom und/oder die bromhaltige Verbindung und/oder die Mischung bromhaltiger Verbindungen der Verbrennungsluft und/oder gegebenenfalls einem rückgeführten Teilstrom, insbesondere dem rückgeführtem Rauchgas und den rückgeführten Flugstäuben, zugesetzt wird.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1130

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Massenverhältnis von Brom zu Quecksilber im Bereich von 10^2 bis 10^5 liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbrennung zusätzlich in Gegenwart von Chlor und/oder einer chlorhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener chlorhaltiger Verbindungen und/oder Jod und/oder einer jodhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener jodhaltiger Verbindungen durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Rauchgasreinigung eine mehrstufige nasse Rauchgaswäsche mit mindestens einer stark sauren und/oder mindestens einer schwach sauren und/oder alkalischen Waschstufe umfasst.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Rauchgasreinigung mindestens eine trockene oder quasitrockene, auf Adsorption basierende Reinigungsstufe umfasst, insbesondere unter Verwendung von elektrostatischen oder filternden Staubabscheidern.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Quecksilber beladenen Flugstäube aus gegebenenfalls vorhandenen Staubabscheidern zwecks Quecksilberentfrachtung thermisch nachbehandelt wird, insbesondere in einer auf Temperaturen von mindestens 200°C beheizten Drehtrommel.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Quecksilbergehalt des Rauchgases, insbesondere der Gehalt an metallischem Quecksilber, nach der Rauchgasreinigung kontinuierlich gemessen wird und anhand des gemessenen Quecksilbergehalts die Menge an zugeführtem Brom und/oder bromhaltigen Verbindungen sowie gegebenenfalls Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen geregelt wird.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1131

Anhängende Zeichnungen

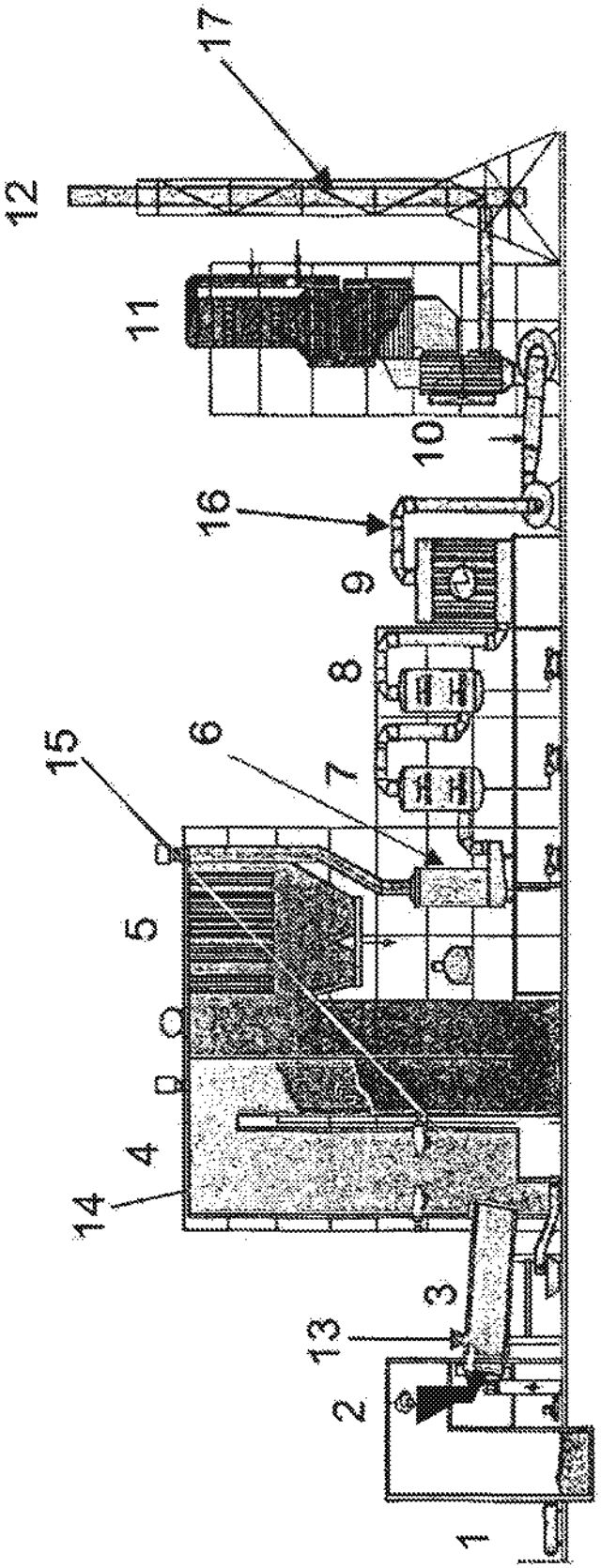


Fig. 1

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1132

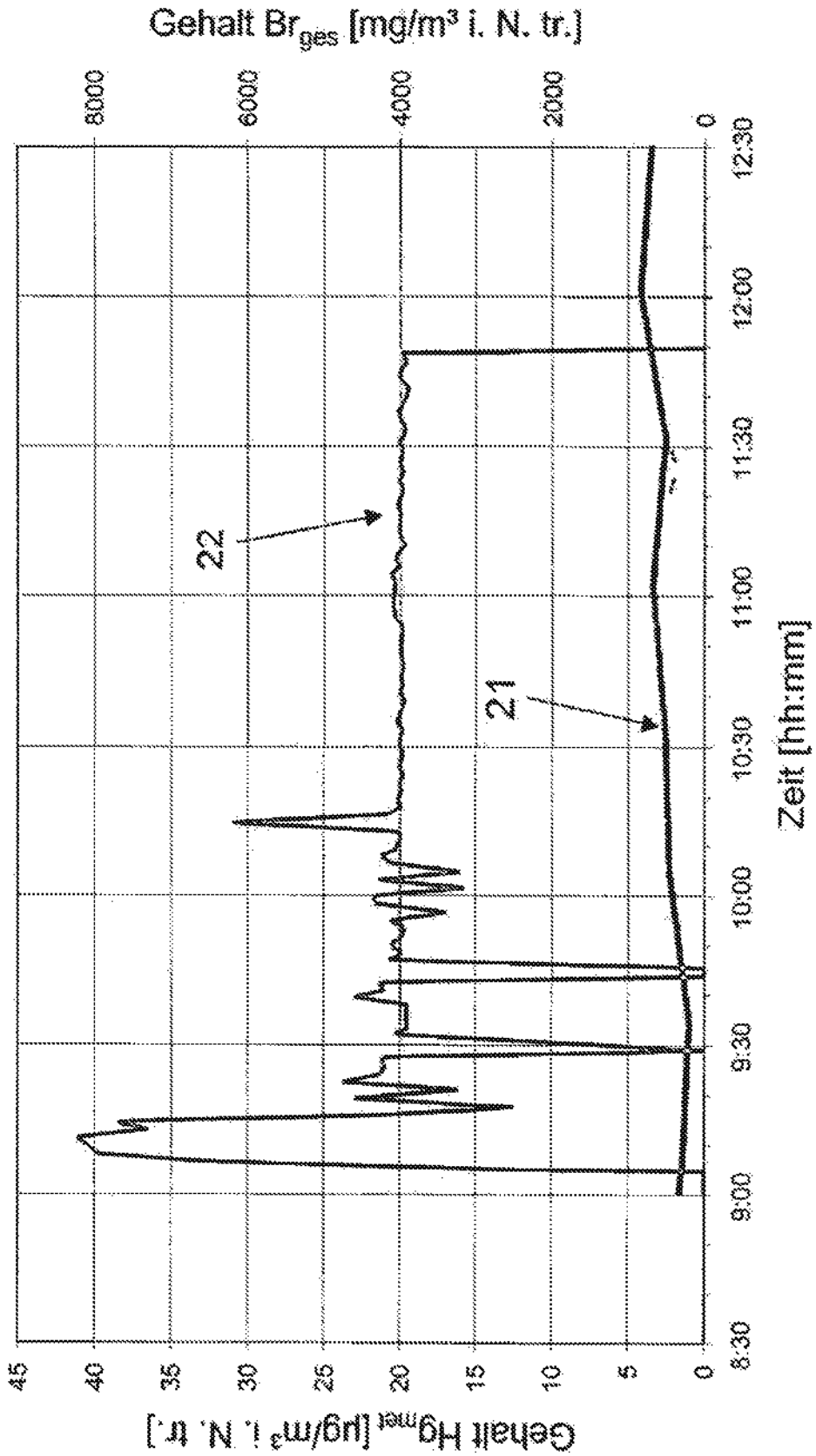


Fig. 2

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1133

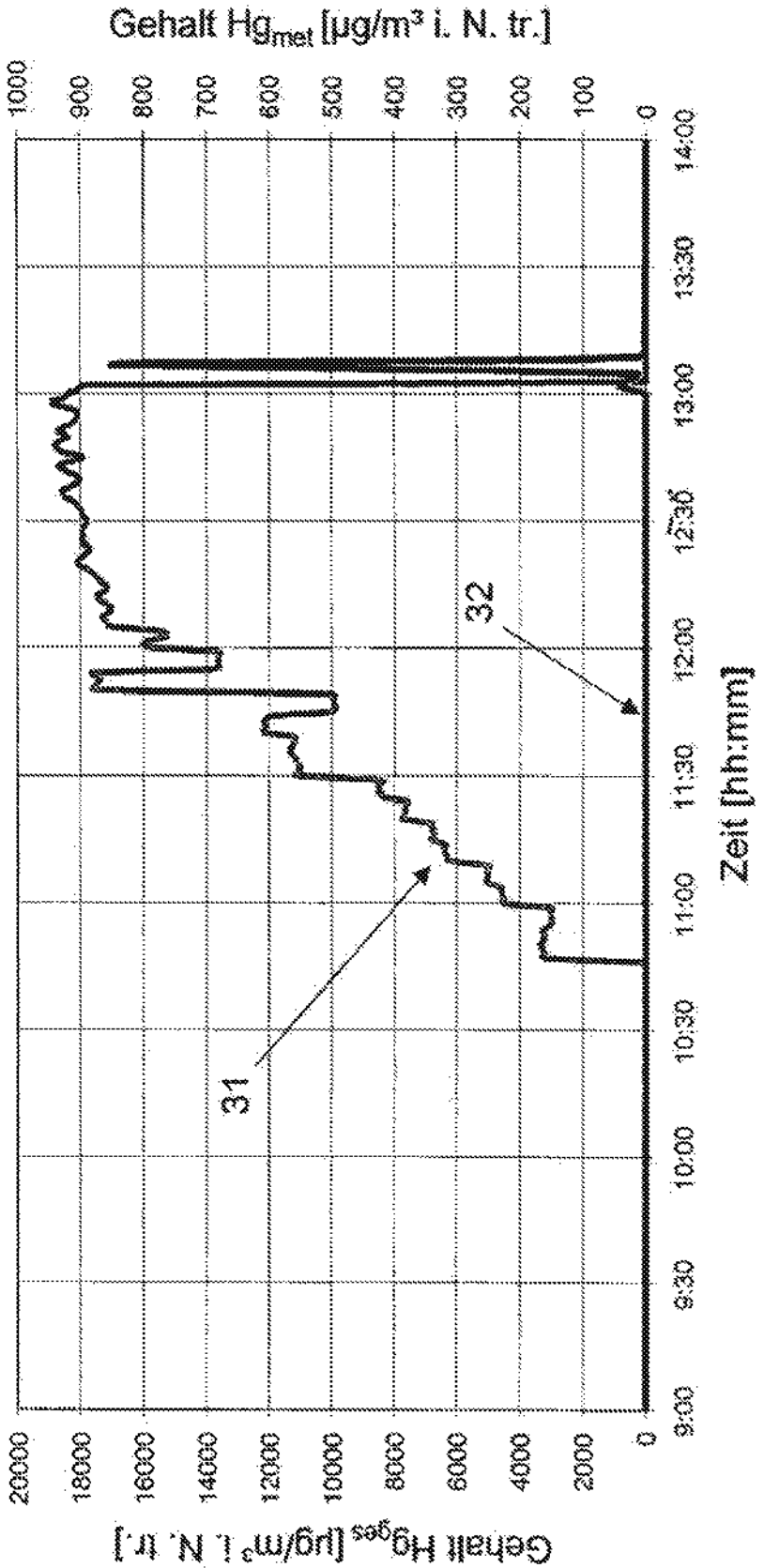


Fig. 3

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1134

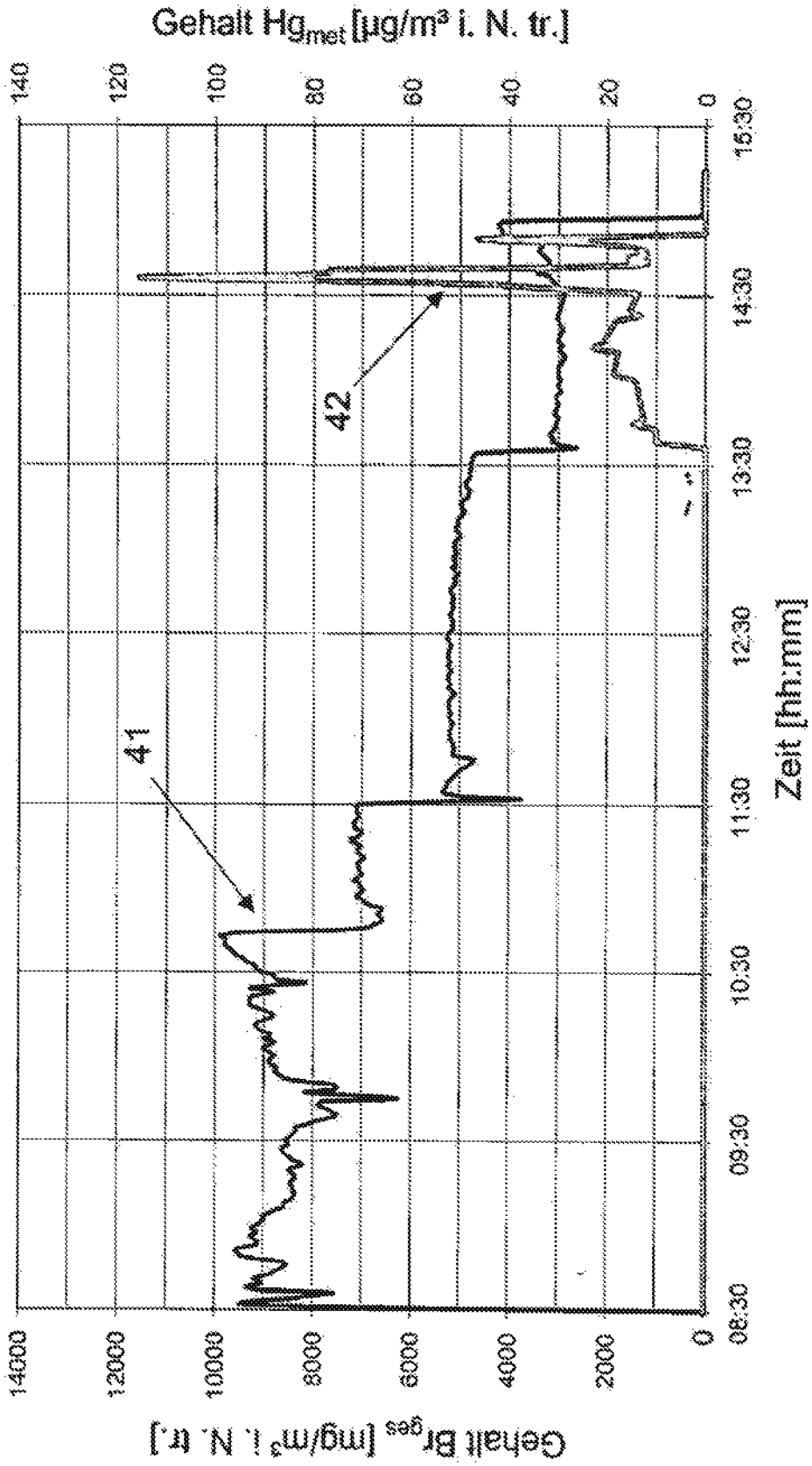


Fig. 4

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1135

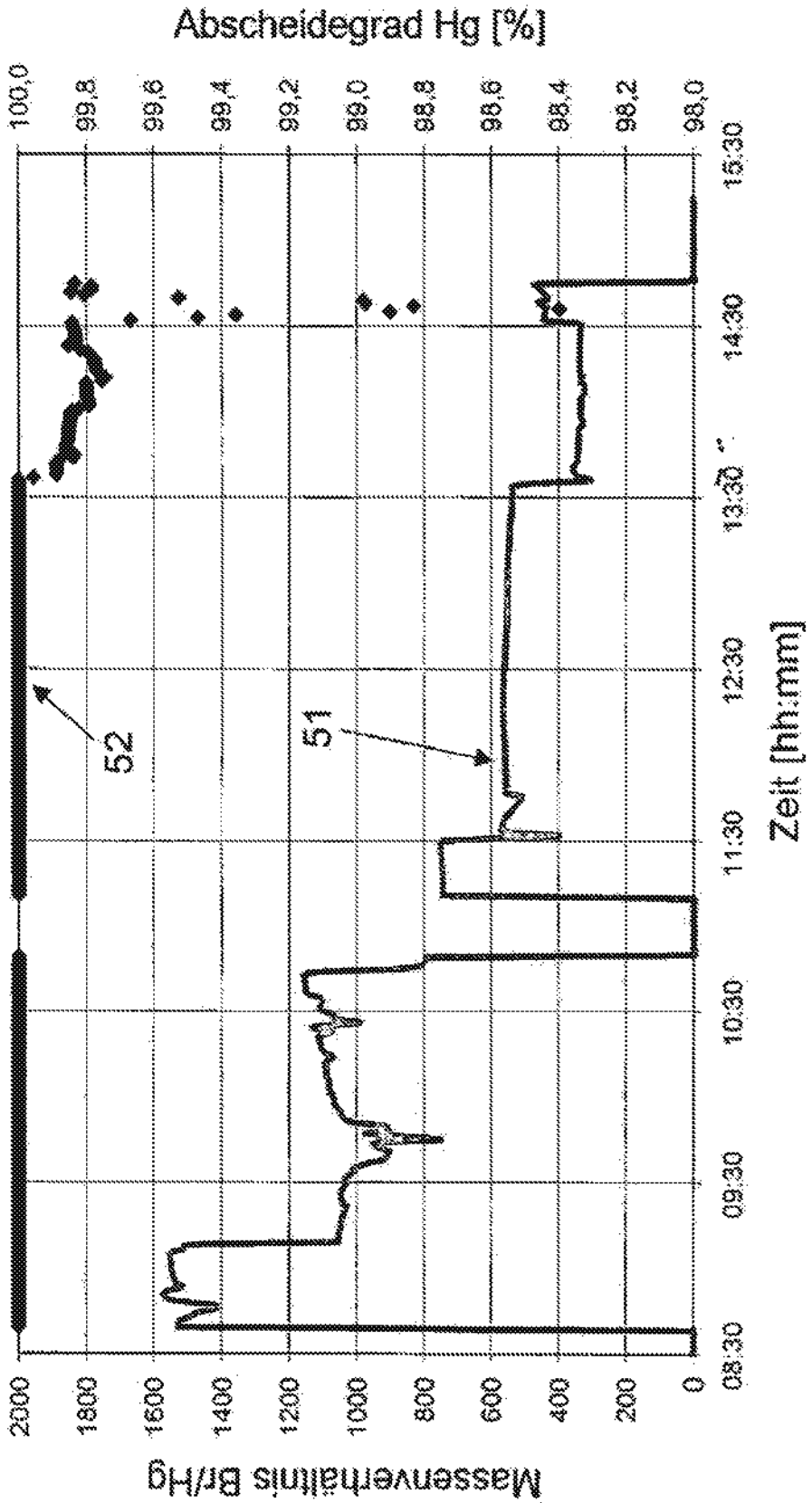


Fig. 5

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1136

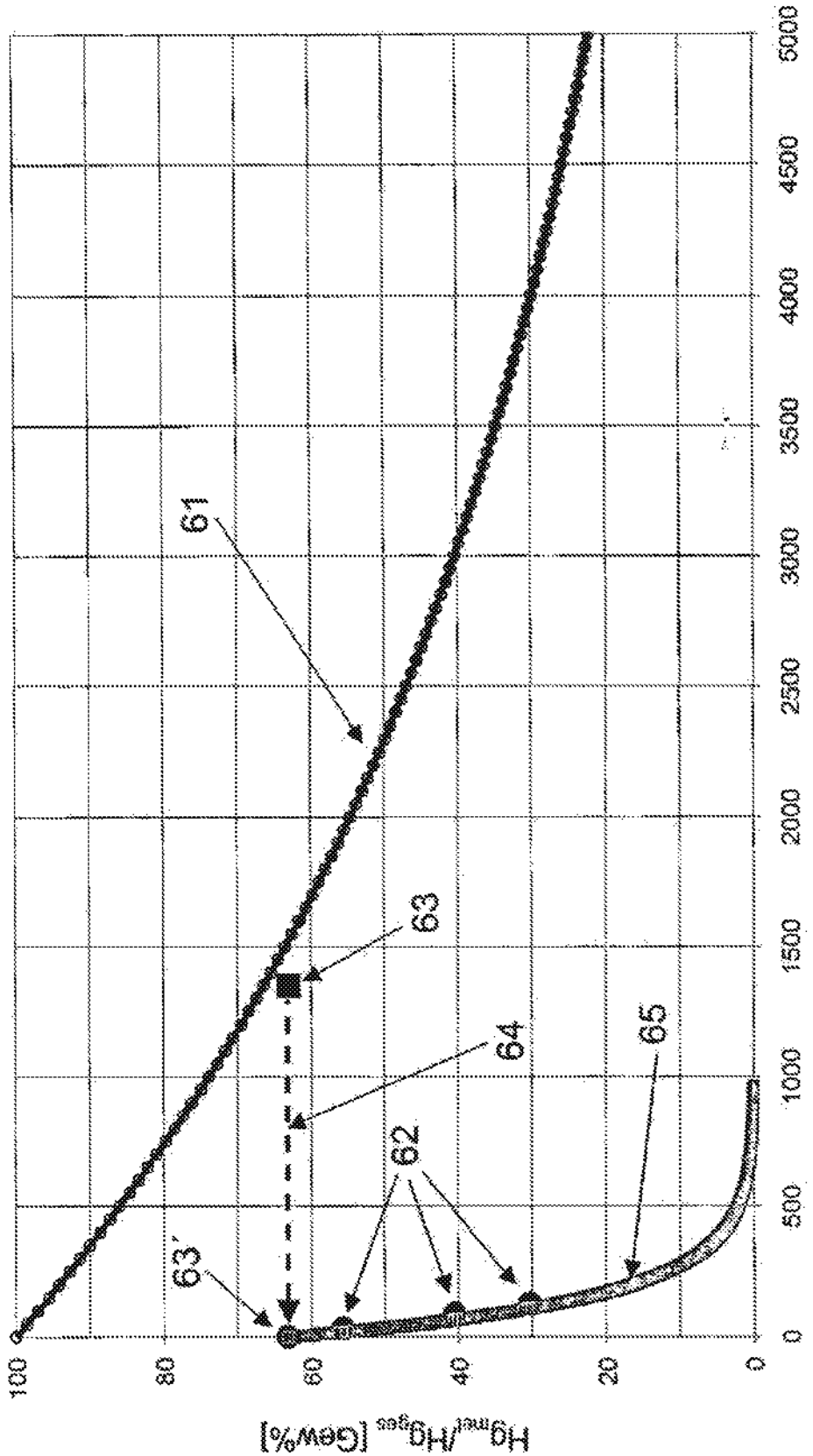


Fig. 6

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1137

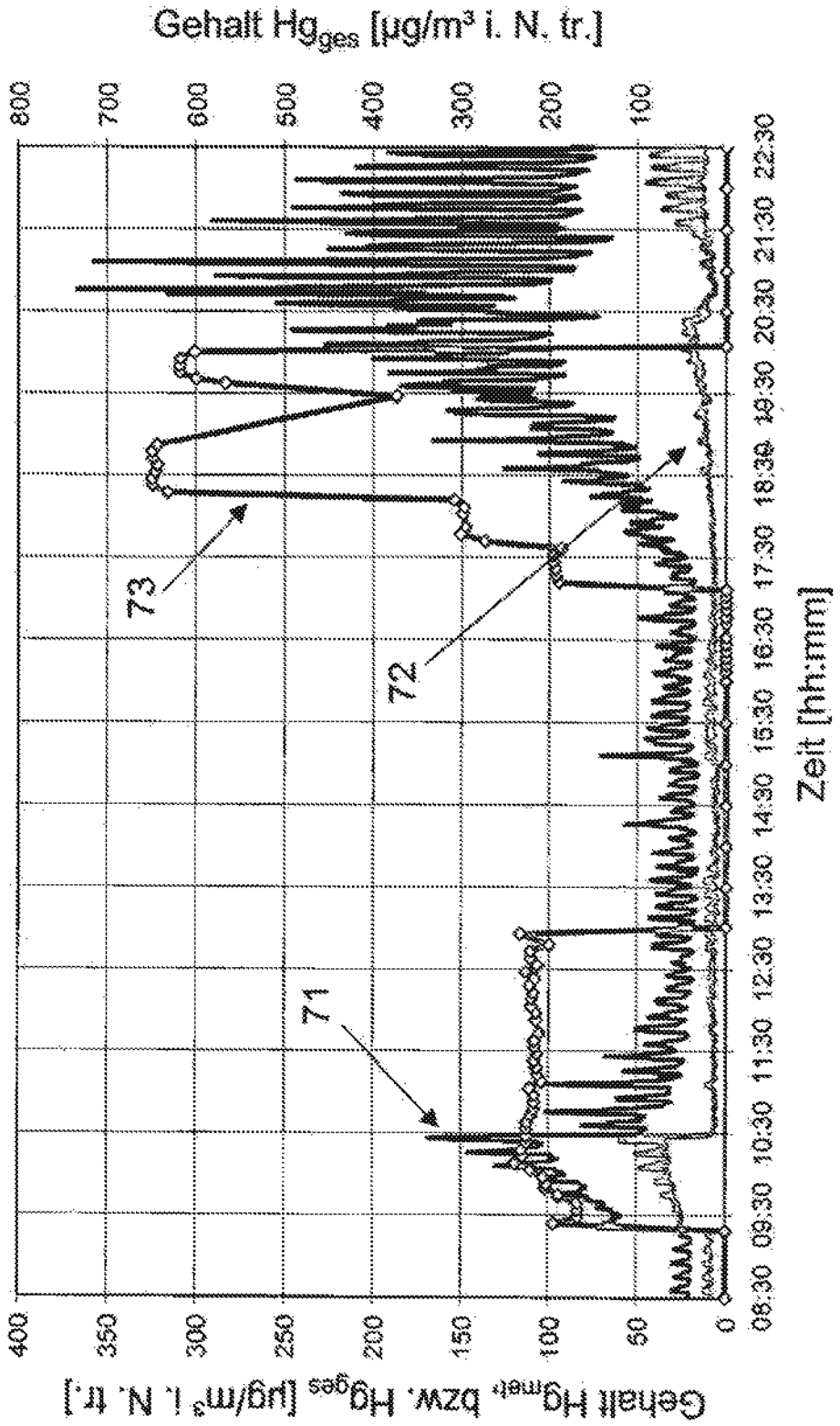


Fig. 7

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1138

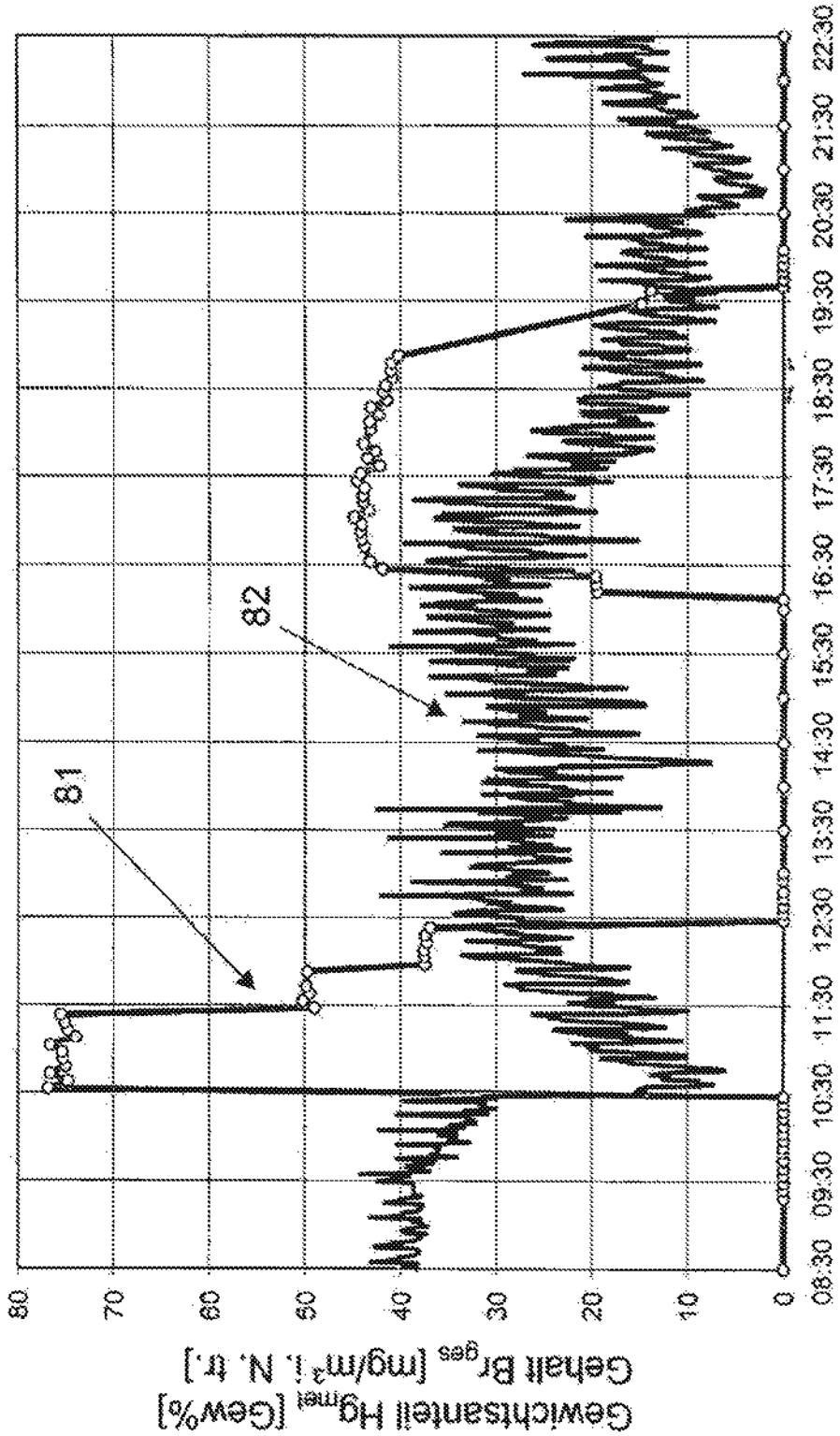


Fig. 8

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1139

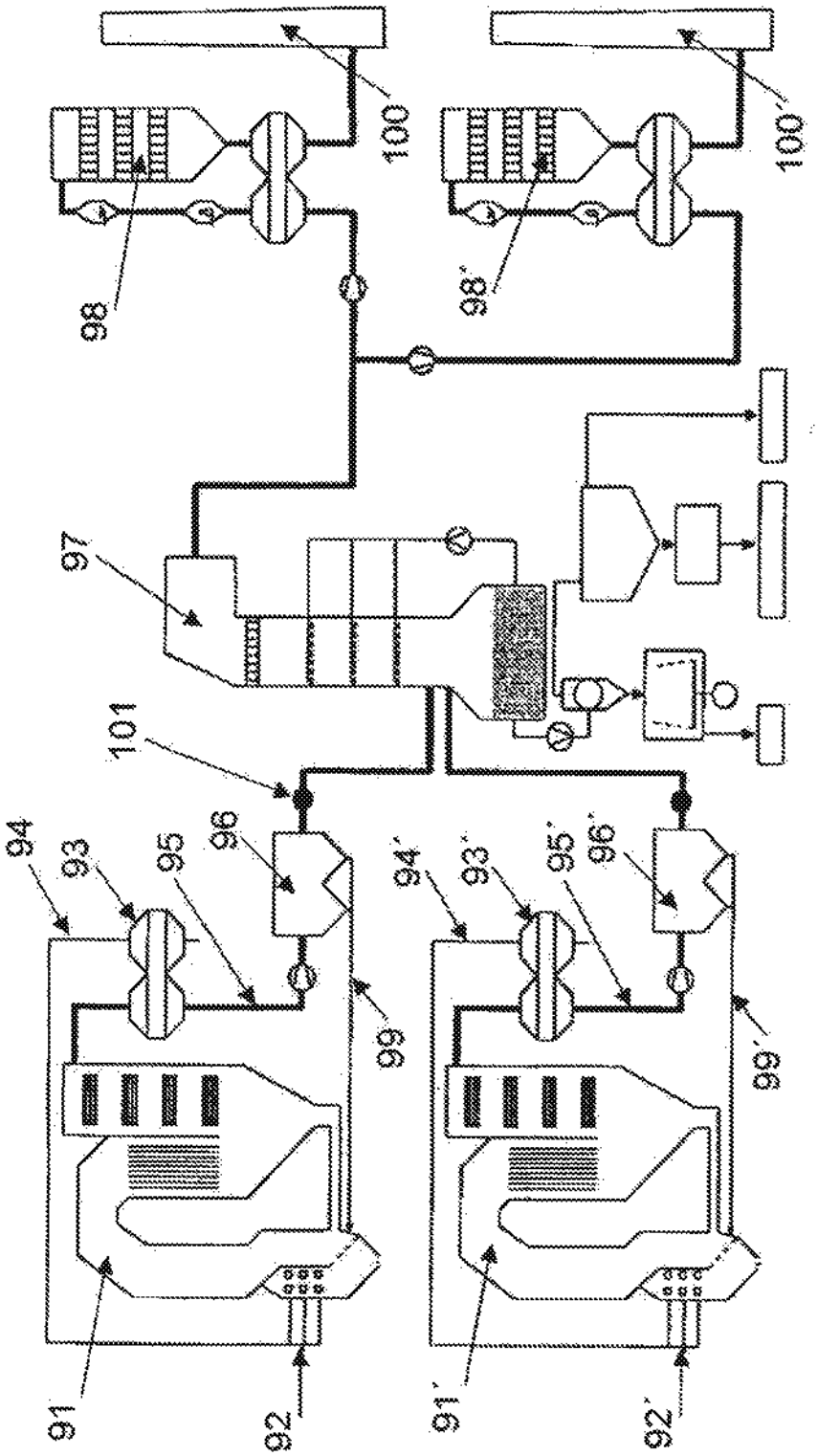


Fig. 6

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1140

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

Espacenet

Bibliographic data: DE3426059 (A1) — 1986-01-16

Process for separating out and disposing organic pollutants, in particular polychlorinated dibenzodioxines (PCDD) from flue gases

Inventor(s):	SEIPENBUSCH JUERGEN DIPL ING [DE]; CLEVE URBAN DIPL ING [DE] ±
Applicant(s):	PETERSEN HUGO VERFAHRENSTECH [DE] ±
Classification:	- **international:** ***B01D53/70; B01D53/72;*** (IPC1-7): B01D53/34 - **european:** B01D53/70; B01D53/72
Application number:	DE19843426059 19840714
Priority number (s):	DE19843426059 19840714
Also published as:	DE3426059 (C2)

Abstract of DE3426059 (A1)

The invention relates to a process for separating out and disposing organic pollutants, in particular polyhalogenated, aromatic compounds from flue gases or other exhaust gases by thermal decomposition of the pollutants at temperatures above 1,000 DEG C, the organic pollutants first being removed from the flue gas absorptively, preferably by means of an activated charcoal filter, then being desorbed at elevated temperatures and then being removed from the desorption gas, which makes up only a fraction of the volume of the flue gas, by incineration at temperatures from 1,000 to 1,400 DEG C. The heating of the desorption gas is carried out using external heat. Expediently, the heat content of the hot combustion gas is utilised, for example to preheat the combustion air.

Last updated: 14.03.2012 Worldwide Database 5.7.38; 93p

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(11) **DE 3426059 A1**

(51) Int. Cl. 4:
B01D 53/34

(21) Aktenzeichen: P 34 26 059.5
(22) Anmeldetag: 14. 7. 84
(43) Offenlegungstag: 16. 1. 86

DE 3426059 A1

(71) Anmelder:

Hugo Petersen Gesellschaft für verfahrenstechnischen Anlagenbau mbH & Co KG, 6200 Wiesbaden, DE

(74) Vertreter:

Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

(72) Erfinder:

Seipenbusch, Jürgen, Dipl.-Ing., 6200 Wiesbaden, DE; Cleve, Urban, Dipl.-Ing., 5275 Bergneustadt, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Abscheidung und Beseitigung von organischen Schadstoffen, insbesondere von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) aus Rauchgasen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung und Beseitigung von organischen Schadstoffen, insbesondere polyhalogenierten, aromatischen Verbindungen aus Rauchgasen oder sonstigen Abgasen durch thermische Zersetzung der Schadstoffe bei Temperaturen von über 1000 C, wobei die organischen Schadstoffe aus dem Rauchgas zunächst adsorptiv, vorzugsweise mittels eines Aktivkohlefilters, entfernt, danach bei erhöhten Temperaturen desorbiert und aus dem Desorptionsgas, das nur einen Bruchteil des Volumens des Rauchgases ausmacht, durch Verbrennung bei Temperaturen von 1000 bis 1400°C entfernt werden. Die Aufheizung des Desorptionsgases erfolgt mittels Fremdwärme. Zweckmäßig wird der Wärmeinhalt des heißen Verbrennungsgases, beispielsweise zur Vorwärmung der Verbrennungsluft ausgenutzt.

DE 3426059 A1

BUNDESDRUCKEREI 11. 85 508 063/449 5/80

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung und Beseitigung von schwer zersetzlichem organischen Schadstoffen, insbesondere polyhalogenierten aromatischen Verbindungen aus Rauchgasen durch Erhitzen des schadstoffhaltigen Rauchgases auf Temperaturen von $\geq$ 1000°C, dadurch gekennzeichnet, dass die Schadstoffe aus dem Rauchgas adsorptiv entfernt, die adsorptiv gebundenen Schadstoffe durch Erhitzen auf höhere Temperaturen desorbiert und das Desorptionsgas durch Zuführung von Fremdwärme auf Temperaturen von über 1000°C, vorzugsweise 1000 bis 1400°C bei einer zur Spaltung der Schadstoffe ausreichenden Verweilzeit erhitzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Schadstoffe durch Adsorption mittels Aktivkoks oder Aktivkohle aus dem Rauchgas entfernt werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Desorption der organischen Schadstoffe bei Temperaturen im Bereich von 350 bis 750° zusammen mit anderen absorbiereten Schadstoffen vorgenommen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Spaltung der Schadstoffe im Desorptionsgas in einer Spaltkammer erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Desorption und die thermische Zersetzung der Schadstoffe mittels des auf die Zersetzungstemperaturen aufgeheizten Desorptionsgases vorgenommen wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der thermischen Zersetzung der Schadstoffe resultierende heiße Abgas unter Ausnutzung seines Wärmeinhalts, vorzugsweise zur Vorwärmung der Verbrennungsluft anderer Gase, oder zur Nutzung im Wasserdampfkreislauf abgekühlt wird.

DR.-ING. GERALD KLÖPSCH
PATENTANWALT

An Groß St. Martin 6
D-5000 KÖLN 1
Telefon: (0221) 23 83 48
Telegramme: Marspatent
Telex-Nr. 8 882 306

13.Juli 1984
Kl/go

Hugo Petersen Ges. für verfahrenstechn. Anlagenbau mbH & Co. KG, Dantestrasse 4-6, D-6200 Wiesbaden

Verfahren zur Abscheidung und Beseitigung von organischen Schadstoffen, insbesondere von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) aus Rauchgasen

Die Erfindung betrifft ein trockenes Verfahren zur Abscheidung von in Rauchgasen oder in sonstigen Abgasen enthaltenen organischen schwer zersetzlichen Schadstoffen, insbesondere von polychlorierten Dibenzodioxinen.

Bei der Verbrennung von Industrie- und Hausmüll in Müllverbrennungsanlagen entstehen verschiedene organische Schadstoffe, vor allem aromatischer Natur wie

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

polychlorierte Biphenyle (BCB)
polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD)
polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)

Wegen der bekannten gesundheitsschädlichen Wirkung ist die Beseitigung dieser Substanzen deshalb von besonderem Interesse, da sie nur schwer abbaubar sind und deswegen die Gefahr einer möglichen Anreicherung in der Natur besteht.

Die Beseitigung der organischen Schadstoffe ist durch Zerstörung der Molekülstrukturen bei hohen Spalttemperaturen meist im Bereich von über 1000°C möglich. Hierbei spielen Spalttemperaturen und die Verweilzeit der organischen Schadstoffe im hohen Temperaturbereich, die meist einige Sekunden betragen soll, eine wesentliche Rolle.

Aus diesem Grund werden Sonderabfälle, vor allem Abfälle aus der chemischen Produktion, vor allem in Sondermüll-Verbrennungsanlagen, die mit Verbrennungs-Reaktionstemperaturen von über etwa 1100°C arbeiten, bei Verweilzeiten der Rauch-/Abgase in diesem hohen Temperaturbereich von bis zu 6 Sekunden verbrannt.

Bau und Betrieb solcher Abfallverbrennungsanlagen sind im Vergleich zu normalen Haus/Industrie-Müllverbrennungsanlagen sehr kostenaufwendig und wirtschaftlich nur dann vertretbar, wenn diese Anlage speziell für die Spaltung dieser organischen Schadstoffe eingesetzt wird.

In normalen Haus-/Industrie-Müllverbrennungsanlagen treten diese Schadstoffe jedoch nicht ständig, sondern

nur dann auf, wenn diese organischen Schadstoffe im zu verbrennenden Abfall anfallen. Die Konzentrationen im Rauchgas sind damit sehr unterschiedlich und können stark schwanken, z.B von einigen Pikogramm bis zu mehreren Hundert Pikogramm .
Eine generelle Auslegung, Bau und Betrieb aller Müll- und Abfallverbrennungsanlagen bei diesen hohen Temperaturen führt neben hohen Kosten für Investition und Betrieb vor allem auch zu anderen Nachteilen, wie beispielsweise höher NO_x-Konzentrationen im Rauchgas und zu erhöhter Korrosionsgefahr an den Verbrennungseinrichtungen, wie beispielsweise den Rosten sowie den Dampfkessel oder Wärmeaustauschern.

Diese Nachteile treten dann nicht auf, wenn es gelingt, diese organischen Schadstoffe aus den Rauchabgasen abzuscheiden und dann in geeigneter Form zu beseitigen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abscheidung und Beseitigung von schwer zersetzlichen, organischen Schadstoffen, insbesondere polyhalogenierten aromatischen Verbindungen aus Rauchgasen durch Erhitzen des schadstoffhaltigen Rauchgases auf Temperaturen von $\geq$ 1000°C, dadurch gekennzeichnet, dass die Schadstoffe aus dem Rauchgas adsorptiv entfernt, die adsorptiv gebundenen Schadstoffe durch Erhitzen auf höhere Temperatur desorbiert und das Desorptionsgas durch Zuführung von Fremdwärme auf Temperaturen von über 1000°C, vorzugsweise 1000 bis 1400°C bei einer zur Spaltung der Schadstoffe ausreichenden Verweilzeit erhitzt werden.

Als Adsorptionsmittel sind besonders A-Kohle oder A-Koks geeignet. Dieser A-Koks, A-Kohle oder ein anderes geeignetes Adsorptionsmittel werden in an sich bekannter Weise durch Erhitzen auf höhere Temperaturen desorbiert.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1147

Die Kohleschicht weist eine Dicke von z.B. 1,50 bis 2 m auf.

Da bei der Reinigung von Rauchgasen mittels eines A-Koks (A-Kohle-)Filterbettes auch andere Schadstoffe wie SO_2 und Schwermetalle simultan abgeschieden werden, ist es bisher bekannt, die Desorption dieser A-Kokse/ A-Kohle mit inerten Gasen im Temperaturbereich von etwa 350-750°C durchzuführen. Diese Temperatur reicht damit aber zur thermischen Spaltung der organischen Schadstoffe noch nicht aus.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird das Desorptionsmittel hinter dem Desorber durch Zuführen von Fremdwärme, wie beispielsweise durch Zubrennen von Erdgas, Heizöl, sonstigen fossilen Brennstoffen oder auch durch Erwärmung mit elektrischer Energie in einer Spaltkammer auf Temperaturen von über 1000°C bis zu etwa 1400°C erhitzt. Die Verweilzeit der Gase in der Spaltkammer wird so bemessen, dass genügend Zeit zur vollständigen Spaltung der organischen Schadstoffmoleküle besteht. Sie liegt in der Größenordnung von mehreren Sekunden (z.B. 5 bis 10 Sekunden). Das heiße Gas wird nach der Spaltung wieder mittels eines Wärmeaustauschers abgekühlt, wobei die freiwerdende Wärme in wärmewirtschaftlich sinnvoller Weise, also beispielsweise zur Vorwärmung der Verbrennungsluft anderer Gase, aber auch zur wärmewirtschaftlichen Nutzung im Wasserdampfkreislauf einer solchen Müllverbrennungsanlage ausgenutzt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Spaltkammer für die thermische Zersetzung der Schadstoffe in Desorptionsgas entfallen. In diesem Falle wird die Desorption gleich mit einem heißen Desorptionsgas vorgenommen, das die zur thermischen Spaltung der Schadstoffe notwendige Wärmeenergie enthält. Diese Ausführungsweise ist möglich, da die A-Kohle des Filters hohe Tempe-

raturen im Bereich von 1000 bis 1300 °C ohne weiteres aushält. Das Desorptionsgas (üblicherweise entweder durch Verbrennung von Heizöl oder Erdgas mit unterstöchometrischen Sauerstoffmengen erhalten) wird dann bei den für die Zersetzung erforderlichen Temperaturen in der Größenordnung von 1200°C in den Desorber geleitet.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt somit darin, dass die in sehr niedrigen Konzentrationen im großen Rauchgasvolumen enthaltenen Schadstoffe zunächst aus diesem herausgefiltert werden und dann lediglich in der sehr viel geringeren Desorptionsmenge, die nun natürlich eine höhere Schadstoffkonzentration aufweist, auf die erforderlichen Spalttemperaturen zu erhitzen, wodurch ein wesentlich wärmewirtschaftlicherer Betrieb erreicht wird, da die Rauchgasmenge um ein vielfaches, teilweise bis zum Faktor 100-200, größer ist als die Desorptionsgasmenge.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Zeichnung beispielhaft erläutert:

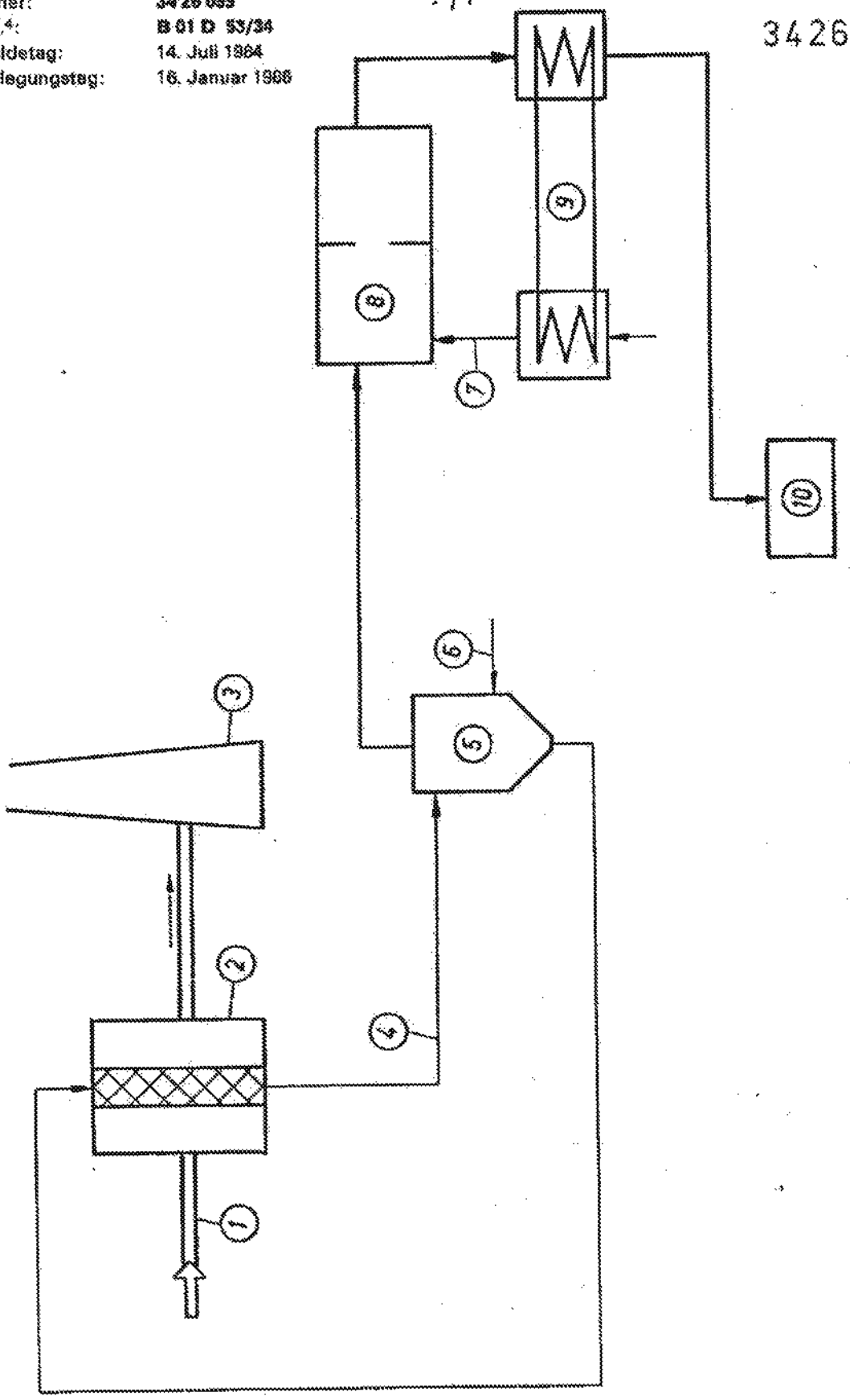
Das mit den organischen Schadstoffen beladene Rauchgas (1) tritt in den Adsorber (2) ein, der mit einem geeigneten Adsorptionsmittel wie Aktivkoks beschickt ist und wird dann über den Schornstein (3) abgeführt. Das mit den Schadstoffen beladene Adsorptionsmaterial wird über Leitung (4) in den Desorber (5) transportiert, dort bei erhöhten Temperaturen mittels eines Desorptionsgases der Schadstoff ausgetrieben und in eine Verbrennungskammer (8) transportiert. Diese wird mittels des durch Leitung (7) zugeführten heißen Gases auf die zur Zersetzung der Schadstoffe erforderlichen Temperaturen von

> 1000°C bis zu etwa 1400°C aufgeheizt. In dieser Spaltkammer erfolgt die thermische Zersetzung bzw. Verbrennung der Schadstoffe. Das heiße Gas verlässt die Spaltkammer und gibt in einem Wärmetauscher (9) wenigstens einen Teil seines Wärmeinhalts an das zur Aufheizung der Kammer (8) verwendete Gas ab, bevor es in die Reinigungsanlage (10) eintritt.

Bei der weiteren Ausführungsform gemäß der Erfindung entfällt die Spaltkammer (8). Bei (6) wird in den Absorber heißes Desorptionsgas eingeleitet, das dann wieder im Wärmeaustauscher (9) wenigstens einen Teil seines Wärmeinhalts abgibt, vorzugsweise zum Aufheizen des gleichzeitig zur Desorption und der thermischen Zersetzung verwendeten in den Desorber eintretenden Gases.

Nummer: 34 26 059
Int. Cl.⁴: B 01 D 53/34
Anmeldetag: 14. Juli 1984
Offenlegungstag: 16. Januar 1986

3426059



Espacenet

Bibliographic data: DE3816600 (A1) — 1989-11-23

Process for the regeneration of arsenic-contaminated catalysts and sorbents

Inventor(s):	KAIZIK ALFRED DR [DE]; HOEG HANS-ULRICH DR [DE] ±	
Applicant(s):	HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE] ±	
Classification:	**- International:**	***B01D53/86; B01J21/20; B01J23/92; B01J38/60;*** (IPC1-7): B01D53/34; B01J21/06; B01J21/20; B01J23/18
	- European:	B01D53/86F2C; B01J21/20; B01J23/92; B01J38/60
Application number:	DE19883816600 19880514	
Priority number(s):	DE19883816600 19880514	
Also published as:	DE3816600 (C2)	

Abstract of DE3816600 (A1)

In the selective catalytic removal of nitrogen oxides from flue gases of slag-tap-fired furnaces, in particular those having ash recirculation, the problem occurs that the catalysts based on titanium oxide are rapidly deactivated by arsenic compounds. The catalysts damaged in this way have previously had to be replaced by new ones. On the other hand, there is the possibility of removing the arsenic compounds from the flue gas in advance by a sorbent based on titanium oxide upstream of the catalyst. It is desirable in this case to find a process for the regeneration of arsenic-contaminated catalysts and arsenic-laden sorbents. Arsenic-contaminated catalysts and arsenic-laden sorbents can be regnerated by washing with an inorganic or organic acid. Regeneration of arsenic-contaminated catalysts and arsenic-laden sorbents.

Last updated: 14.03.2012 Worldwide Database 5.7.38; 92p

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1152

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(11) **DE 38 16 600 A1**

(51) Int. Cl.[4]:
B 01 J 21/20
B 01 J 21/06
B 01 J 23/18
B 01 D 53/34
// B01J 23/30,23/20

(21) Aktenzeichen: P 38 16 600.3
(22) Anmeldetag: 14. 5. 88
(43) Offenlegungstag: 23. 11. 89

DE 38 16 600 A1

(71) Anmelder:
Hüls AG, 4370 Marl, DE

(72) Erfinder:
Kaizik, Alfred, Dr.; Hög, Hans-Ulrich, Dr., 4370 Marl, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Regeneration arsenkontaminierter Katalysatoren und Sorbentien

Bei der selektiven katalytischen Stickoxidentfernung aus Rauchgasen von Schmelzkammerfeuerungen, insbesondere von solchen mit Ascherückführung, trat das Problem auf, daß die Katalysatoren auf Basis Titanoxid durch Arsenverbindungen rasch desaktiviert wurden. Die so geschädigten Katalysatoren mußten bisher durch neue ersetzt werden. Zum anderen besteht die Möglichkeit, die Arsenverbindungen aus dem Rauchgas durch ein dem Katalysator vorgeschaltetes Sorbens auf Basis Titanoxid vorher zu entfernen. Wünschenswert ist es somit, ein Verfahren zur Regeneration von arsenkontaminierten Katalysatoren und von arsenbeladenen Sorbentien zu finden.
Arsenkontaminierte Katalysatoren und arsenbeladene Sorbentien lassen sich durch Waschen mit einer anorganischen oder organischen Säure regenerieren.
Regeneration arsenkontaminierter Katalysatoren und arsenbeladener Sorbentien.

DE 38 16 600 A1

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1153

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration arsenkontaminierter Katalysatoren und Sorbentien auf Basis Titanoxid.

Vorzugsweise betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Regeneration arsenkontaminierter Katalysatoren auf Basis Titanoxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen und Sorbentien auf Basis Titanoxid zur Entfernung von Arsenverbindungen aus Abgasen.

Die derzeit wichtigste, im großtechnischen Maßstab genutzte Methode zur Minderung des Stickoxidausstoßes von Feuerungsanlagen ist die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak, wobei überwiegend Katalysatoren auf Basis von Titandioxid eingesetzt werden. Dieses Verfahren wurde ursprünglich für gas- oder ölbefeuerte Anlagen und für Kohlefeuerungen mit trockenem Ascheabzug entwickelt. Bei der Übertragung auf Schmelzkammerfeuerungen, insbesondere solche mit Ascherückführung, trat das Problem in Erscheinung, daß Spuren von Arsenverbindungen in der Kohle sich im Rauchgas zu einer solchen stationären Konzentration anreichern, daß die Katalysatoren eine rasche Desaktivierung erleiden. Eine Lösung für dieses Problem ist noch unbekannt (Energie Spektrum, November 1986, S. 16).

Ein allgemeines Verfahren zur Entfernung störender Kontaminanten ist die Wäsche mit einem geeigneten Agens. Bislang hat man sich jedoch ausschließlich mit der Entfernung anderer Verunreinigungen als Arsenverbindungen befaßt.

Es sind Verfahren zur Regeneration von Katalysatoren zur Stickoxidminderung in Abgasen von Feuerungsanlagen bekannt, und zwar für Entfernung der folgenden Kontaminanten, wie

Alkalisalze
durch Wäsche mit Wasser und anschließender Imprägnierung mit einer oxidischen Schwefelverbindung gemäß EP-A 159 959, mit Wasserstoffperoxid gemäß JP-OS 59 127 650 und Chemical Abstracts, Vol. 101, 176, 792 und mit Natriumsulfat- oder Ammoniumsulfat-Lösung gemäß Chem. Letters 1983, S. 515—518, wobei zugleich festgestellt wird, daß früher beschriebene Säurewäschen den Katalysatoren zerstören;

Calciumsulfat
durch Wäsche mit organischen oder anorganischen Säuren gemäß JP-OS 59-0 98 739 und Derwent Sect. E 84-17 90 86/29;

Flugstaub
das heißt anhaftendem Staub, dessen Gehalt an Schwermetallen die unerwünschte SO_2-Oxidation fördert und dessen Gehalt an Natrium- und Kaliumsalzen die NO_x-Minderung beeinträchtigt; durch Wäsche mit einer Oxalsäure-Lösung gemäß EP-A 161 206 und anschließendem Ersatz des herausgelösten Katalysatorbestandteils Wolframoxid durch Nachimprägnierung.

In keiner dieser Veröffentlichungen wird eine Desaktivierung durch Arsenverbindungen als Problem erwähnt, geschweige denn ein Verfahren zur Regeneration von durch Arsenverbindungen desaktivierten Katalysatoren vorgeschlagen.

Zum anderen kann man gemäß Patentanmeldung ... eine Desaktivierung von Katalysatoren durch Arsenverbindungen verhindern, indem dem Katalysator ein Sorbens vorgeschaltet wird, das die Arsenverbindungen aus dem Abgas entfernt. Besonders geeignet für die Entfernung von Arsenverbindungen aus Rauchgasen sind Sorbentien auf Basis Titanoxid, da dieselben auch im Bereich höherer Temperaturen von ca. 300 bis 450°C eingesetzt werden können. Ein Verfahren zur Regeneration von mit Arsenverbindungen beladenen Sorbentien auf Basis Titanoxid ist ebenfalls bisher nicht bekannt.

Somit liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Regeneration von Katalysatoren und Sorbentien auf Basis Titanoxid zu finden, die durch Arsenverbindungen desaktiviert bzw. mit denselben beladen sind.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß arsenkontaminierte Katalysatoren und mit Arsenverbindungen beladene Sorbentien durch eine Wäsche mit anorganischen oder organischen Säuren ihre ursprüngliche Aktivität wiedererlangen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Regeneration arsenkontaminierter Katalysatoren und Sorbentien auf Basis Titanoxid, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die arsenkontaminierten Katalysatoren und mit Arsenverbindungen beladenen Sorbentien mit einer anorganischen oder organischen Säure gewaschen werden.

Vorzugsweise werden die Katalysatoren auf Basis Titanoxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen und die Sorbentien auf Basis Titanoxid zur Entfernung von Arsenverbindungen aus Abgasen eingesetzt.

Insbesondere betrifft die Erfindung bezüglich der Regeneration von Katalysatoren solche auf Basis von Titanoxid, die außerdem zusätzliche katalytisch aktive Komponenten, vorzugsweise Oxide des Vanadiums und/oder Molybdäns und/oder Wolframs enthalten. Des weiteren können noch andere Komponenten, wie z. B. SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 Alumosilikate und Tone im Katalysator vorhanden sein. Beispielhaft sei hierzu auf die DE-PS 24 58 888 verwiesen.

Im Zuge der Entwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist bei den Untersuchungen zur Desaktivierung von Katalysatoren zur Stickoxidminderung durch Arsenverbindungen festgestellt worden, daß die schädliche Einwirkung der Arsenverbindungen überwiegend aus der Gasphase erfolgt und beispielsweise durch Arsen-III-Oxid als Spezies herrührt.

Die Form des Katalysators oder Sorbens ist für den Erfolg des Verfahrens unwesentlich. Die Wäsche kann durchgeführt werden mit Waben, Platten, Pellets, Strängen, Tabletten und Pulvern, wobei im letztgenannten Fall die Abtrennung von der Waschlösung durch Filtration oder Zentrifugieren erfolgt.

Beispiele für zum Waschen eingesetzte anorganische Säuren sind Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, für organische Säuren Essigsäure. Komplexierende organische Säuren wie Oxalsäure, Malonsäure oder Zitro-

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1154

nensäure sind nicht geeignet zur Katalysatorregenerierung, da sie zu einer weiteren Verringerung der Aktivität führen. Dagegen eignen sie sich aber zur Regeneration von Sorbentien zur Arsenentfernung, sofern diese keine komplexierbaren Schwermetallkomponenten enthalten. Vorzugsweise werden die mit Arsenverbindungen beladenen Sorbentien mit Oxalsäure gewaschen.

Die Konzentration der zum Waschen verwendeten Säure beträgt vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-% in der wäßrigen Lösung, besonders vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%. Konzentrationen außerhalb dieses Bereiches sind ebenfalls anwendbar, doch bedingen kleinere Werte eine unvorteilhafte lange Behandlungsdauer und große Volumina, während höhere Konzentrationen keine Verbesserung mehr mit sich bringen und die Handhabung erschweren. Im Fall der Verwendung von Schwefelsäure zum Waschen ist es vorteilhaft, derselben Wasserstoffperoxid zuzusetzen, so daß der Gehalt an Wasserstoffperoxid, bezogen auf die gesamte Säurelösung, 0,1 bis 2 Gew.-% beträgt.

Die Regeneration geschieht bevorzugt durch Tauchen des Katalysators oder Sorbens in der Säure. Vorteilhaft erfolgt die Behandlung, d. h. die Wäsche mit Säuren, bei erhöhten Temperaturen von 50 bis 90°C und unter Bewegung des Säurebades, beispielsweise durch Umpumpen oder Durchblasen von Luft. Typische Behandlungsdauern liegen zwischen 5 Minuten und 5 Stunden. Anschließend wird mehrfach mit Wasser gewaschen, vorzugsweise auch hier bei erhöhter Temperatur, bei 100 bis 200°C getrocknet und ggf. bei 350 bis 500°C getempert.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Regeneration von Katalysatoren

Für die Versuche wurden drei handelsübliche Typen von Wabenkatalysatoren für die Stickoxidminderung verwendet, die nach dem Einsatz in kohlebefeuerten Kraftwerken in ihrer Aktivität stark gemindert waren und einen deutlichen Gehalt an Arsen aufwiesen.

Die Katalysatoren bestanden überwiegend, d. h. zu mehr als 80 Gew.-%, aus Titanoxid.

Hierbei enthielt der Katalysator K1 vom Typ KW 33 221 zusätzlich noch 7 Gew.-% WO_3, der Katalysator K2 von Typ KW 22 120 zusätzlich 7 Gew.-% WO_3 und 0,35 Gew.-% V_2O_5 und der Katalysator K3 vom Typ KW 32 221 zusätzlich 8 Gew.-% WO_3 und 0,7 Gew.-% V_2O_5. Alles sind Katalysatoren der Hüls AG.

Die arsenkontaminierten Katalysatoren wurden nun wie folgt mit einer Säure gewaschen:

Aus den desaktivierten Katalysatorwaben wurden zuerst Stücke von 100 mm Länge und 16,2 mm Kantenlänge mit 2mal 2 Kanälen herausgeschnitten. Anschließend stellte man diese Stücke in ein Glasrohr mit poröser Bodenplatte, in welchem sich 100 ml Säure mit einer Temperatur von 80°C befanden. Unter Durchleiten von Luft wurde zwei Stunden lang behandelt, d. h. mit Säure gewaschen. Anschließend entnahm man die Katalysatorstücke dem Säurebad und tauchte sie dreimal für jeweils zwei Minuten in 50 ml Wasser mit einer Temperatur von 80°C. Nach dem Abtropfen wurde 2 h bei 120°C getrocknet und 16 h bei 450°C getempert.

Die einzelnen Katalysatoren wurden jeweils mit den nachfolgend aufgeführten Säuren der folgenden Konzentrationen gewaschen:

Katalysator K1	mit jeweils 2, 5 und 10gew.-%iger Salzsäure (siehe **Abb.** 1),
Katalysator K2	mit 10gew.-%iger Salzsäure (siehe **Abb.** 2),
	10gew.-%iger Salpetersäure (siehe **Abb.** 3),
	2gew.-%iger Schwefelsäure, die zusätzlich 0,35 Gew.-% H_2O_2, bezogen auf die gesamte Säurelösung, enthielt (siehe **Abb.** 4),
	10gew.-%er Essigsäure (siehe **Abb.** 5) und
	mit 10gew.-%iger Oxalsäure (siehe **Abb.** 6) und
Katalysator K3	mit 10gew.-%iger Salzsäure und
	mit 2gew.-%iger Schwefelsäure, die zusätzlich 0,35 Gew.-% H_2O_2, bezogen auf die gesamte Säurelösung, enthielt (siehe **Abb.** 7).

Bei Katalysator K3 betrug die Waschdauer mit der Säure nur 30 Minuten.

Der Katalysator K1 enthielt vor der Regeneration 0,15 Gew.-% Arsen, berechnet als As, K2 0,26 Gew.-% und K3 0,36 Gew.-%. Nach der Wäsche mit Säure verblieben im Katalysator K1 noch 0,01 Gew.-% Arsen. Aus den Katalysatoren K2 und K3 wurden durch die Säurewäsche, ausgenommen mit Oxalsäure, 20 bis 40% des Arsens sowie bis zu 0,6% des WO_3 und bis zu 3% des V_2O_5, bezogen auf die Ausgangsgehalte, entfernt. Da die Reaktivierung trotz Verbleibs eines großen Teils des Arsens im Katalysator gelang, wird vermutet, daß gezielt die für die Stickoxidminderung verantwortlichen, katalytisch aktiven Zentren von ihrer Blockade durch Arsen befreit wurden. Mit Oxalsäure wurden zwar 50% des Arsens, jedoch auch 23% des WO_3 und 4% des V_2O_5 herausgewaschen, so daß in der Bilanz eine nicht vertretbare Schädigung des Katalysators eintrat.

Aktivitätstestung

Die Katalysatoren K1, K2 und K3 wurden in einem elektrisch beheizten Rohrreaktor bezüglich ihrer Aktivität für die Stickoxidreduktion getestet, und zwar in allen Fällen in jeweils frischem, desaktivierten und regenerierten Zustand. Hierbei leitete man durch ein Wabenstück von 100 mm Länge und 16,6 mm Kantenlänge mit 2 × 2 Kanälen 290 Normliter pro Stunde eines vorgemischten Testgases, das

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1155

5 Vol.-%O_2,
1000 Vol.-ppm NO_x mit mehr als 95% NO,
1000 Vol.-ppm SO_2
1000 Vol.-ppm NH_3 und
94,7 Vol.-ppm N_2

enthielt und registrierte im Temperaturbereich zwischen 200 und 450°C die verbliebene Stickoxidkonzentration im abströmenden Gas mittels Stickoxid-Analysator. Um für die Dauereigenschaften der Katalysatoren ein uncharakteristisches Anfangsverhalten auszuschließen, wurde mit den Messungen erst nach 16stündigem Durchleiten des Testgases bei 350°C begonnen.

Die Versuchsergebnisse werden als prozentualer Stickoxid-Umsatz (NO_x-Umsatz) in Abhängigkeit von der Temperatur in den Abbildungen 1 bis 7 zusammenfassend dargestellt:

—**Abb.** 1 zeigt am Beispiel der Regeneration des Katalysators K1 durch Waschen mit

2gew.-%iger,
5gew.-%iger und
10gew.-%iger Salzsäure

den Einfluß der Säurekonzentration auf das Ausmaß der Regeneration. Überraschenderweise verlieh die Säurewäsche mit 10gew.-%iger Säure dem regenerierten Katalysator K1 eine höhere Aktivität als im frischen Zustand. Vermutlich werden durch die Wäsche neue Brönstedt-Säurezentren geschaffen, die als förderlich für die Stickoxidreduktion angesehen werden.

Legende zur **Abb.** 1:
○ Frischkatalysator
● desaktivierter Katalysator
□ Regenerierung mit 2%iger Salzsäure
■ Regenerierung mit 5%iger Salzsäure
△ Regenerierung mit 10%iger Salzsäure

—**Abb.** 2 bis 5 zeigen den Erfolg der Regeneration des Katalysators K2 durch Wäsche mit 10gew.-%iger Salzsäure (**Abb.** 2), 10gew.-%iger Salpetersäure (**Abb.** 3), 2gew.-%iger Schwefelsäure, die zusätzlich 0,35 Gew.-% H_2O_2, bezogen auf die gesamte Säurelösung, enthält (**Abb.** 4), und mit 10gew.-%iger Essigsäure (**Abb.** 5). Hier ist in allen Fällen die Aktivität des regenerierten Katalysators, vor allem bei höheren Temperaturen, etwas geringer als die des frischen. Ursache dafür ist das Herauslösen eines kleinen Teils des Schwermetallgehaltes. Dieser Effekt kann bei Bedarf in bekannter Weise durch Nachimprägnieren mit Vanadyloxalat- oder Ammoniumvanadat-Lösung rückgängig gemacht werden, ist jedoch im allgemeinen zu dulden.

Legende zu den **Abb.** 2 bis5:
○ ○ Katalysator frisch
● ● Katalysator desaktiviert
△ △ Katalysator reaktiviert

—**Abb.** 6 zeigt am Beispiel des Katalysators K2, daß eine Wäsche mit 10gew.-%iger Oxalsäurelösung zu einer deutlichen, weiteren Verschlechterung der Aktivität des Katalysators führt. Ursache dafür ist das Herauslösen erheblicher Teile der Schwermetallkomponenten. Hier wäre ein Nachimprägnieren ebenfalls möglich, jedoch unwirtschaftlich.

Legende zu den **Abb.** 6:
○ ○ Katalysator frisch
● ● Katalysator desaktiviert
△ △ Regenerationsversuch

—**Abb.** 7 zeigt die Regeneration des Katalysators K3 mit 10gew.-%iger Salzsäure und mit 2gew.-%iger Schwefelsäure, die zusätzlich 0,35 Gew.-% H_2O_2, bezogen auf die gesamte Säurelösung, enthält. Das Erscheinungsbild entspricht dem bei der Regeneration des Katalysators K2.

Legende zu den **Abb.** 7:
○ ○ Katalysator frisch
● ● Katalysator desaktiviert
△ △ Katalysator mit 2gew.-%iger H_2SO_4 mit 0,35 Gew.-% H_2O_2 regeneriert
▲ ▲ Katalysator mit 10gew.-%iger HCl regeneriert

Beispiel 2

Regeneration eines Sorbens

Kalzinierte Strangpreßlinge aus VKR-611, einer sprühgetrockneten Metatitansäure mit ca. 6 Gew.-% Sulfat-

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1156

gehalt der Firma Sachtleben Chemie, deren Sulfatgehalt vor dem Kalzinieren durch Wäsche mit Ammoniakwasser entfernt worden war und die nach dem Kalzinieren eine BET-Oberfläche von 71 m^2/g besaßen, wurden durch Kontaktieren mit einem Arsen-III-Oxid enthaltenden Gasstrom mit 3,8 Gew.-% Arsen beladen. 15 g der mit Arsen beladenen Strangpreßlinge wusch man auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, zwei Stunden lang mit 10gew.-%iger Oxalsäure und dann mit Wasser. Anschließend wurden sie für zwei Stunden bei 120°C und für 1 Stunde bei 450°C getrocknet. 50% der Arsenbeladung wurden auf diese Weise entfernt. Bei erneutem Einsatz zur Arsenentfernung aus einem Gasstrom zeigte das Sorbens den entsprechenden Teil seiner früheren Aufnahmekapazität.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regeneration arsenkontaminierter Katalysatoren und Sorbentien auf Basis Titanoxid, **dadurch gekennzeichnet**, daß die arsenkontaminierten Katalysatoren und mit Arsenverbindungen beladenen Sorbentien mit einer anorganischen oder organischen Säure gewaschen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren auf Basis Titanoxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen und die Sorbentien auf Basis Titanoxid zur Entfernung von Arsenverbindungen aus Abgasen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zum Waschen Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure eingesetzt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Arsenverbindungen beladenen Sorbentien mit Oxalsäure gewaschen werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der zum Waschen verwendeten Säure 1 bis 25 Gew.-% in der wäßrigen Lösung beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der zum Waschen verwendeten Säure 8 bis 15 Gew.-% in der wäßrigen Lösung beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 3, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Waschen verwendete Schwefelsäure zusätzlich 0,1 bis 2 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf die gesamte Säurelösung, enthält.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wäsche mit Säuren bei Temperaturen von 50 bis 90°C erfolgt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Wäsche mit Säuren die Katalysatoren und Sorbentien mit Wasser gewaschen, getrocknet ggf. getempert werden.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 3 und 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die zu regenerierenden Katalysatoren auf Basis Titanoxid außerdem zusätzlich katalytisch aktive Komponenten enthalten.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zu regenerierenden Katalysatoren auf Basis Titanoxid als zusätzlich katalytisch aktive Komponenten Oxide des Vanadiums und/oder Molybdäns und/oder Wolframs enthalten.

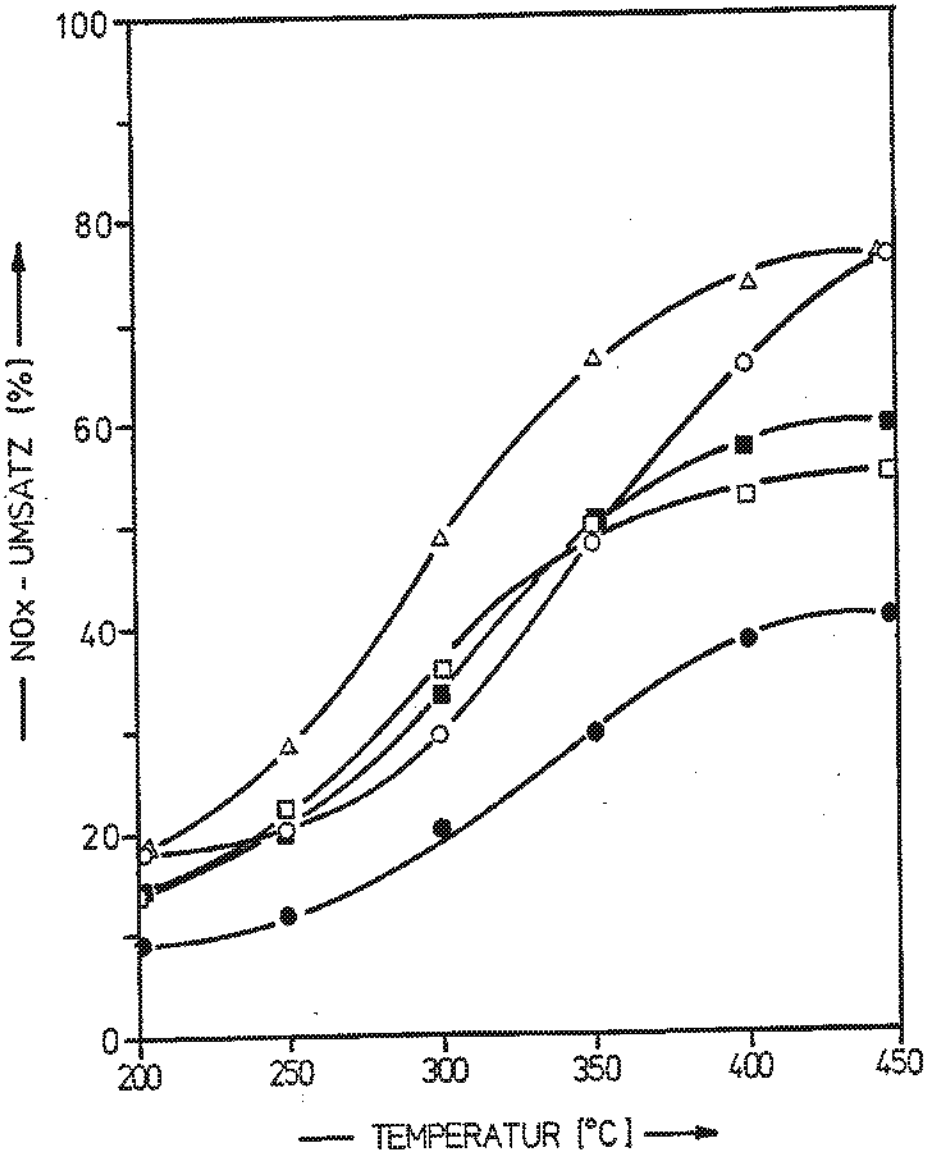
PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1157

Nummer: 38 16 600
Int. Cl.⁴: B 01 J 21/20
Anmeldetag: 14. Mai 1988
Offenlegungstag: 23. November 1989

3816600

REGENERATION DES KATALYSATORS K 1
EINFLUSS DER SÄUREKONZENTRATION

Abb. 1



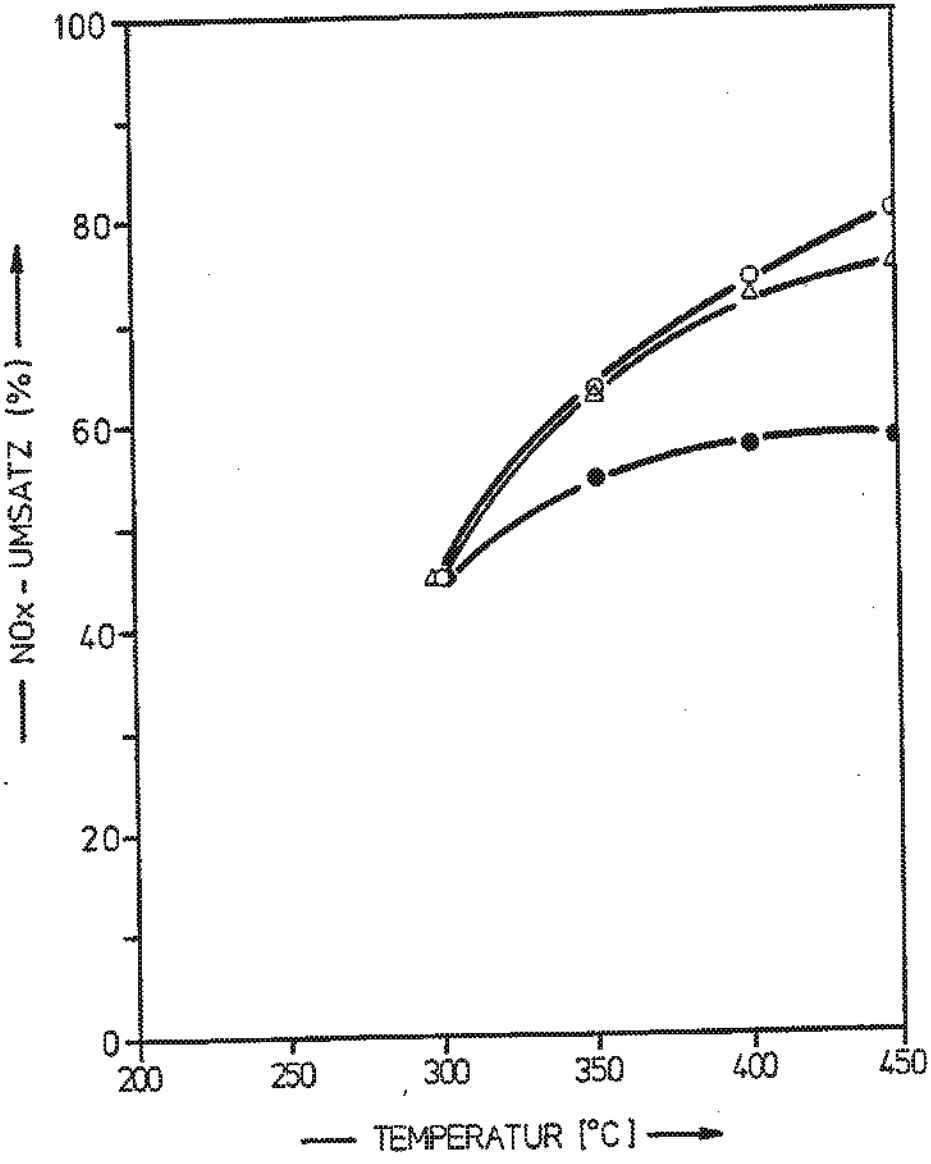
○ Frischkatalysator
● desaktivierter Katalysator
□ Behandlung mit Salzsäure 2%ig
■ " " 5%ig
△ " " 10%ig

908 847/332

KATALYSATOR K 2

REGENERATION MIT 10%iger SALZSÄURE

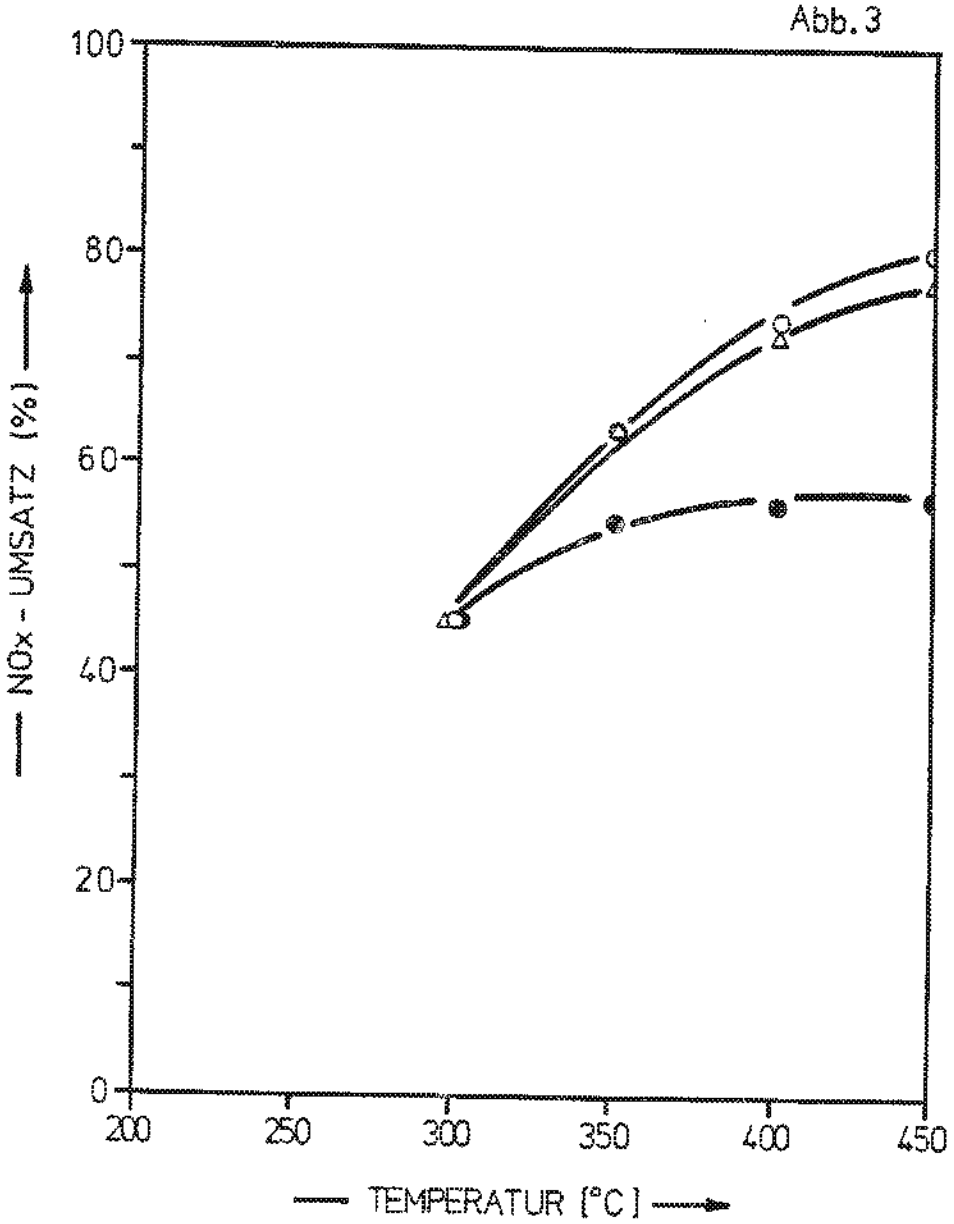
Abb. 2



KATALYSATOR K 2

REGENERATION MIT 10 gew.%iger SALPETERSÄURE

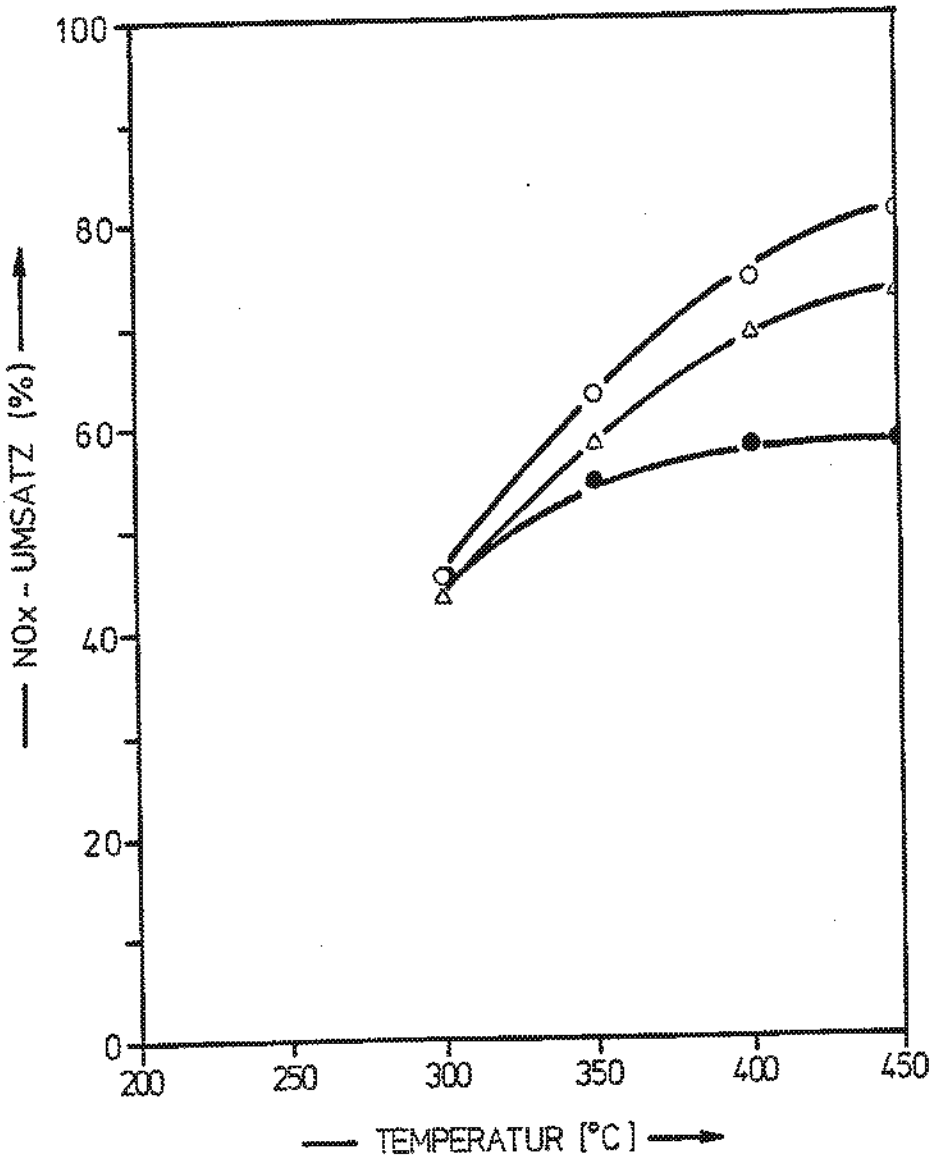
Abb. 3



KATALYSATOR K 2

REGENERATION MIT 2 gew.%iger SCHWEFELSÄURE
MIT 0,35 Gew.% H_2O_2

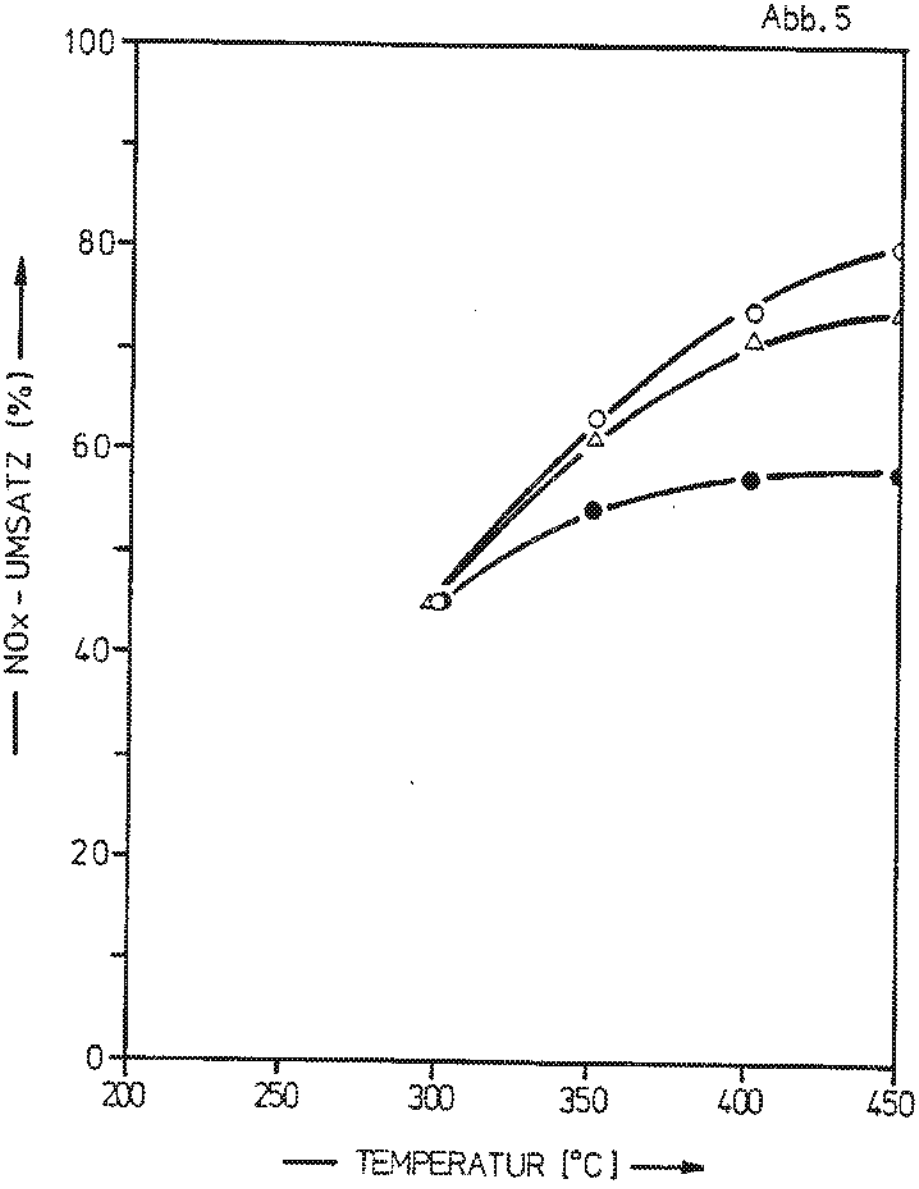
Abb. 4



KATALYSATOR K 2

REGENERATION MIT 10gew.%iger ESSIGSÄURE

Abb. 5

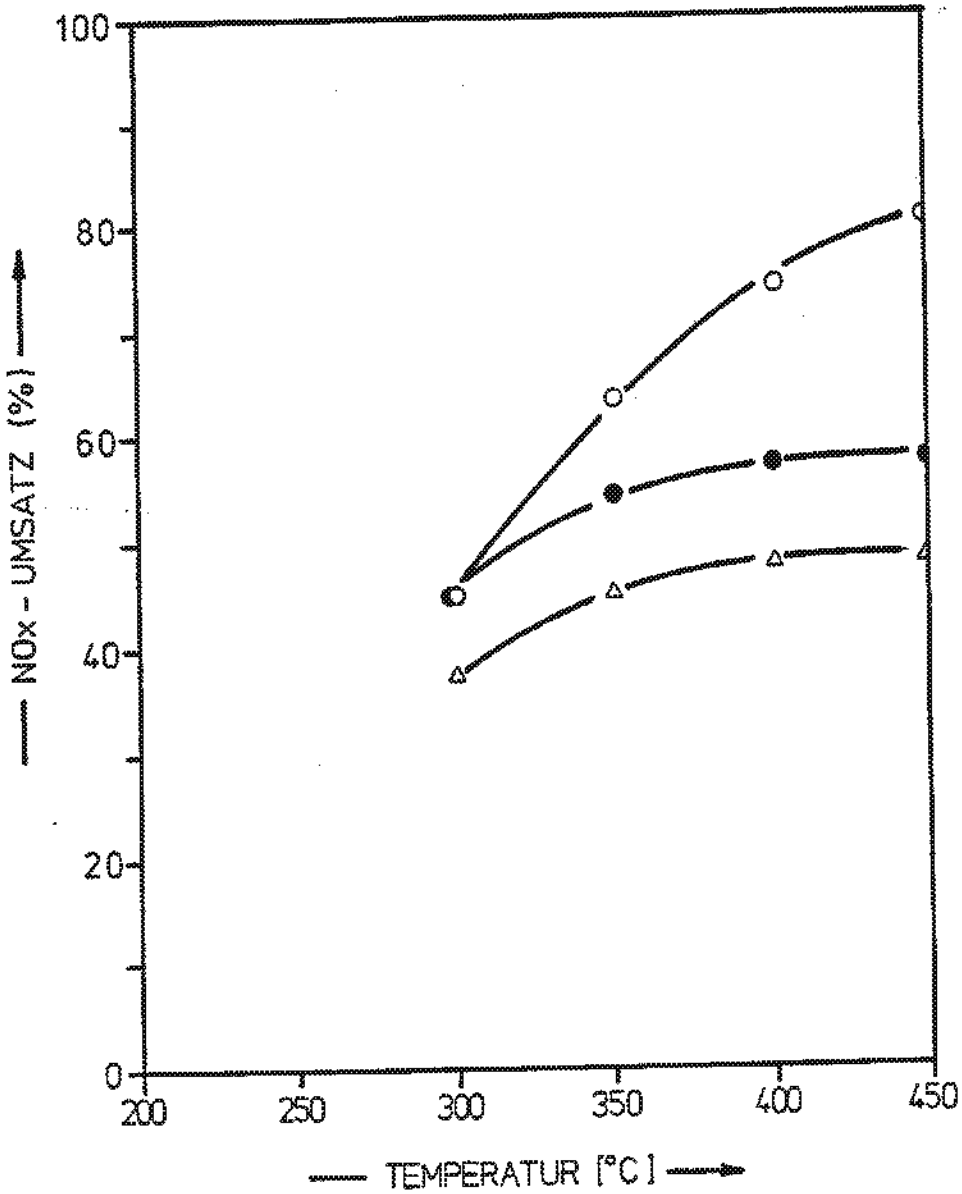


KATALYSATOR K 2

REGENERATIONSVERSUCH

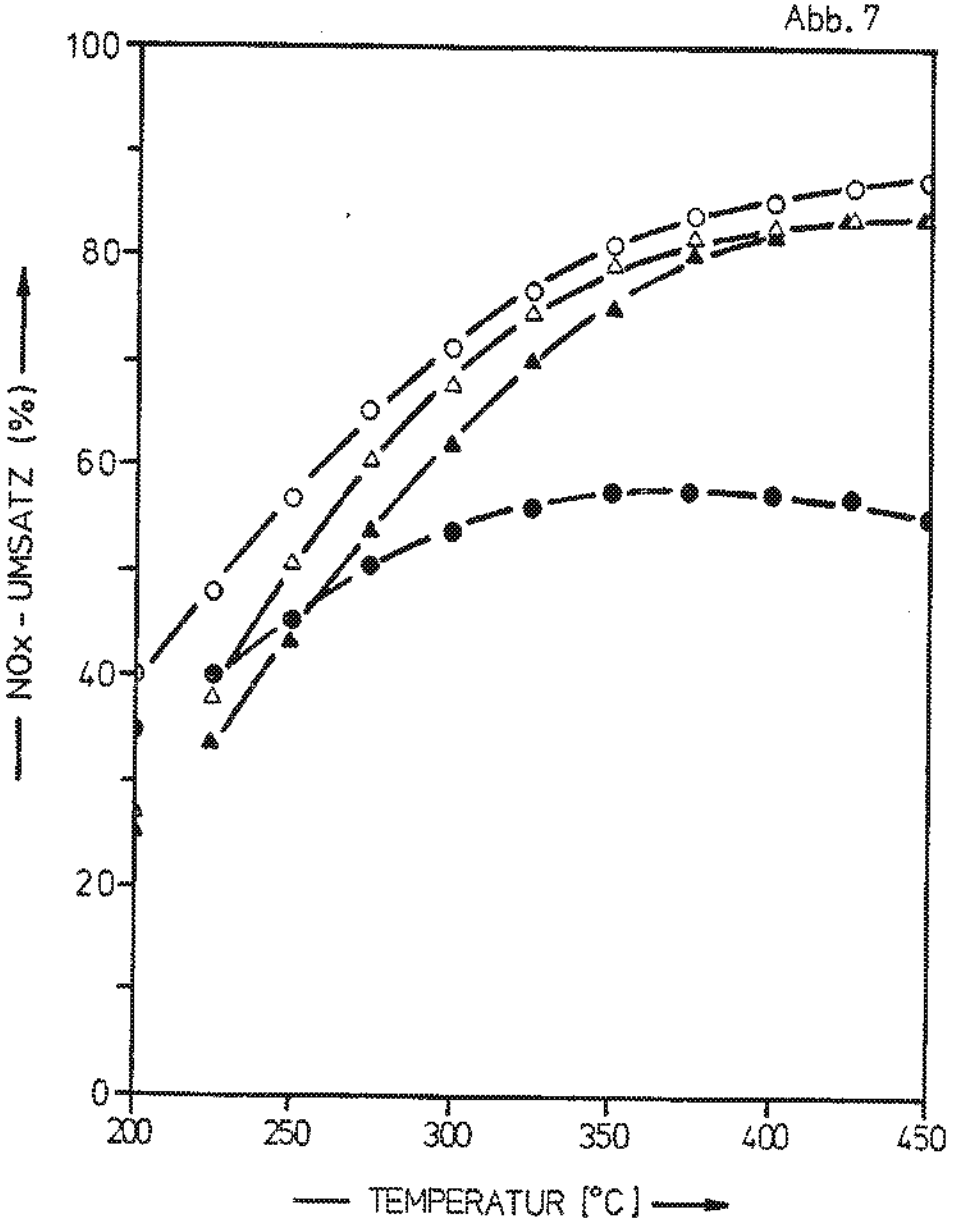
MIT 10gew.%iger OXALSÄURE

Abb. 6



REGENERATION DES KATALYSATORS K3

Abb. 7



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number: 0 208 490
A1

(12) # EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 86305054.8

(22) Date of filing: 27.06.86

(51) Int.Cl.⁴: B 01 D 53/34

(30) Priority: 01.07.85 DK 2994/85

(43) Date of publication of application:
14.01.87 Bulletin 87/3

(84) Designated Contracting States:
AT CH DE LI SE

(71) Applicant: A/S NIRO ATOMIZER
No. 305 Gladsaxevej
DK-2860 Soeborg(DK)

(72) Inventor: Moller, Jens Thoustg
No. 14 Pilegardsvej
DK-3450 Allerod(DK)

(72) Inventor: Jacobsen, Niels
61 Classensgade
DK-2100 Copenhagen(DK)

(72) Inventor: Nielsen, Kirsten Krogh
No. 59 Ornebakken
DK-2840 Holte(DK)

(72) Inventor: Rasmussen, Stig
No. 23 Kogevejen
DK-4621, Gadstrup(DK)

(74) Representative: Wilkinson, Stephen John et al,
c/o Stevens, Hewlett & Perkins 5 Quality Court Chancery Lane
London WC2A 1HZ(GB)

(54) A process for removal of mercury vapor and vapor of chlorodibenzodioxins and -furans from a stream of hot flue gas.

(57) Mercury vapor and/or vapor of chlorodibenzodioxins and/or vapor of chlorodibenzofurans are removed from a stream of hot flue gas together with acidic components of the flue gas in a spray absorption process. The absorbent used in said process is an aqueous liquid which besides alkaline components contains suspended activated carbon.

EP 0 208 490 A1

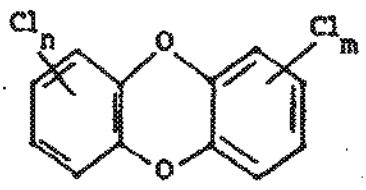
A process for removal of mercury vapor and vapor of chlorodibenzo-dioxins and -furans from a stream of hot flue gas.

FIELD OF THE INVENTION.

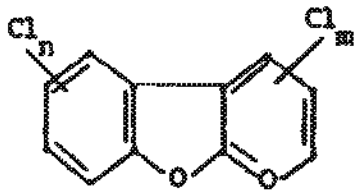
It is a well recognized fact that flue gases often contain mercury vapor in such amounts that their release into the atmosphere is regarded as being hazardous. This especially applies to flue gases from incineration plants where domestic refuse is incinerated but also flue gas formed by combustion of certain coals may contain mercury vapor in such amounts that it is highly desirable to remove a substantial part of said mercury vapor before releasing the flue gas into the atmosphere.

In the present specification and the attached claims the term mercury vapor means elementary mercury as well as mercury-containing chemical compounds in the vapor phase.

In recent years a growing concern has arisen as to the presence in flue gases of the toxic polychlorodibenzodioxines (PCDD) and polychlorodibenzofurans (PCDF). Said two series of compounds may be represented by the following formulae



PCDD



PCDF

wherein n and m each independently is an integer from 0 through 4 provided that n + m is at least 2.

PCDD and PCDF are present in flue gases from incineration plants and in minor proportion also in the

flue gases from power plants. In flue gases these compounds are primarily present in vapor phase and in the present specification the above abbreviations denote the compounds as vapors.

The extremely high toxicity of certain of these compounds makes it desirable to avoid their release into the atmosphere.

DESCRIPTION OF PRIOR ART.

Numerous methods have been suggested for removing or recovering mercury from gases. However, the majority of the prior art processes have been created with the purpose of removing mercury from relative small amounts of gas having high mercury concentration. These processes are not suitable for cleaning flue gas since costs of chemicals would be prohibitive or operation would be impracticable in connection with large volumes of flue gas.

Processes for removing mercury from air of relatively low mercury content have also been suggested. Such a process is disclosed in published European Patent Application No. 1.456. (Akzo N.V.). Said process which is described as particularly suitable for the removal of mercury from air which is vented from buildings, is based on the principle that mercury vapor is absorbed as mercury chloride when passing a bed of activated carbon having a specific chlorine content. According to the specification to said European application high moisture content of the gas from which mercury is to be removed, should be avoided since the effectiveness of the activated carbon is reduced thereby. From said specification it also appears that activated carbon used in a stationary bed without chlorine is unsatisfactory as absorbent for mercury and has a very low capacity for that purpose.

The process of said European application seems unsuitable for treating flue gas since it would require the total amount of flue gas to be passed through a bed of activated carbon to which gaseous chlorine is added, which obviously involves the risk that a surplus of chlorine may be entrained with the flue gas to the atmosphere.

A process for removing mercury vapor from a hot hydrogene chloride-containing flue gas is disclosed in published European patent application no. 13.567, (Svenska Fläktfabriken). According to said process the gas which contains hydrogen chloride and minor amounts of mercury vapor, is contacted with powdered calcium hydroxide, preferably in a fluidized bed. The hydrogen chloride in the gas reacts with the calcium hydroxide to form calcium chloride which apparently is essential to the removal of mercury. Said process is restricted to gases having a substantial contents of hydrogen chloride. This condition will often be fulfilled by the flue gas from a waste incineration plant while flue gasses from other sources may be deficient in that respect.

US patent specification 4.273.747 (Rasmussen) discloses removal of mercury from hot waste gasses by atomizing an aqueous liquid into the waste gasses in the presence of fly ash suspended in the gas and subsequently separating the fly ash together with a substantial part of the mercury originally present as vapor. It is essential that by said treatment the gas stream is cooled from a temperature of at least 200°C to a temperature below 160°C. The aqueous liquid may be just water or it may be an aqueous solution or suspension of an alkaline compound, preferably calcium hydroxide.

Obviously said method will not be suitable in case it is not acceptable to cool the gas to the

extent required or if the amount of fly ash is insufficient due to the use of a preceding fly ash separation. Even when the conditions as to fly ash contents of the flue gas and cooling are satisfied it would in certain applications be desired to increase the efficiency of the removal of mercury vapor in said process.

Efforts to reduce the PCDD and PCDF levels in flue gas have hitherto mainly concentrated on thermal destruction. A reliable thermal destruction is, however, difficult to establish, since a very high temperature is required to ensure a complete destruction.

According to a paper of A.J. Teller and J. D. Lauber : "Control of Dioxin Emissions from Incineration" presented at the 76th annual meeting of the Air Pollution Control Association, Atlanta, Georgia, June 19 - 24, 1983, dioxin theoretic estimations indicate that emission may be reduced by condensing the dioxin thereof. However, A. Nottrodt et al: "Emissionen von polychlorierten Dibenzodioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen aus Abfallverbrennungsanlagen", Müll und Abfall 11/84, p. 313-327 (Erich Schmidt Verlag GmbH Berlin, Bielefeld, München) state results showing high vapor phase concentrations after several wet scrubbings with flue gas temperatures lower than those obtained in the theoretic estimations made in said paper by Teller and Lauber.

Consequently a need excists for efficient measures for removing not only mercury vapor but also PCDD and PDCF vapors from flue gases.

SUMMARY OF THE INVENTION.

The present invention is directed to a novel process for efficient removal of mercury vapor and PCDD

and PCDF from a stream of hot flue gas, which process provides a simultaneous removal of acidic components of the flue gas.

It has turned out that incorporation of a relatively small amount of activated carbon in an alkaline feed suspension to be spraydried in a spray absorption process enables a surprising improvement of the ability of the process to remove mercury, PCDD and PCDF.

Consequently the process according to the invention is characterized in that an aqueous liquid which besides alkaline components comprises suspended activated carbon is spray dried in the flue gas which subsequently is freed from the resulting particulate material.

The amount of activated carbon to be used depends on the amount of mercury vapor as well as PCDD and PCDF in the flue gas, on the limits for emission which it is intended to meet, on the extent to which cooling of the gas is permissible, on the proportion of fly ash and the character thereof, etc.

Usually the amount of activated carbon will correspond to at least 5 mg per Nm^3 flue gas to be treated. For economic reasons the amount will usually not exceed 500 mg per Nm^3 flue gas, peferrably not 200 mg per Nm^3.

Since the prior art describes activated carbon as not being very suitable for absorption of mercury vapor when no chlorine is present and since high moisture conditions are described as harmful to mercury sorption by means of activated carbon together with chlorine it could not be predicted that a very efficient mercury removal is obtained by the very simple measures prescribed by the present process. It is also surprising that the rather small additions of activatet carbon to

the aqueous liquid to be atomized, which come into consideration by the present process, enables a reduction of PCDD and PCDF levels to extremely low values.

The preferred alkaline component for the simultaneous removal of acidic components of the gas is calcium hydroxide which by chemical reaction absorbs e.g. sulphur oxides and hydrogen chloride. However, it is to be observed that by the process of the invention presence of hydrogen chloride and consequently production of calcium chloride is not necessary to achieve an efficient removal of mercury vapor.

The fact that in the present process the activated carbon is initially present in aqueous suspension in the atomized droplets and subsequently is embedded in the particulate material comprising the reaction products of e.g. calcium hydroxide and the acidic components of the gas, apparently does not have any substantial adverse influence on the absorption ability of the activated carbon, as would have been expected.

The process of the present invention may be performed using those measures which are conventional in spray absorption processes for desulfurization of flue gases, e.g. as described in US patent 4,279,873 (Felsvang et al), incorporated herein by reference.

In the typical embodiment the process of the invention is performed on a stream of flue gas the fly ash of which has previously been removed in a particle collector, e.g. an electrostatic precipitator. However, the absorption of mercury vapor by activated carbon may be used as a supplement to the absorption by means of fly ash as described in the above cited US specification 4,273,747, in which case at least a portion of the fly ash present in the flue gas stream remains in said stream during the spray absorption process and is re-

covered together with the particulate material formed by the spray absorption process.

It is also possible to add fly ash to the liquid to be atomized, thereby utilizing the sorption ability of the fly ash to reduce the requirement for activated carbon.

Also other absorbents such as silicates may be added to the liquid to be atomized to minimize the requirement as to activated carbon.

As indicated above the amount of activated carbon necessary to achieve a substantial reduction of the concentration of mercury vapor and PCDD and PCDF in the flue gas is surprisingly small. The actual amounts to be used in each individual case may easily be fixed by a person skilled in the art on the basis of a few tests.

It is an important feature of the invention that by very simple measures a very flexible process is obtained since even flue gases with substantially varying levels of Hg, PCDD and PCDF may be coped with just by changing the amount of activate carbon added to the liquid to be atomized.

The particulate material formed in the spray absorption process and typically comprising calcium sulfite, calcium sulfate, calcium hydroxide and activated carbon and possibly fly ash is preferably separated from the flue gas in a baghouse which enables a prolonged contact between the particulate material and the flue gas.

In the following the process according to the invention will be further illustrated by means of examples.

In these examples analysis was performed on flue gas withdrawn by means of a heated probe with glass lining and equipped with a glass wool filter. The mercury was collected in two impinger flasks in series

containing an aqueous 5% potassium permanganate - nitric acid solution. Mercury was analyzed by flameless atomic absorption using $NaBH_4$ as a reductant (MHS-20, Mercury/ Hydride System by Perkin Elmer, ref. 338 - A2-M 294/ 12.79).

It is to be observed that methods previously used for determination of Hg in flue gases have not always been accurate and have often indicated values lower than the actual ones. Consequently the reults obtained as to removal of Hg vapor in the following examples may not be comparable with prior art results determined by means of less accurate methods of analysis.

EXAMPLE 1

Eight test runs were performed using a partial stream of the flue gas from an incineration plant wherein domestic waste was incinerated.

The spray absorption process was performed in a spray absorber the chamber of which comprised a cylindrical portion having a diameter of 1.2 m and a hight of 0.8 m, and a conical bottom portion the cone angle of which was 60°. The spray absorber was provided with a rotary atomizer. Downstream of the spray absorber particle separation was performed using a baghouse.

An aqueous suspension of slaked lime or an aqueous solution of sodium carbonate (solids content of the suspension or solution app. 5%) was used as feed for the atomizer.

The temperature of the flue gas when led to the spray absorber was 225-300°C and the amount of fly ash therein was 0.5-1.0 g/Nm^3 in run nos. 1-5 whereas run nos. 6-8 were performed using flue gas with substantially no fly ash. The flue gas was supplied in an amount of 300 kg/h.

The concentration of mercury vapor was measured upstream of the spray absorber, between the spray ab-

sorber and the baghouse filter and downstream of the baghouse filter.

Run nos. 1 and 7 were performed for comparison and no activated carbon was added to the feed suspension of slaked lime or feed solution of sodium carbonate. In runs 2 through 6 and in run 8 activated carbon was added to said feed solution in an amount of app. 2% by weight of the solids content, corresponding to 0,04-0,05 g/Nm^3 of flue gas.

The following results were obtained:

	Run no.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Upstream of spray absorber								
Hg vapor, µg/Nm³	241	290	725	517	314	423	213	405
Absorbent	Slaked lime	Slaked lime + activated carbon	slaked lime + activated carbon	slaked lime + activated carbon	slaked lime + activated carbon	slaked lime + activated carbon	Na_2CO_3	Na_2CO_3 + activated carbon
Between spray absorber and baghouse								
Gas temperature, °C	130	130	100	160	175	165	130	130
Hg vapor, µg/Nm³	77	46	not analysed	not analysed	not analysed	not analysed	not analysed	not analysed
Downstream the baghouse								
Hg vapor, µg/Nm³	30	20	11	42	63	80	96	47
% removal	87.6	93	98.9	92.9	79.9	81.1	54.9	88.4

The above results clearly indicate that activated carbon acts as a very efficient absorbent for mercury vapor when utilized in the process of the present invention.

EXAMPLE 2

Two further test runs was made in the same plant and under similar conditions as described in example 1, except that the flue gas temperature varied between 280 and 300°C.

The results obtained are listed in the following table:

	Run No. 9	Run No. 10
Upstream of spray absorber		
PCDD[1] +PCDF, µg/Nm³	0.38	0.53
Absorbent	slaked lime	slaked lime + activated carbon
Between spray absorber and baghouse		
Gas temperature, °C	150	150
PCDD[1] +PCDF, µg/Nm³	not analysed	0.28
Downstream the baghouse		
PCDD[1] +PCDF, µg/Nm³	0.047	0.01
% removal	87.8	98.1

[1] The PCDD contents were approximately 35-45% of the total contents of PCDD and PCDF.

CLAIMS

1. A process for removal of mercury vapor and/or vapor of chlorodibenzodioxins and/or vapor of chlorodibenzofurans from a stream of hot flue gas combined with a simultaneous removal of acidic components of the flue gas, characterized in that an aqueous liquid, which besides alkaline components comprises suspended activated carbon is spray dried in the flue gas which subsequently is freed from the resulting particulate material.

2. The process of claim 1, wherein the amount of activated carbon in said aqueous liquid amounts to 5-500 mg per Nm^3 flue gas being treated.

3. The process of claim 1, wherein the amount of activated carbon in said aqueous liquid amounts to 5-200 mg per Nm^3 flue gas being treated.

4. The process of claim 1, wherein said alkaline components comprise calcium hydroxide in a quantity at least sufficient to neutralize a substantial part of the acidic components, such as sulfuroxides and hydrogen chloride, of the flue gas.

5. The process of claim 1, wherein said particulate material is recovered in a baghouse.

6. The process of claim 1, wherein at least a portion of any fly ash present in the flue gas stream remains in said stream during the spray absorption process and is recovered together with the particulate material formed by the spray absorption process.

7. The process of claim 1, wherein at least a portion of any fly ash present in the flue gas stream is collected from said stream before said aqueous liquid is spray dried therein, and at least a part of the collected fly ash is suspended in said aqueous liquid before spraying thereof.

European Patent Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application number
EP 86 30 5054

0208490

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.4)
A	US-A-4 049 399 (TELLER ENVIRONMENTAL SYSTEMS)		B 01 D 53/34
A	US-A-2 886 131 (J.R. CONLISK)		
D,A	US-A-4 273 747 (E. RASMUSSEN)		
A	US-A-4 246 242 (C.H.S. BUTLER)		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 2, 9th January 1978, page 125, abstract no. 9181j, Columbus, Ohio, US; T. HALMOE: "Micropollutants from an incineration plant lower than expected", & FAST AVFALL 1977, (1), 29-31		TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.4) B 01 D

The present search report has been drawn up for all claims

Place of search	Date of completion of the search	Examiner
THE HAGUE	26-08-1986	PYFFEROEN K.

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

X : particularly relevant if taken alone
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category
A : technological background
O : non-written disclosure
P : intermediate document

T : theory or principle underlying the invention
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date
D : document cited in the application
L : document cited for other reasons

& : member of the same patent family, corresponding document

EPO Form 1503 03 82

Espacenet

Bibliographic data: EP1386655 (A1) — 2004-02-04

Process for removing mercury from flue gases

Inventor(s): VOSTEEN BERNHARD PROF DR [DE]; BEYER JOACHIM [DE]; BONKHOFER THEODOR-GERHARD [DE]; FLETH OLAF [DE]; WIELAND ANDREA [AT]; POHONTSCH ANDREAS [DE]; KANEFKE RICO [DE]; STANDAU EWA [DE]; MUELLER CLAUS [DE]; NOLTE MICHAEL [DE]; KOELSER HEINZ PROF DR-ING HABI [DE] ± (VOSTEEN, BERNHARD, PROF.DR, ; BEYER, JOACHIM, ; BONKHOFER, THEODOR-GERHARD, ; FLETH, OLAF, ; WIELAND, ANDREA, ; POHONTSCH, ANDREAS, ; KANEFKE, RICO, ; STANDAU, EWA, ; MUELLER, CLAUS, ; NOLTE, MICHAEL, ; KOELSER, HEINZ, PROF.DR.-ING.HABIL)

Applicant(s): BAYER AG [DE] ± (BAYER INDUSTRY SERVICES GMBH & CO. OHG)

Classification: - **international:** ***B01D53/34; B01D53/64; B01D53/86; B01J27/06;*** (IPC1-7): B01D53/64
- **cooperative:** **B01D53/64**

Application number: EP20030016026 20030715 Global Dossier

Priority number(s): DE2002133173 20020722

Also published as: EP1386655 (B1) AT383193 (T) AU2003220713 (A1) AU2003220713 (B2) AU2003220713 (B8) more

Abstract of EP1386655 (A1)

Mercury is removed from flue gases of high-temperature plants by feeding bromine and/or a bromine compound to a multi-stage furnace and/or to the flue gas, and subjecting the flue gas to a multi-stage clean-up. The combustion takes place in the presence of a sulfur compound, particularly sulfur dioxide, with or without the addition of sulfur and/or a sulfur compound and/or a mixture of various sulfur compounds. The removal of mercury from flue gases of high-temperature plants, comprises feeding bromine and/or a bromine compound and/or a mixture of various bromine compounds to a multi-stage furnace and/or to the flue gas in a plant section downstream of the furnace, the temperature during the contact of the bromine compound with the flue gas being >= 500[deg]C, preferably >= 800[deg]C. The combustion takes place in the presence of a sulfur compound, particularly sulfur dioxide, with or without the addition

of sulfur and/or a sulfur compound and/or a mixture of various sulfur compounds. The flue gas is subjected to a multi-stage clean-up comprising a wet scrubber and/or a dry clean-up.

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 386 655 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.02.2004 Patentblatt 2004/06

(51) Int Cl.7: **B01D 53/64**

(21) Anmeldenummer: **03016026.1**

(22) Anmeldetag: **15.07.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(30) Priorität: **22.07.2002 DE 10233173**

(71) Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
- **Vosteen, Bernhard, Prof.Dr.**
  51061 Köln (DE)
- **Beyer, Joachim**
  51515 Kürten (DE)
- **Bonkhofer, Theodor-Gerhard**
  45159 Essen (DE)
- **Fleth, Olaf**
  41515 Grevenbroich (DE)
- **Wieland, Andrea**
  9422 Maria Rojach (AT)
- **Pohontsch, Andreas**
  02694 Grossdubrau (DE)
- **Kanefke, Rico**
  04420 Grosslehna (DE)
- **Standau, Ewa**
  06179 Langenbogen (DE)
- **Müller, Claus**
  51515 Kürten (DE)
- **Nolte, Michael**
  38642 Goslar (DE)
- **Kölser, Heinz, Prof.Dr.-Ing.habil.**
  55218 Ingelheim (DE)

(54) Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen

(57) Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, bei dem der, gegebenenfalls mehrstufigen, Feuerung und/oder dem Rauchgas in einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil eine bromhaltige Verbindung zugeführt wird, wobei die Temperatur beim Kontakt der bromhaltigen Verbindung mit dem Rauchgas mindestens 500°C, vorzugsweise mindestens 800°C, beträgt. Die Verbrennung erfolgt in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung, insbesondere Schwefeldioxid. Im Anschluss an die Feuerung wird das Rauchgas einer, gegebenenfalls mehrstufigen, Reinigung zur Abtrennung von Quecksilber aus dem Rauchgas unterzogen, welche eine Nasswäsche und/oder eine Trockenreinigung umfasst.

EP 1 386 655 A1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen.

[0002] Aufgrund der hohen Toxizität von Quecksilber, insbesondere von organisch gebundenem Quecksilber, das direkt oder indirekt über die Nahrungskette auch vom Menschen aufgenommen wird, existieren strenge Grenzwerte für die gesetzlich zulässige Emission von Quecksilber z.B. aus Verbrennungsanlagen und Kraftwerken. Trotz der heute bereits niedrigen Quecksilber-Reingaskonzentrationen - der derzeit in Deutschland zulässige Halbstundenmittelwert für Quecksilberemissionen aus Abfallverbrennungsanlagen beträgt 30 $\mu g/m^3$ i. N. tr. (i. N. tr.: im Normalzustand trocken) - werden aufgrund großer Volumenströme, beispielsweise aus Großkraftwerken, beachtliche Quecksilberfrachten erzielt, so dass eine weitere Minderung der derzeit zulässigen Grenzwerte angestrebt wird.

[0003] Diverse Verfahren zur Minderung von Quecksilberemissionen aus Kraftwerken, Abfallverbrennungsanlagen oder dgl. sind aus der Literatur bekannt. Welches der Verfahren für eine bestimmte Anwendung zweckmäßig ist, hängt stark von der eingebrachten Fracht und vom Chlorgehalt des Feuerungsgutes ab. Bei hohem Chlorgehalt ist der Anteil an ionischem Quecksilber im Rauchgas hoch. Ionisches Quecksilber lässt sich gut in Wäschern abscheiden. Das quasi-wasserunlösliche metallische Quecksilber kann beispielsweise durch den Zusatz von Oxidationsmitteln, wie Peroxide, Ozon oder Natriumchlorit, im Kesselrohgas vor der Rauchgasreinigung oder im entstaubten Kesselrohgas in ionisches Quecksilber überführt und anschließend in Wäschern abgeschieden werden. Weitere Verfahren zur Abscheidung des Quecksilbers sind: der Zusatz von Reaktionsmitteln, wie Natriumtetrasulfit, zur Bindung des Quecksilbers mittels Schwefel im Kesselrohgas vor Rauchgasreinigung oder im teilgereinigten Reingas; die verbesserte Auswaschung von ionischem Quecksilber durch pH- bzw. pCl-Absenkung in der sauren Wäsche oder durch Beaufschlagung mit 1,3,5-Triazin-2,4,6-trithiol (Trimercapto-S-triazin, TMT) in der schwach sauren oder schwach alkalischen Wäsche; die sorptive Abscheidung von ionischem und metallischem Quecksilber unter Zusatz von pulvrigen Sorbentien oder zerstäubten Suspensionen.

[0004] Bisherige Techniken zur Minderung sind nicht ausreichend effektiv und sind aufgrund ihrer z.T. hohen Zusatzinvestitionen und dem zusätzlichen Betriebsmittelverbrauch relativ teuer.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber, insbesondere zur weitgehend vollständigen Abscheidung von Quecksilber (Hg), aus Rauchgasen von Hochtemperaturprozessen bereitzustellen. Das Verfahren soll breitestmögliche Anwendung finden, wie im Falle von im Wesentlichen konstanten niedrigen Hg-Konzentrationen, z.B. in Kohlekraftwerken, aber auch im Falle von relativ hohen Hg-Konzentrationen, z.B. in der Klärschlammverbrennung, oder sehr hohen Hg-Konzentrationen z.B. in der Hausmüll- oder Sondermüllverbrennung. Des Weiteren sollte das Verfahren keiner umfangreichen Nachrüstung der Hochtemperaturanlagen bedürfen sowie möglichst geringer zusätzlicher Betriebsmittel, so dass das Verfahren kostengünstig implementiert und betrieben werden kann.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, welches darin besteht, dass der, gegebenenfalls mehrstufigen, Feuerung und/oder dem Rauchgas in einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil Brom und/oder eine bromhaltige Verbindung und/oder eine Mischung verschiedener bromhaltiger Verbindungen zugeführt wird, wobei die Temperatur beim Kontakt der bromhaltigen Verbindung mit dem Rauchgas mindestens 500°C, vorzugsweise mindestens 800°C, beträgt, die Verbrennung in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung, insbesondere Schwefeldioxid, gegebenenfalls unter Zusatz von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener schwefelhaltiger Verbindungen erfolgt und anschließend das Rauchgas einer, gegebenenfalls mehrstufigen, Reinigung zur Abtrennung von Quecksilber aus dem Rauchgas unterzogen wird, welche eine Nasswäsche und/oder eine Trockenreinigung umfasst.

[0007] Die Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen in einer der Verbrennung oder einem ähnlichen Hochtemperaturprozess nachgeschalteten Rauchgasreinigung hängt entscheidend davon ab, in welcher Speziesform das Quecksilber vor Eintritt in die Rauchgasreinigung vorliegt. Ein möglichst hoher Anteil an ionischem Quecksilber ist von Vorteil, da das ionische Quecksilber gut wasserlöslich, also auswaschbar, sowie an diversen Adsorbentien gut adsorbierbar ist. Der Zusatz von Brom bzw. bromhaltigen Verbindungen zur Feuerung bewirkt unter den gegebenen Bedingungen eines Hochtemperaturprozesses oder dgl. in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung, insbesondere in Gegenwart von Schwefeldioxid, eine weitgehende, im Wesentlichen vollständige, Oxidation des Quecksilbers und erlaubt daher eine starke Abscheidung des Quecksilbers aus Rauchgasen.

[0008] Unter Hochtemperaturanlagen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere Abfallverbrennungsanlagen, beispielsweise Hausmüll-, Sondermüll- und Klärschlammverbrennungsanlagen, sowie Kraftwerke, beispielsweise Steinkohleoder Braunkohlekraftwerke, aber auch sonstige Anlagen für Prozesse hoher Temperatur, wie z.B. das Zementbrennen, sowie Abfall mitverbrennende Hochtemperaturanlagen oder kombinierte (mehrstufige) Hochtemperaturanlagen, wie z.B. Kraftwerke oder Zementdrehrohröfen mit vorgeschalteter Abfallpyrolyse oder Abfallvergasung, verstanden. Die Dimension der Hochtemperaturanlage spielt für das erfindungsgemäße Verfahren keine Rolle.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1182

Vorteilhaft an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist gerade, dass es auf unterschiedliche Typen von Hochtemperaturanlagen und auf Hochtemperaturanlagen von unterschiedlicher Größenordnung anwendbar ist. Dies schließt Anlagen mit einem Rauchgasvolumenstrom von nur $15 \cdot 10^3$ m³ i. N. tr./h, beispielsweise zur Klärschlammverbrennung, oder von $50 \cdot 10^3$ m³ i. N. tr./h, z.B. in Sondermüllverbrennungsanlagen, oder von $150 \cdot 10^3$ m³ i. N. tr./h, z.B. in der Hausmüllverbrennung, ebenso ein wie Großkraftwerke mit z.B. $2\text{-}3 \cdot 10^6$ m³ i. N. tr./h.

[0009] Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es unerheblich, in welcher Form das zugeführte Brom vorliegt. Es ist möglich, freies oder organisch gebundenes oder anorganisch gebundenes Brom einzusetzen. Das Brom oder die bromhaltigen Verbindungen können einzeln oder im Gemisch zugeführt werden. Besonders bevorzugt wird eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff oder ein Alkalibromid, insbesondere Natriumbromid, oder eine wässrige Lösung des Alkalibromids verwendet. Durch diese Ausführungsform ist das Verfahren wirtschaftlich besonders interessant, da die Kosten für zusätzliche Betriebsmittel niedrig gehalten werden können. Weiterhin bevorzugt ist eine Ausführungsform, in der die bromhaltige Verbindung bzw. das Gemisch verschiedener bromhaltiger Verbindungen aus bromreichen Abfallstoffen, wie z.B. niedrig- oder hochhalogenierte Flüssigabfälle, bestehen, welche Teil des Verbrennungsguts sind oder dem Verbrennungsgut, beispielsweise Sondermüll, beigemengt werden.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren findet in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung statt. Die Zugabe einer bromhaltigen Verbindung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren führt zu einer Gasphasenreaktion zwischen Quecksilber und Brom in Gegenwart von Schwefeldioxid. Da bei den im Sinne dieser Erfindung üblichen Verbrennungs- und sonstigen Hochtemperaturprozessen in der Regel Schwefeldioxid entsteht, ist für das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel ein ausreichendes Angebot einer schwefelhaltigen Verbindung vorhanden. Ein ausreichendes Angebot im Sinne dieser Erfindung liegt vor, wenn unter Zugabe einer bromhaltigen Verbindung zu der Feuerung der Gehalt an Schwefeldioxid im Rauchgas vor der Rauchgasreinigung deutlich größer als Null ist. Wird bei einem Verbrennungsprozess jedoch kein oder nicht ausreichend Schwefeldioxid gebildet, muss dem Prozess eine schwefelhaltige Verbindung zugeführt werden. Dies kann in Form von freiem oder gebundenem Schwefel, beispielsweise Schwefelgranulat, Abfallschwefelsäure oder andere schwefelreiche Abfallstoffe, erfolgen. Darüber hinaus kann insbesondere auch zur Minderung eines zu hohen Gehalts an freien Halogenen im Rauchgas eine schwefelhaltige Verbindung zugesetzt werden, wenn z.B. mehr bromhaltige Verbindung zugeführt worden ist, als zur Oxidation des vorliegenden Quecksilbers notwendig ist. Die Zudosierung einer schwefelhaltigen Verbindung kann z.B. nach dem in der bisher unveröffentlichten Patentanmeldung DE 10131464 beschriebenen Verfahren zur korrosions- und emissionsarmen Mitverbrennung hochhalogenierter Abfälle in Abfallverbrennungsanlagen erfolgen. Nach diesem Verfahren wird in den primären und/oder sekundären Feuerraum Schwefel oder ein entsprechender Schwefelträger geregelt zudosiert. Die Regelung der Schwefelmenge erfolgt im Wesentlichen proportional zur mit den Abfällen eingetragenen aktuellen Halogengesamtfracht im Kesselrauchgas. Der zudosierte Schwefel verbrennt im Feuerraum zu Schwefeldioxid, was kesselintern zu einer weitgehenden Unterdrückung zwischenzeitlich gebildeter freier Halogene im Kesselrauchgas sowie nachfolgend zur stabilen Halogeneinbindung in der alkalischen Wäsche führt. Die Zudosierung von Schwefel wird so geregelt, dass der Soll-Schwefeldioxidgehalt im Rauchgas am Kesseleingang oder der Soll-Schwefeldioxidrestgehalt am Kesselende, d.h. im Kesselrohgas vor einer beispielsweise nassen Rauchgasreinigung, im stationären Betriebszustand über einen einfachen primären Regelkreis eingehalten werden.

[0011] Wird speziell Natriumbromid der Feuerung zugesetzt, so ist ein Mehrverbrauch an Schwefeldioxid zu beobachten, welcher auf die Sulfatierung des Natriumbromids im Hochtemperaturbereich zurückzuführen ist.

[0012] Andererseits stellt ein relativ hoher Gehalt einer schwefelhaltigen Verbindung, insbesondere an Schwefeldioxid, im Rauchgas keinen Nachteil für das erfindungsgemäße Verfahren dar. Ein hoher Gehalt an Schwefeldioxid kann beispielsweise bei der Verbrennung von Steinkohlen auftreten, welche üblicherweise zwischen 0,5 und 1 Gew.-% Schwefel enthalten, oder bei einer geregelten Zudosierung einer schwefelhaltigen Verbindung, welche zur Unterdrükkung zwischenzeitlich gebildeter freier Halogene (s.o.) zugesetzt wird. Unter den gegebenen Bedingungen eines Hochtemperaturprozesses findet auch in Gegenwart von überschüssigem Schwefeldioxid die Oxidation des Quecksilbers statt, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch den Zusatz einer oder mehrerer bromhaltiger Verbindungen erzielt wird. Darin liegt ein besonderer Vorteil des vorliegenden Verfahrens, denn die Oxidation des Quecksilbers durch den Zusatz von bromhaltigen Verbindungen zeigt sich - anders als durch den Zusatz von chlorhaltigen Verbindungen - weitgehend unempfindlich gegenüber einem Überschuss an Schwefeldioxid.

[0013] Die Zugabe einer bromhaltigen Verbindung sowie gegebenenfalls einer schwefelhaltigen Verbindung erfolgt erfindungsgemäß zur Feuerung und/oder zum Rauchgas in einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil, wobei die Temperatur beim Kontakt der bromhaltigen Verbindung mit dem Rauchgas mindestens 500°C, vorzugsweise mindestens 800°C, beträgt. Die bromhaltige Verbindung, z.B. Natriumbromid, kann entweder in fester, z.B. als Salz, oder flüssiger Form, z.B. als wässrige Lösung, dem zu verfeuernden Abfallgemisch, der Kohle oder dgl. vor der Feuerung beigemengt werden. Die Zugabe kann auch in einen der Feuerung vorgeschalteten Anlagenteil erfolgen, beispielsweise einer Pyrolysetrommel, welche z.B. dem thermischen Aufschluss mitverbrannter Abfallstoffe dient, oder einer Kohlemühle. Die Verbindung kann ebenso während des Verbrennungsprozesses zugeführt werden. Umfasst die Feuerung mehrere Stufen, z.B. eine primäre und eine sekundäre Feuerung, kann die bromhaltige Verbindung in eine oder

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1183

beide Brennkammern, beispielsweise in den Drehrohrofen und/oder die Nachbrennkammer, ebenfalls in fester oder flüssiger Form eingeführt werden. Vorzugsweise wird eine wässrige Lösung der Verbindung in einer der Brennkammern eingedüst. Ferner kann die Zugabe auch nach der Verbrennung, z.B. in einem nachgeschalteten Abhitzekessel, erfolgen, sofern die Temperatur des Rauchgases ausreichend hoch ist, d.h. mindestens 500°C, insbesondere mindestens 800°C, beträgt. In anderen Hochtemperaturprozessen, wie z.B. dem Zementbrennen, wird beispielsweise der heiße Ofenkopf des Zementdrehrohrofens und/oder die befeuerte Entsäuerungsstufe des nachgeschalteten Zementrohmehlvorwärmers mit der bromhaltigen Verbindung bestückt.

[0014] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es auch möglich, die bromhaltige Verbindung, beispielsweise eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff oder von Natriumbromid, fein dispergiert der Verbrennungsluft und/oder gegebenenfalls einem rückgeführten Teilstrom, insbesondere rückgeführtem Rauchgas, rückgeführter Asche und rückgeführten Flugstäuben, zuzuführen.

[0015] Um eine möglichst vollständige, insbesondere 100%ige, Oxidation des Quecksilbers durch die Zugabe einer bromhaltigen Verbindung zu erzielen, wird die bromhaltige Verbindung bevorzugt in einem Massenverhältnis von Brom zu Quecksilber im Bereich von 10^2 bis 10^4 zugegeben. Wird die bromhaltige Verbindung in großem Überschuss zugefügt, wirkt sich dies nicht nachteilig auf das erfindungsgemäße Verfahren aus. Ein zu großer Überschuss muss jedoch vermieden werden, nicht zuletzt aus Kostengründen. Gegebenenfalls müssen zwischenzeitlich gebildete freie Halogene, wie z.B. freies Brom, durch die Zugabe einer schwefelhaltigen Verbindung unterdrückt bzw. stabil eingebunden werden (s.o.), da auch Bromemissionen in der Regel gesetzlich festgelegten Grenzwerten unterliegen.

[0016] Die Oxidation von Quecksilber kann prinzipiell auch durch chlorhaltige oder jodhaltige Verbindungen erfolgen. Es zeigt sich jedoch, dass bromhaltige Verbindungen Quecksilber unter den gegebenen Bedingungen von Hochtemperaturprozessen, wie der Temperatur, und insbesondere auch bei einem hohen Gehalt an Schwefeldioxid (s.o.) wirksamer oxidieren als chlorhaltige Verbindungen. Jodhaltige Verbindungen oxidieren im Vergleich zu bromhaltigen Verbindungen Quecksilber wirksamer. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren allerdings bromhaltige Verbindungen bevorzugt eingesetzt. Gegebenenfalls in den Abfallstoffen, z.B. in Sondermüll, vorliegende chlor- oder jodhaltige Verbindungen tragen demnach zur Oxidation des Quecksilbers bei. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das erfindungsgemäße Verfahren zusätzlich zu den bromhaltigen Verbindungen in Gegenwart von Chlor und/oder Jod und/oder einer chlorhaltigen Verbindung und/oder einer jodhaltigen Verbindung und/oder einem Gemisch solcher Verbindungen. Die chlorhaltige und/oder jodhaltige Verbindung kann beispielsweise in Form von chlor- oder jodreichen Abfallstoffen in Ergänzung zu oder unter teilweisem Ersatz der zugesetzten bromhaltigen Verbindung zugeführt werden.

[0017] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren folgt nach der Verbrennung oder einem ähnlichen Hochtemperaturprozess unter Zusatz einer bromhaltigen Verbindung eine Reinigung des Rauchgases, wodurch das oxidierte Quecksilber möglichst weitgehend aus dem Rauchgas abgeschieden wird. Verschiedene Rauchgasreinigungsverfahren zur Abscheidung von u.a. ionischem Quecksilber sind aus dem Stand der Technik bekannt. Sie basieren entweder auf einer Nasswäsche oder einer Trockenreinigung oder einer Kombination beider und kann ggf. mehrstufig sein. Die Nasswäsche umfasst z.B. eine saure Wäsche, welche beispielsweise in einer mit Kreislaufwaschwasser bedüsten Quenche, einem Druckdüsen- oder Rotationszerstäuberwäscher oder einem Füllkörperwäscher erfolgt. Eine Wäsche kann aber ggf. auch nur schwachsauer oder alkalisch ausgeführt sein, beispielsweise im Fall niedriger Chlorwasserstofffrachten, aber hoher Schwefeldioxidfrachten.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Rauchgasreinigung eine mehrstufige nasse Rauchgaswäsche mit mindestens einer stark sauren (pH kleiner 1) und/oder mindestens einer schwach sauren (pH 3-4) und/oder mindestens einer alkalischen Waschstufe.

[0019] Die Rauchgasreinigung kann auch eine auf der Adsorption von ionischen Quecksilberverbindungen basierende Trockenreinigung umfassen. Eine solche Reinigung kann beispielsweise durch quasitrockene Entschwefelung in einem Sprühtrockner durchgeführt werden, welcher mit einer Kalkmilch-Kohle-Suspension beaufschlagt ist, oder mit Hilfe von Festbettadsorbern, z.B. auf Basis von körniger Aktivkohle oder von Herdofenkoks oder von Mischungen derartiger Adsorbentien mit gekörntem Kalk, oder mit Hilfe von Flugstromadsorbern, z.B. elektrostatischen Gasreinigungsfiltern (EGR-Filter), oder mit Hilfe von Gewebefiltern, welche mit einem eingeblasenen feinpulvrigen Kalkhydrat-Aktivkohle- oder Kalkhydrat-Herdofenkoks-Gemisch beaufschlagt sind. Auch Zeolithe eignen sich zur Abscheidung von quecksilberhaltigen Verbindungen. Im Bezug auf die trockene Rauchgasreinigung zeigt sich ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Anwendung des Verfahrens ist insbesondere auch für jene Hochtemperaturanlagen interessant, welche über keine nasse Rauchgasreinigung, sondern ausschließlich über eine trockene Reinigung mit einer Quecksilbersorptionsstufe verfügen. Quecksilberbromid $HgBr_2$ adsorbiert stärker an Trockensorbentien als Quecksilberchlorid $HgCl_2$. Beispielsweise verstärkt sich die Adsorption von Quecksilber am Flugstaub von EGR-Filtern.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Rauchgasreinigung daher mindestens eine trockene oder quasitrockene, auf Adsorption basierende Reinigungsstufe, insbesondere unter Verwendung von elektrostatischen oder filternden Staubabscheidern.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1184

[0021] Des weiteren werden die mit Quecksilber beladenen Flugstäube aus gegebenenfalls vorhandenen Staubabscheidern zwecks Quecksilberentfrachtung vorzugsweise thermisch nachbehandelt, insbesondere in einer auf Temperaturen von mindestens 200°C beheizten Drehtrommel.

[0022] Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren der Quecksilbergehalt des Rauchgases, insbesondere der Gehalt an metallischem Quecksilber, nach der Rauchgasreinigung kontinuierlich gemessen und anhand des gemessenen Quecksilbergehalts die Menge an zugeführtem Brom und/oder bromhaltigen Verbindungen und/oder der Mischung bromhaltiger Verbindungen sowie gegebenenfalls Schwefel und/oder schwefelhaltigen Substanzen und/oder der Mischung schwefelhaltiger Substanzen geregelt. Ein relativ hoher Gehalt an metallischem Quecksilber im Rauchgas ist ein Indikator dafür, dass die Oxidation des Quecksilbers unvollständig verläuft und damit das Quecksilber in der Rauchgasreinigung unvollständig abgetrennt wird. Um Quecksilber möglichst vollständig zu oxidieren, muss in einem solchen Fall mehr bromhaltige Verbindung zugeführt werden. Zusätzlich kann der Gehalt an ionischem Quecksilber nach der Rauchgasreinigung gemessen werden und daraus der Abscheidegrad des ionischen Quecksilbers in der Rauchgasreinigung bestimmt werden. Der Gehalt an metallischem Quecksilber und ggf. an Quecksilber insgesamt im Kesselrohgas kann nach entsprechender Gasaufbereitung beispielsweise mit Hilfe eines Differenz-Absorptionsphotometers gemessen werden. Die kontinuierliche Messung von metallischem Quecksilber und ggf. auch von Quecksilber insgesamt im Reingas nach der nassen und/oder trockenen Rauchgasreinigung erfolgt vorzugsweise vor einer gegebenenfalls vorhandenen, nachgeschalteten SCR-Entstickungsanlage (SCR: selective catalytic reduction), da der metalloxidreiche Festbettkatalysator erhebliche Mengen an metallischem Quecksilber adsorbiert.

[0023] Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Beispiele unter Bezugnahme auf die anliegenden Figuren näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 ein Schema einer Sondermüllverbrennungsanlage

Figur 2 ein Diagramm, welches den Gehalt von metallischem Quecksilber (Hg_{met}) im gewaschenen Kesselrauchgas, d.h. im Reingas, nach der Nasswäsche in µg/m³ i. N. tr. (Kurve 21, linke Ordinate) sowie den Gesamtgehalt von Brom (Br_{ges}) im Kesselrauchgas in mg/m³ i. N. tr. (Kurve 22, rechte Ordinate) in Abhängigkeit von der Zeit darstellt,

Figur 3 ein Diagramm, welches den Gesamtgehalt von Quecksilber (Hg_{ges}) im Kesselrauchgas, d.h. zugleich im Kesselrohgas, vor der Nasswäsche in µg/m³ i. N. tr. (Kurve 31, linke Ordinate) sowie den Gehalt von metallischem Quecksilber (Hg_{met}) im Reingas nach der Nasswäsche in µg/m³ i. N. tr. (Kurve 32, rechte Ordinate) in Abhängigkeit von der Zeit darstellt,

Figur 4 ein Diagramm, welches den Gesamtgehalt von Brom (Br_{ges}) im Kesselrauchgas, d.h. zugleich im Kesselrohgas, vor der Nasswäsche in mg/m³ i. N. tr. (Kurve 41, linke Ordinate) sowie den Gehalt von metallischem Quecksilber (Hg_{met}) im Reingas nach der Nasswäsche in µg/m³ i. N. tr. (Kurve 42, rechte Ordinate) als Funktion der Zeit darstellt,

Figur 5 ein Diagramm, welches das Massenverhältnis von Brom zu Quecksilber im Kesselrauchgas (Kurve 51, linke Ordinate) sowie den erzielten Gesamtabscheidegrad von Quecksilber in der mehrstufigen Nasswäsche in % (Kurve 52, rechte Ordinate) als Funktion der Zeit darstellt,

Figur 6 ein Diagramm, welches das Gewichtsverhältnis von metallischem Quecksilber zur Summe aus metallischem und ionischem Quecksilber (Hg_{met}/Hg_{ges}), d.h. den Hg_{met}-Speziesanteil im Kesselrohgas, in Gew.-% als Funktion des Gesamtgehaltes an Chlor (Kurve 61) bzw. an Brom (Kurve 62) im Kesselrohgas in mg/m³ i. N. tr. darstellt,

Figur 7 ein Diagramm, welches den Gesamtgehalt an Quecksilber (Hg_{ges}) im entstaubten Rohgas nach der elektrostatischen Gasreinigung (Kurve 71, linke Ordinate) bzw. den Gehalt an metallischem Quecksilber (Hg_{met}) nach der elektrostatischen Gasreinigung (Kurve 72, linke Ordinate) sowie die durch Quecksilberzudosierung herbeigeführte Anhebung des Gesamtgehalts an Quecksilber (Hg_{ges}) im Kesselrauchgas (Kurve 73, rechte Ordinate) als Funktion der Zeit darstellt,

Figur 8 ein Diagramm, welches das Gewichtsverhältnis von metallischem Quecksilber (Hg_{met}) zu der Summe aus metallischem und ionischem Quecksilber (Hg_{ges}), d.h. den Hg_{met}-Speziesanteil (Hg_{met}/Hg_{ges}), im entstaubten Kesselrohgas nach der elektrostatischen Gasreinigung in Gew.-% (Kurve 82) sowie den Gesamtgehalt an Brom (Br_{ges}) im Kesselrauchgas in mg/m³ i. N. tr. (Kurve 81) als Funktion der Zeit darstellt.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1185

Figur 9 ein Schema eines Industriekraftwerks mit zwei Schmelzkammerkesseln.

Beispiele

[0024] Die Beispiele 1-4 wurden in einer dem Schema in Figur 1 entsprechenden Sondermüllverbrennungsanlage der Bayer AG in Leverkusen durchgeführt. Der Drehrohrofen 3 als primärer Feuerraum wird mit Feststoffabfällen aus dem Bunker 1 über einen Krangreifer 2, mit Flüssigabfällen aus einem Flüssigabfalltank sowie mit Abfallgebinden über eine Gebindeaufgabe befeuert. Auch die Nachbrennkammer 4 als sekundärer Feuerraum wird mit Flüssigabfällen befeuert. Das Rauchgas wird über den Abhitzekessel 5 abgekühlt und anschließend, als sogenanntes Kesselrohgas, der nassen Rauchgasreinigung (mehrstufige Wäsche) zugeführt, welche eine Quenche 6, einen sauren Rotationszerstäuberwäscher 7, einen alkalischen Rotationszerstäuberwäscher 8 und eine elektrostatische Gasreinigung mit Wasserdampf-Teilkondensation 9 (KEGR) umfasst. Über Saugzüge 10 gelangt das gewaschene Rauchgas, als sogenanntes Reingas, in die nachgeschaltete katalytische Entstickungsanlage 11 (selektive katalytische Entstickung des Reingases mittels Ammoniak) und wird von dort über den Kamin 12 emittiert. Der Gehalt an metallischem Quecksilber (Hg_{met}) sowie gegebenenfalls der Gesamtgehalt an Quecksilber (Hg_{ges}) im gewaschenen Reingas nach KEGR wurde - nach entsprechender Aufbereitung - an der Messstelle 16 mit Hilfe eines Differenz-Absorptionsphotometers kontinuierlich bestimmt. Der Gehalt an Quecksilber insgesamt (Hg_{ges}) im emittierten Reingas wurde an der Messstelle 17, d. h. in einer Kaminhöhe von 22 m, quasikontinuierlich bestimmt durch Amalgamierung an einer periodisch ausgeheizten Goldfolie mit nachfolgendem Differenz-Absorptionsphotometer.

[0025] Beispiel 5 beschreibt die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Kohlekraftwerk der Bayer AG in Uerdingen, welches im Wesentlichen einen Schmelzkammerkessel und eine kraftwerkstypische Rauchgasreinigung, bestehend aus einer trockenen elektrostatischen Gasreinigung (EGR), einem schwachsauren, auf Kalkstein basierten Nasswäscher zur Rauchgasentschwefelung sowie einer SCR-Entstickungsanlage (SCR: selective catalytic reduction), umfasst.

Beispiel 1

[0026] Über einen Zeitraum von 116 Minuten wurde dem sekundären Feuerraum (Nachbrennkammer 4) über die Schauluke 15 eine Serie von Proben von metallischem Quecksilber in Kunststoffkapseln zugeführt (in Summe 3400 g, siehe Tabelle 1). Die Zugabe erfolgte in Abständen von ca. 5-10 Minuten mit zunehmender Quecksilbermenge. Das eingeworfene Quecksilber verdampft innerhalb von ca. 2-4 Minuten; demzufolge können die im Kesselrauchgas mit einem Volumenstrom von ca. $45 \cdot 10^3$ m^3 i. N. tr./h aufgetretenen momentanen Spitzenkonzentrationen an Quecksilber abgeschätzt werden. Die Abschätzung liefert zum Versuchsende hin Spitzenkonzentrationen von mehr als $130 \cdot 10^3$ $\mu g/m^3$ i. N. tr.

Tabelle 1:

Zugabe der Hg-Proben			
Uhrzeit	**Hg-Menge [g]**	**Uhrzeit**	**Hg-Menge [g]**
9:24	5	10:32	180
9:32	10	10:37	200
9:38	15	10:43	220
9:49	20	10:48	240
9:54	40	10:53	260
9:59	60	10:58	280
10:04	80	11:03	300
10:09	100	11:08	310
10:15	120	11:13	320
10:20	140	11:20	340
10:26	160		
Versuchsdauer [min]		**Hg-Gesamtmenge [g]**	
116		**3400**	

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1186

[0027] Während des Versuchszeitraums wurde durch Mitverbrennung eines hochbromierten Flüssigabfalls (Zugabe zum Drehrohrofenkopf) im Kesselrauchgas von $45 \cdot 10^3$ m³ i.N. tr./h ein Bromgehalt von ca. $4 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. aufrechterhalten, wie die Kurve 22 (rechte Ordinate) in Figur 2 zeigt (Bestimmung anhand des Durchsatzes und Bromgehaltes des hochbromierten Flüssigabfalls). Der Rest-SO_2-Gehalt im Kesselrohgas vor der Quenche war dabei mittels Zudosierung von Schwefelgranulat zum Drehrohrofenkopf auf $5{,}5 \cdot 10^3$ mg/Nm³ i. N. tr. ungewöhnlich hoch eingestellt (direkte SO_2-Messung im Kesselrohgas vor der Quenche). Damit war sichergestellt, dass für das erfindungsgemäße Verfahren ein ausreichendes Angebot an Schwefeldioxid vorhanden war. Das sonstige Verbrennungsgut bestand aus Festabfällen und schwachchlorierten Lösemitteln. Vor, während und nach der Quecksilberzugabe wurde an der Messstelle 16, d.h. nach der Rauchgasreinigung, der Gehalt an Quecksilber im Rauchgas gemessen. Wie die Kurve 21 (linke Ordinate) in Figur 2 zeigt, steigt trotz der Zugabe von erheblichen Quecksilbermengen der Gehalt an metallischem Quecksilber, welches durch die Wäsche durchschlägt, praktisch nicht an.

[0028] Darüber hinaus sind in Tabelle 2 die momentanen Austragungsströme von Quecksilber um 11:30 Uhr, d.h. kurz nach der Zugabe der letzten Quecksilberprobe und damit zum Zeitpunkt der höchsten Quecksilberkonzentration, aufgeführt, welche mit den Wäscherabwässern der nassen Rauchgasreinigung ausgetragen wurden. Umfangreiche abwasserseitige Messungen belegen, dass ca. 99,93 % des insgesamt ausgetragenen Quecksilbers als ionisches Quecksilber mit dem Abwasser der stark sauren Quenche (pH-Wert kleiner 1) und ca. 0,066 % mit dem Abwasser des alkalischen Rotationszerstäuberwäschers (pH-Wert ca. 7,5) ausgetragen wurden. Der geringe, nicht ausgewaschene Rest von nur 0,004 % des insgesamt ausgetragenen Quecksilbers wurde mit dem gewaschenen Reingas als metallisches Quecksilber ausgetragen. Nachweislich war im gewaschenen Reingas praktisch kein Hg_{ion} zu finden (Hg_{ion} = Null, d.h. vollständige Auswaschung des ionischen Quecksilbers und Somit $Hg_{ges} = Hg_{met}$).

Tabelle 2:

Momentane Quecksilber-Austragungsströme [g/h] um 11:30 Uhr	
Quenche (einschließlich dem sauren Rotationszerstäuberwäscher)	1931
(Saurer Rotationszerstäuberwäscher, dessen Abwasser zur Quenche rückgeführt wird)	(468)
Alkalischer Rotationszerstäuberwäscher	1,32
Gewaschenes Reingas nach KEGR	0,069

Beispiel 2

[0029] Über einen Zeitraum von 130 Minuten wurde dem sekundären Feuerraum (Nachbrennkammer 4) über eine Düse in der Nachbrennkammerdecke kontinuierlich eine wässrige $HgCl_2$-Lösung zugeführt. Dabei wurde die zudosierte Menge in Zeitschritten von etwa 5 Minuten angehoben. Figur 3 zeigt den so herbeigeführten Anstieg der Konzentration von Quecksilber im Kesselrauchgas in der Zeit zwischen ca. 10:45 und 13:00 Uhr. Das eindosierte Quecksilber wird in der Nachbrennkammer unverzüglich als metallisches Quecksilber Hg_{met} freigesetzt. Die Gesamtkonzentration von Quecksilber im Kesselrauchgas stieg auf diese Weise bis auf Werte von $18 \cdot 10^3$ µg/m³ i. N. tr. an (Kurve 31 und linke Ordinate). Die Hg-Konzentration im Kesselrauchgas wurde aus dem zugegebenen Quecksilbermengenstrom und dem betrieblich gemessenen Rauchgasvolumenstrom berechnet. Während des Versuchszeitraums wurde durch Mitverbrennung eines hochbromierten Flüssigabfalls (Zugabe über einen Brenner am Drehrohrofenkopf) im Kesselrauchgas von $45 \cdot 10^3$ m³ i.N. tr./h ein Bromgehalt von ca. $9 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. aufrechterhalten (Bestimmung anhand des Durchsatzes und Bromgehalt des mitverbrannten hochbromierten Flüssigabfalls). Der Rest-SO_2-Gehalt im Kesselrohgas vor Quenche war dabei mittels Zudosierung von Schwefelgranulat zum Drehrohrofenkopf auf ca. $4 \cdot 10^3$ mg/Nm³ i. N. tr. eingestellt (direkte SO_2-Messung im Kesselrohgas vor der Quenche).

[0030] Im Zeitraum zwischen ca. 11:00 und 13:00 Uhr wurde im gewaschenen Reingas nach der KEGR eine Konzentration von metallischem Quecksilber von weniger als 10 µg/m³ i. N. tr. beobachtet. Nachweislich war im gewaschenen Reingas auch hier praktisch kein Hg_{ion} zu finden (Hg_{ion} = Null, d.h. vollständige Auswaschung des ionischen Quecksilbers und somit $Hg_{ges} = Hg_{met}$). Bei einem kurzzeitigen Ausfall der Bromzugabe gegen 13:05 Uhr stieg die Konzentration von Hg_{met} sprunghaft auf ca. 800 µg/m³ i. N. tr. an und kehrte aber unverzüglich auf ihren niedrigen Ausgangswert von weniger als 10 µg/m³ i. N. tr. zurück, als die Bromzugabe wieder einsetzte (Kurve 32 und rechte Ordinate).

Beispiel 3

[0031] In der Zeit zwischen ca. 8:30 und 14:45 Uhr, d.h. über einen Zeitraum von 675 Minuten, wurde dem sekundären Feuerraum (Nachbrennkammer 4) über eine Düse in der Nachbrennkammerdecke kontinuierlich eine wässrige

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1187

$HgCl_2$-Lösung zugeführt. Dabei wurde nunmehr aber der zudosierte Hg-Mengenstrom konstant gehalten, entsprechend einer Konzentration von Quecksilber im Kesselrauchgas von ca. $9{,}6 \cdot 10^3$ µg/m³ i. N. tr.

[0032] In diesem Versuchszeitraum (vgl. Fig. 4 bzw. Fig. 5) wurde Brom in Form eines hochbromierten Flüssigabfalls über einen Brenner am Drehrohrofenkopf zugegeben, jedoch wurde die zugegebene Brommenge schrittweise verringert, womit der Bromgehalt im Kesselrauchgas stufenweise von ca. $9 \cdot 10^3$ auf ca. $3 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. abgesenkt wurde (Kurve 41 in Fig. 4 und linke Ordinate). Der mittels Zudosierung von Schwefelgranulat herbeigeführte Rest-SO_2-Gehalt im Kesselrohgas war mit ca. $4{,}3 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr in diesem Versuchszeitraum wiederum sehr hoch gewählt worden. Neben dem hochbromierten Flüssigabfall wurde auch ein chlorierter Flüssigabfall mitverbrannt.

[0033] Wie Figur 4 bzw. Figur 5 zu entnehmen ist, war der Gehalt an metallischem Quecksilber im gewaschenen Reingas nach KEGR deutlich kleiner als 2 µg/m³ i. N. tr. (Kurve 42 in Fig. 4 und rechte Ordinate). Nachweislich war im gewaschenen Reingas auch hier praktisch kein Hg_{ion} zu finden (Hg_{ion} = Null, d.h. vollständige Auswaschung des ionischen Quecksilbers und somit $Hg_{ges} = Hg_{met}$). Entsprechend war der Abscheidegrad von Quecksilber in der Nasswäsche deutlich größer als 99,98 % (Kurve 52 in Fig. 5 und rechte Ordinate), solange der Bromgehalt größer als $3 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. (Kurve 41 und linke Ordinate) bzw. das Brom-Quecksilber-Massenverhältnis größer als 500 µg Brom/µg Quecksilber betrug (Kurve 51 in Fig.5 und linke Ordinate). Gegen 13:30 Uhr sinkt der Bromgehalt im Rauchgas auf $3 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. bzw. das Brom-Quecksilber-Massenverhältnis auf ca. 335 µg Brom/µg Quecksilber. Dabei steigt die Konzentration von metallischem Quecksilber nach der Nasswäsche auf bis zu 20 µg/m³ i. N. tr. (Kurve 42 in Fig. 4 und linke Ordinate) bzw. nimmt der Hg-Abscheidegrad auf 99,8 % ab (Kurve 52 in Fig. 5 und rechte Ordinate). Darüber hinaus führt eine kurzzeitige Unterbrechung der Chlor-Zugabe kurz nach 14:30 Uhr zu einer Spitzenkonzentration von metallischem Quecksilber nach der Wäsche von ca. 117 µg/m³ i. N. tr. (Kurve 42 in Fig. 4 und linke Ordinate) bzw. zu einem kurzzeitigen Abfall des Abscheidegrades auf ca. 98,4 % (Kurve 51 in Fig. 5 und rechte Ordinate). Hieran wird die gegenüber Brom vergleichsweise geringe Wirkung von Chlor deutlich.

Beispiel 4

[0034] Figur 6 illustriert einen Versuch zum Vergleich der Wirkung von Brom und Chlor auf die Oxidation von Quecksilber im Kesselrauchgas der oben beschriebenen Sondermüllverbrennungsanlage. Dabei lagen ein durch Zudosierung von $HgCl_2$ eingestellter Hg_{ges}-Gehalt von 130 µg/m³ i. N. tr. bei einem durch Mitverbrennung chlorarmer Lösemittel eingestellten Chlorgehalt (Cl_{ges}) im Kesselrauchgas von $1{,}35 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. sowie einem durch Zudosierung von Schwefelgranulat eingestellten Restgehalt an Schwefeldioxid im Kesselrohgas von $1{,}5 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. vor. Der Messpunkt 63 zeigt den zunächst ohne Bromzusatz, d.h. allein durch Chlor, erzielten Hg_{met}-Speziesanteil von ca. 63 Gew.-% im Kesselrohgas vor der Nasswäsche. Die anlagenspezifische Kurve 61, welche auf ca. 20 Betriebsversuchen an einer Sondermüllverbrennungsanlage mit Verbrennung hochchlorierter Flüssigabfälle basiert, zeigt, wie der Hg_{met}-Speziesanteil (Hg_{met}/Hg_{ges}) mit wachsendem Chlorgehalt Cl_{ges} im Kesselrauchgas zurückgeht.

[0035] Ausgehend von einem Hg_{met}-Speziesanteil von ca. 63 Gew.-% im Kesselrohgas vor der Nasswäsche (Messpunkt 63 mit Cl_{ges}-Gehalt als Abszisse bzw. Messpunkt 63' mit Br_{ges}-Gehalt als Abszisse) wurde dann in drei Schritten eine zunehmende Menge einer bromhaltigen Verbindung zudosiert (vgl. Pfeil 64, der den Übergang von der Darstellung des Hg_{met}-Speziesanteil in Abhängigkeit von dem Cl_{ges}-Gehalt zu der Darstellung in Abhängigkeit von dem Br_{ges}-Gehalt markiert). Dabei wurde der Bromgehalt im Kesselrauchgas von zunächst 0 mg/m³ i. N. tr. (Messpunkt 63' mit Brges-Gehalt als Abszisse) durch Zudosierung von wässriger Bromwasserstofflösung bzw. von wässriger Natriumbromidlösung (Eindüsung an der Nachbrennkammerdecke 14, Fig. 1) in drei Schritten auf 50, 100 und 120 mg/m³ i. N. tr. (Messpunkte 62 mit Brg_{es}-Gehalt als Abszisse) angehoben. Dabei ging der Hg_{met}-Speziesanteil (Hg_{met}/Hg_{ges}) im Kesselrohgas vor der Nasswäsche - ausgehend von ca. 63 Gew.-%-bis auf 30 Gew.-% zurück.

[0036] Der Vergleich weist die deutlich effektivere Oxidation des Quecksilbers durch bromhaltige Verbindungen im Vergleich zu chlorhaltigen Verbindungen am Beispiel einer Sondermüllverbrennungsanlage nach. Um allein mittels Chlor einen Hgmet-Speziesanteil von nur 30 Gew.-% zu erreichen, müsste man den Cl_{ges}-Gehalt gemäß der Chlorierungskurve 61 auf $4 \cdot 10^3$ mg/m³ i. N. tr. erhöhen. Statt dessen erreicht man dies mit nur 120 mg/m³ i. N. tr. an Brom. Brom erscheint daher etwa 25-fach wirksamer als Chlor. Die Hg-Bromierungskurve 65 (Br_{ges}-Gehalt als Abszisse) entspricht unter Berücksichtigung dieses Faktors der vollständig vermessenen Hg-Chlorierungskurve 61 (Cl_{ges}-Gehalt als Abszisse). Gleiches gilt für im Fall von Kraftwerksrauchgasen, wo allerdings die anlagenspezifische Hg-Chlorierungskurve und die entsprechende Hg-Bromierungskurve 65 zu wesentlich niedrigeren Halogengehalten hin verschoben sind.

Beispiel 5

[0037] Figur 7 und Figur 8 illustrieren Versuche zum Nachweis der Wirkung von Brom auf die Quecksilberabscheidung in einem Kohlekraftwerk der Bayer AG in Uerdingen (vgl. Fig. 9). In dem Kohlekraftwerk erfolgte ein Versuch mit Zudosierung von wässriger $HgCl_2$-Lösung und von wässriger NaBr-Lösung in den Feuerraum zum Nachweis der Wir-

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1188

kung von Brom auf die Hg-Oxidation. Das Kraftwerk umfasst zwei parallele Schmelzkammerkessel 91, 91' mit Temperaturen im Feuerraum um 1450°C. Die Schmelzkammerkesssel 91, 91' werden mit Kohle 92, 92' bestückt. Über die jeweiligen Luftvorwärmer 93, 93' wird den Schmelzkammerkesseln 91, 91' Frischluft 94, 94' zugeführt. Das Kesselrohgas 95, 95' wird über elektrostatische Gasreiniger (EGR) 96, 96' dem gemeinsamen schwachsauren (pH = 5,3) Nasswäscher als Rauchgasentschwefelungsanlage (REA-Wäscher) 97 zugeführt. Das gewaschene Kesselrauchgas (Reingas) wird anschließend in zwei parallele katalytisch wirkende Entstickungsanlagen (SCR-Entstickungsanlage) 98, 98' überführt, bevor es über Kamine 100, 100' emittiert wird. Der in den EGR abgeschiedene Flugstaub 99, 99' wird zu 100 % in die Feuerung des jeweiligen Schmelzkammerkessels zurückgeführt. An der Messstelle 101 nach der EGR 96 wurden die Gehalte an Hg_{met} und Hg_{ges} im entstaubten Kesselrohgas kontinuierlich erfasst.

[0038] Es wurde kein Schwefel zudosiert. Der Gehalt an Schwefeldioxid im Kesselrauchgas von $1{,}3 \cdot 10^3$ i. N. tr. resultierte ausschließlich aus dem verbrannten Kohleschwefel selbst. Der Gesamtquecksilbergehalt im entstaubten Rohgas nach der EGR, d.h. vor der Nasswäsche, betrug zu Beginn bei reiner Kohleverbrennung (polnische Steinkohle) im Mittel nur 22,5 $\mu g/m^3$ i. N. tr., vgl. Fig. 7, Kurve 71 (Gesamtgehalt an Quecksilber Hg_{ges}) um 8:30 Uhr, der Gehalt an metallischem Quecksilber im Mittel nur 8,8 $\mu g/m^3$ i. N. tr., vgl. Fig. 7, Kurve 72 (Gehalt an metallischem Quecksilber Hg_{met}) um 8:30 Uhr. Die Zahnung beider Kurven 71, 72 im 10-Minuten-Takt beruht auf der regelmäßigen Abklopfung der EGR; wodurch unmittelbar nach Abreinigung der Staubschichten im entstaubten Kesselrohgas hinter der EGR höhere Gehalte auftreten. Um 9.15 Uhr wurde mit der Zudosierung von Quecksilber (als wässrige $HgCl_2$-Lösung) und um 10:30 dann auch mit der Zudosierung von Brom (als wässrige NaBr-Lösung) in den Feuerraum begonnen. Die Kurve 73 (Figur 7, rechte Ordinate) stellt die durch Zudosierung von Quecksilber herbeigeführte Erhöhung des Hg_{ges}-Gehalts im Kesselrauchgas dar. Zwischen ca. 9:30 und 13:00 Uhr betrug die mittels $HgCl_2$-Zudosierung herbeigeführte Anhebung des Gesamtgehalts an Quecksilber im Rauchgas vor der EGR mindestens ca. 220 $\mu g/m^3$ i. N. tr. (Kurve 73, rechte Ordinate). Die Kurve 81 in Fig. 8 stellt die durch Zudosierung von wässriger NaBr-Lösung herbeigeführte Erhöhung des Br-Gehalts im Kesselrauchgas dar. Um 10:30 Uhr wurde der Bromgehalt im Rauchgas vor der EGR zunächst um mindestens 75 mg/m^3 i. N. tr. angehoben und schrittweise wieder abgesenkt. Um 16:10 Uhr erfolgte eine neuerliche Anhebung des Bromgehalts um ca. 43 mg/m^3 i. N. tr. Wegen der Rückführung der Flugasche in die Schmelzkammerfeuerung und somit auch der Rückführung von an der Flugasche sorbiertem Quecksilber bzw. Brom handelt es sich hierbei um Mindestanhebungen, wie sie sich aus den zudosierten Mengenströmen und dem Rauchgasvolumenstrom (ca. $110 \cdot 10^3$ m^3 i. N. tr./h) ergeben. Die tatsächlichen Hg- und Br-Gehalte im Rohgas vor der EGR liegen demzufolge (Kreislauf zwischen Schmelzkammerfeuerung und EGR) etwas höher.

[0039] Die Kurven 71 bzw. 72 (linke Ordinate) in Figur 7 zeigen, wie mit dem Zusatz der bromhaltigen Verbindung der Gehalt an Quecksilber im Rauchgas deutlich zurückgeht. Dies gilt einerseits für das ionische Quecksilber (Differenz zwischen Hg_{ges} und Hg_{met}), welches in Anwesenheit der bromhaltigen Verbindung vermehrt gebildet und offensichtlich am rückgeführten Flugstaub adsorbiert wird, und gilt andererseits aber stärker noch für das metallische Quecksilber, dessen Gehalt im entstaubten Rohgas nach EGR trotz des Zusatzes von Quecksilber annähernd auf den Ausgangsgehalt vor der Quecksilberzugabe zurückkehrt. Von 10:30 Uhr bis 13:00 Uhr (Ende der Br-Zudosierung) und weit darüber hinaus betrug der Gehalt an Hg_{met} weniger als 10 $\mu g/m^3$ i. N. tr. Erst mit dem Ende der neuerlichen Zugabe der Natriumbromidlösung gegen 19:00 Uhr steigt der Gehalt von Hg_{ges} deutlich an. Weiterhin zeigt die Kurve 82 in Figur 8 den zunächst schlagartigen Rückgang des Speziesanteils an metallischem Quecksilber mit der Zugabe von Brom (Absenkung von ca. 40 Gew.-% auf ca. 10 Gew.-% gegen 10:30 Uhr). Entsprechendes zeigt sich nach ca. 17:00 Uhr bei der neuerlichen Quecksilber- und Bromzugabe an dem allmählichen Rückgang des Hg_{met}-Speziesanteils bis auf nur ca. 5 Gew.-% gegen 20:45 Uhr. Infolge der Hg-Zudosierung und der verstärkten Hg-Adsorption stieg der Hg-Gehalt im zur Schmelzkammer rückgeführten EGR-Flugstaub von anfänglich ca. 2-5 mg/kg im Laufe des Versuchs auf 55 mg/kg an.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, **dadurch gekennzeichnet, dass**

   - der, gegebenenfalls mehrstufigen, Feuerung und/oder dem Rauchgas in einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil Brom und/oder eine bromhaltige Verbindung und/oder eine Mischung verschiedener bromhaltiger Verbindungen zugeführt wird, wobei die Temperatur beim Kontakt der bromhaltigen Verbindung mit dem Rauchgas mindestens 500°C, vorzugsweise mindestens 800°C, beträgt,

   - die Verbrennung in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung, insbesondere Schwefeldioxid, gegebenenfalls unter Zusatz von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener schwefelhaltiger Verbindungen erfolgt

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1189

- und anschließend das Rauchgas einer, gegebenenfalls mehrstufigen, Reinigung zur Abtrennung von Quecksilber aus dem Rauchgas unterzogen wird, welche eine Nasswäsche und/oder eine Trockenreinigung umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die bromhaltige Verbindung eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff und/oder ein Alkalibromid, insbesondere Natriumbromid, und/oder eine wässrige Lösung von Alkalibromid ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die bromhaltige Verbindung und/oder die Mischung bromhaltiger Verbindungen flüssige und/oder feste bromreiche Abfallstoffe sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Brom und/oder die bromhaltige Verbindung und/oder die Mischung bromhaltiger Verbindungen der Verbrennungsluft und/oder gegebenenfalls einem rückgeführten Teilstrom, insbesondere dem rückgeführtem Rauchgas und den rückgeführten Flugstäuben, zugesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Massenverhältnis von Brom zu Quecksilber im Bereich von 10^2 bis 10^4 liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbrennung zusätzlich in Gegenwart von Chlor und/oder einer chlorhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener chlorhaltiger Verbindungen und/oder Jod und/oder einer jodhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener jodhaltiger Verbindungen durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rauchgasreinigung eine mehrstufige nasse Rauchgaswäsche mit mindestens einer stark sauren und/oder mindestens einer schwach sauren und/oder alkalischen Waschstufe umfasst.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rauchgasreinigung mindestens eine trockene oder quasitrockene, auf Adsorption basierende Reinigungsstufe umfasst, insbesondere unter Verwendung von elektrostatischen oder filternden Staubabscheidern.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mit Quecksilber beladenen Flugstäube aus gegebenenfalls vorhandenen Staubabscheidern zwecks Quecksilberentfrachtung thermisch nachbehandelt wird, insbesondere in einer auf Temperaturen von mindestens 200°C beheizten Drehtrommel.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Quecksilbergehalt des Rauchgases, insbesondere der Gehalt an metallischem Quecksilber, nach der Rauchgasreinigung kontinuierlich gemessen wird und anhand des gemessenen Quecksilbergehalts die Menge an zugeführtem Brom und/oder bromhaltigen Verbindungen sowie gegebenenfalls Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen geregelt wird.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1190

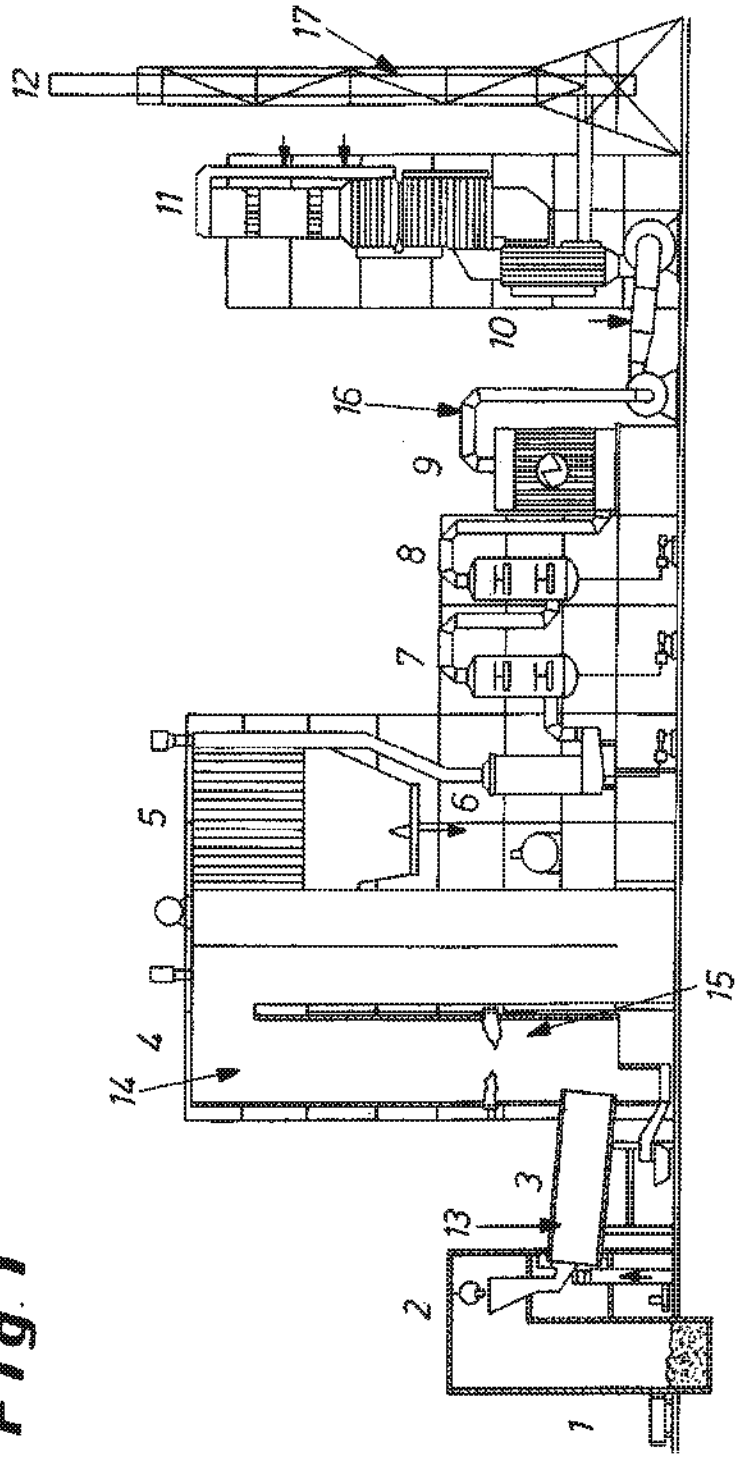


Fig. 1

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1191

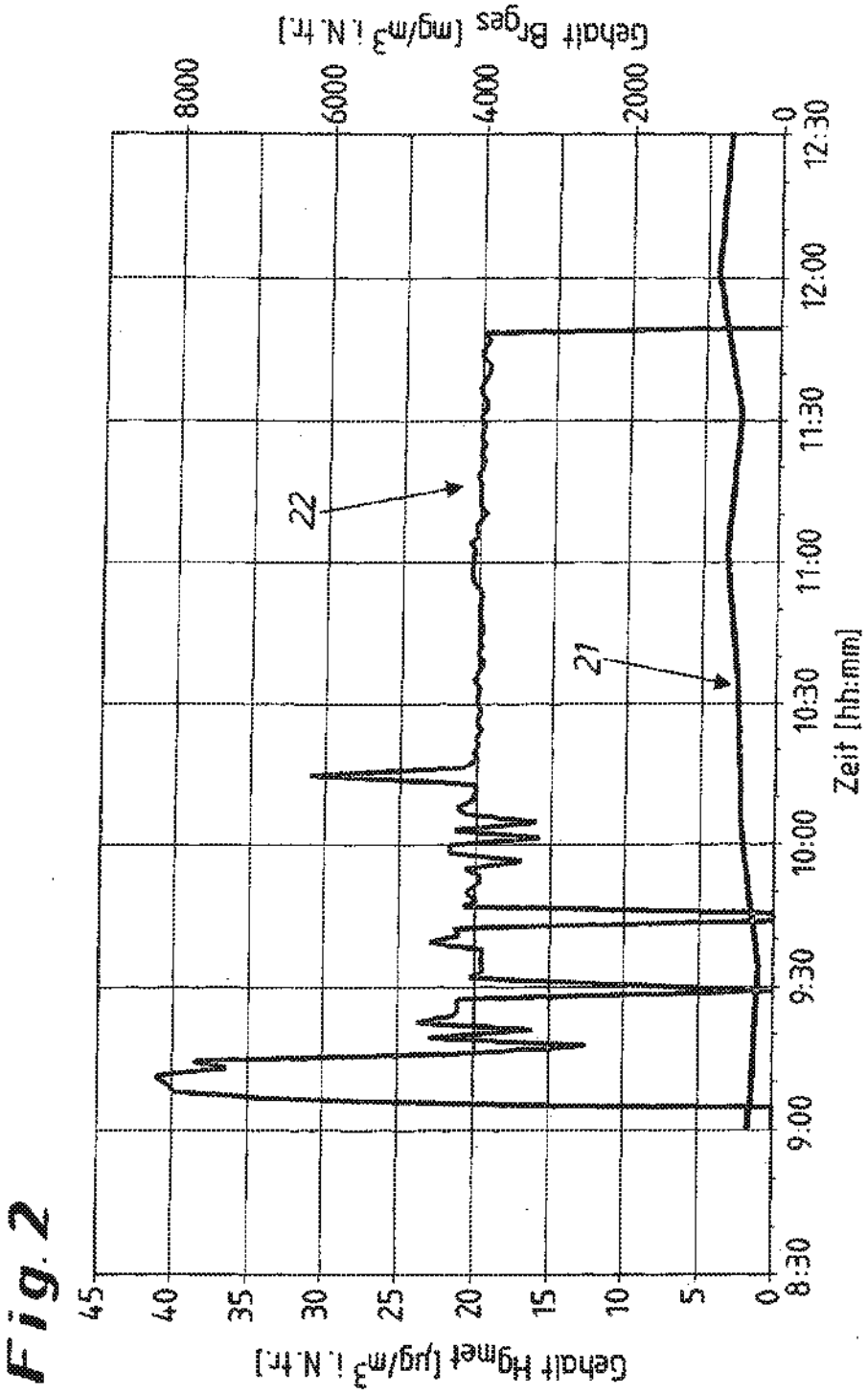


Fig. 2

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1192

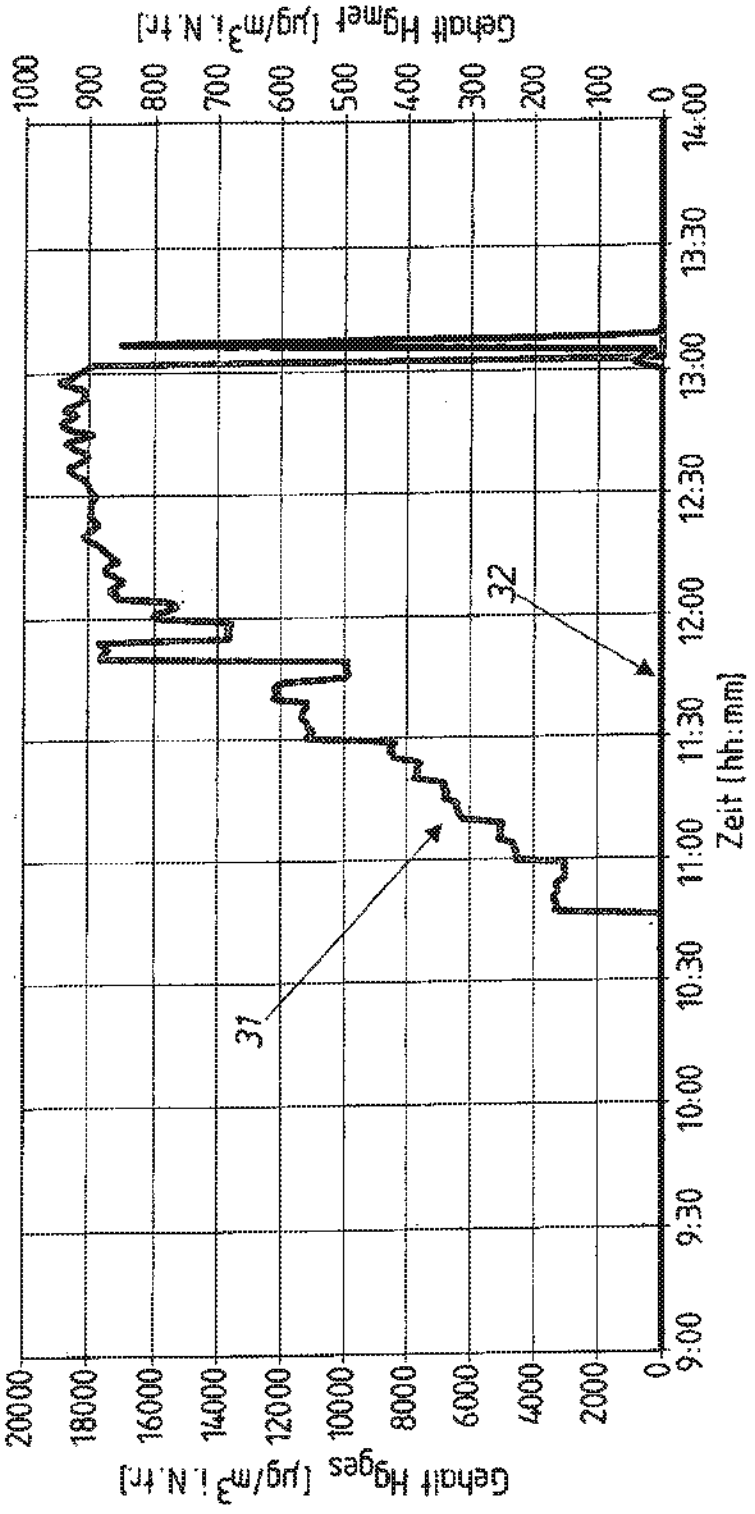


Fig. 3

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1193

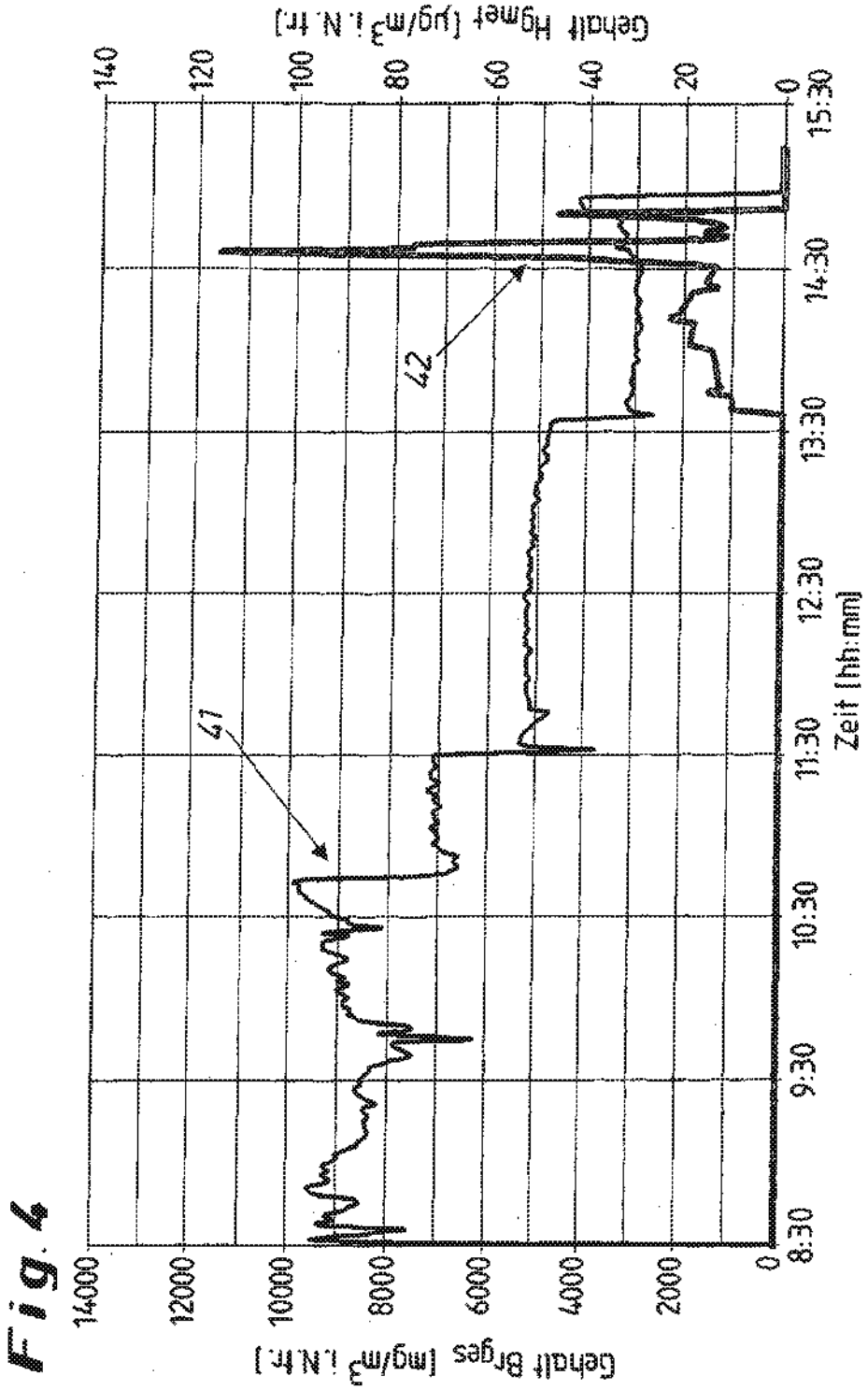


Fig. 4

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1194

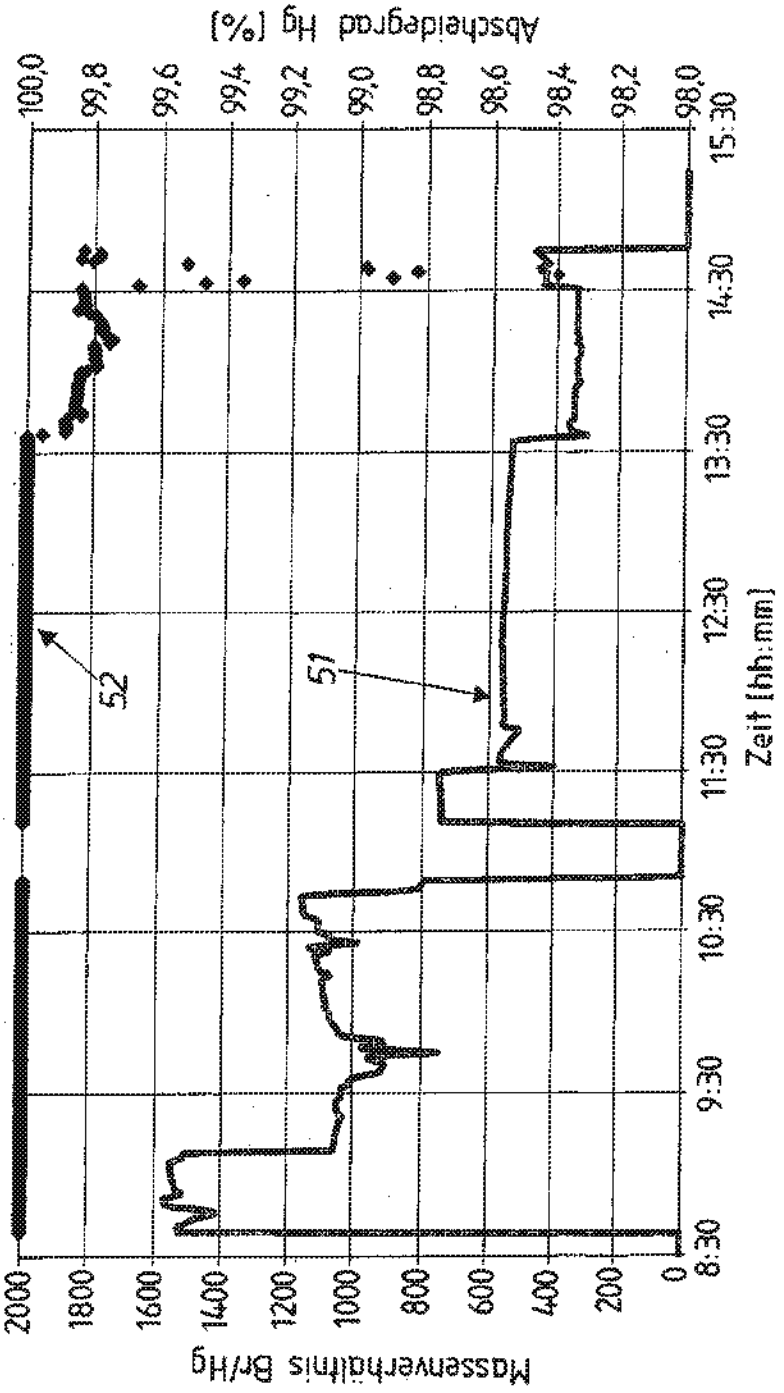


Fig. 5

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1195

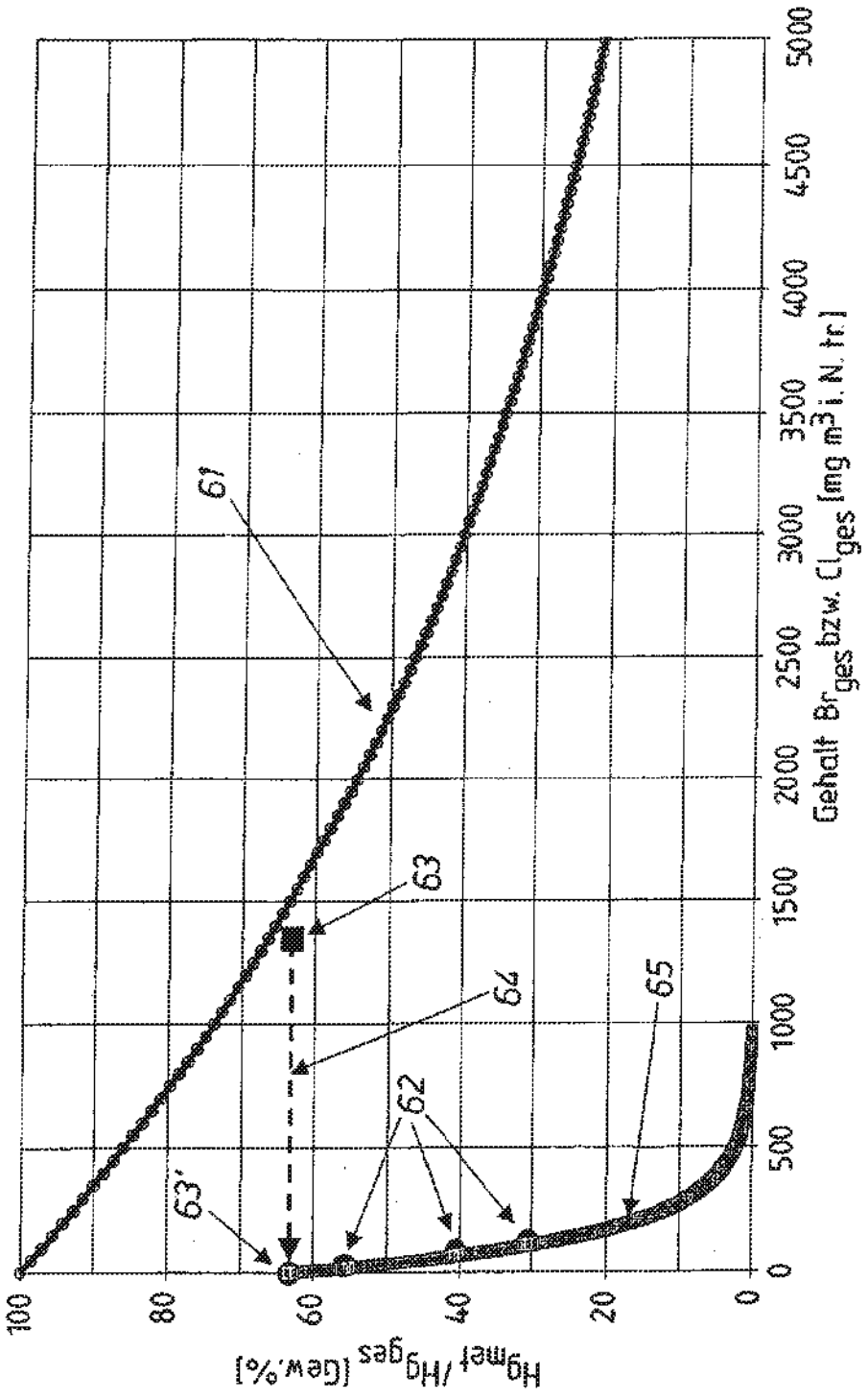


Fig. 6

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1196

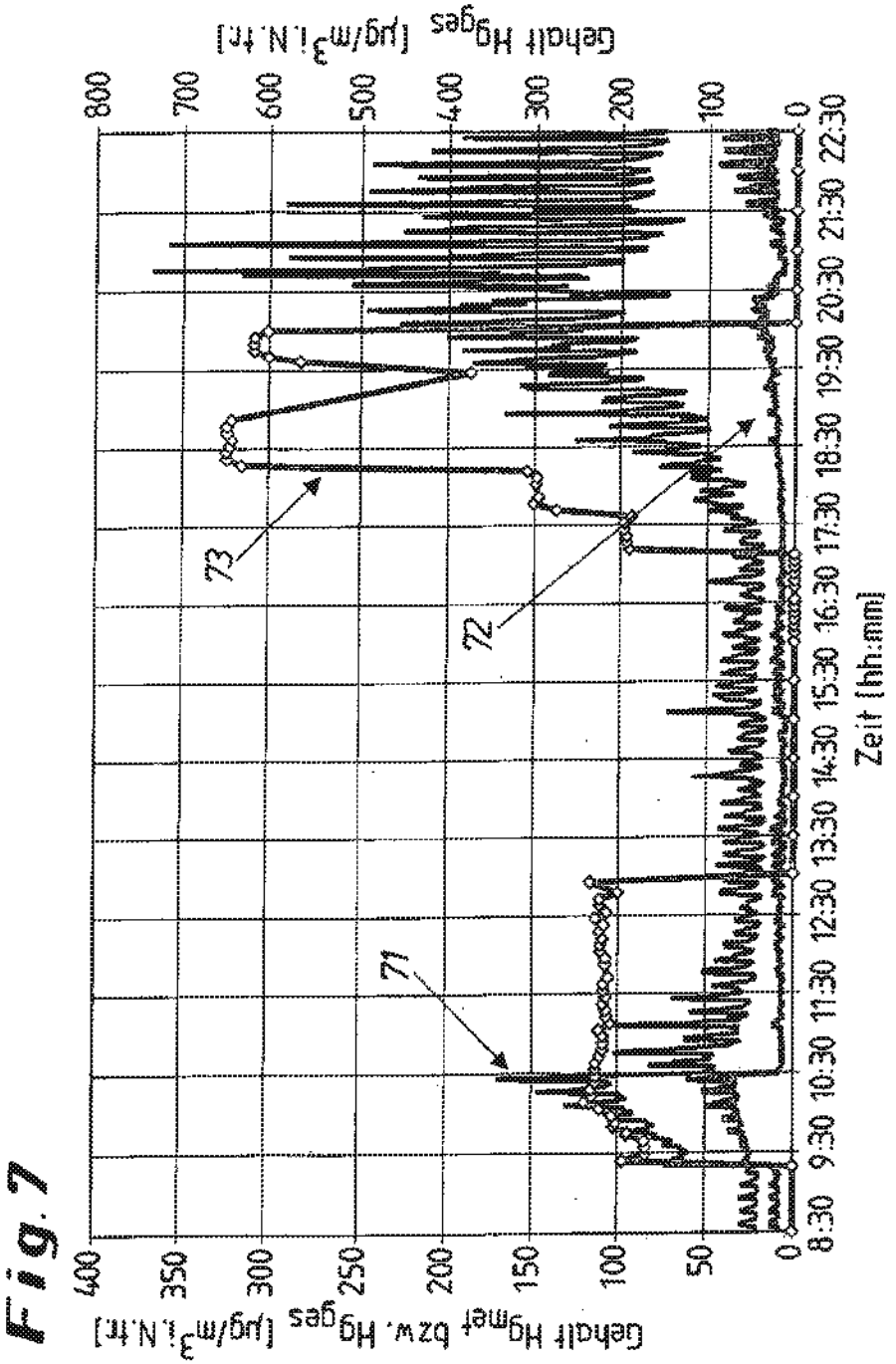


Fig. 7

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1197

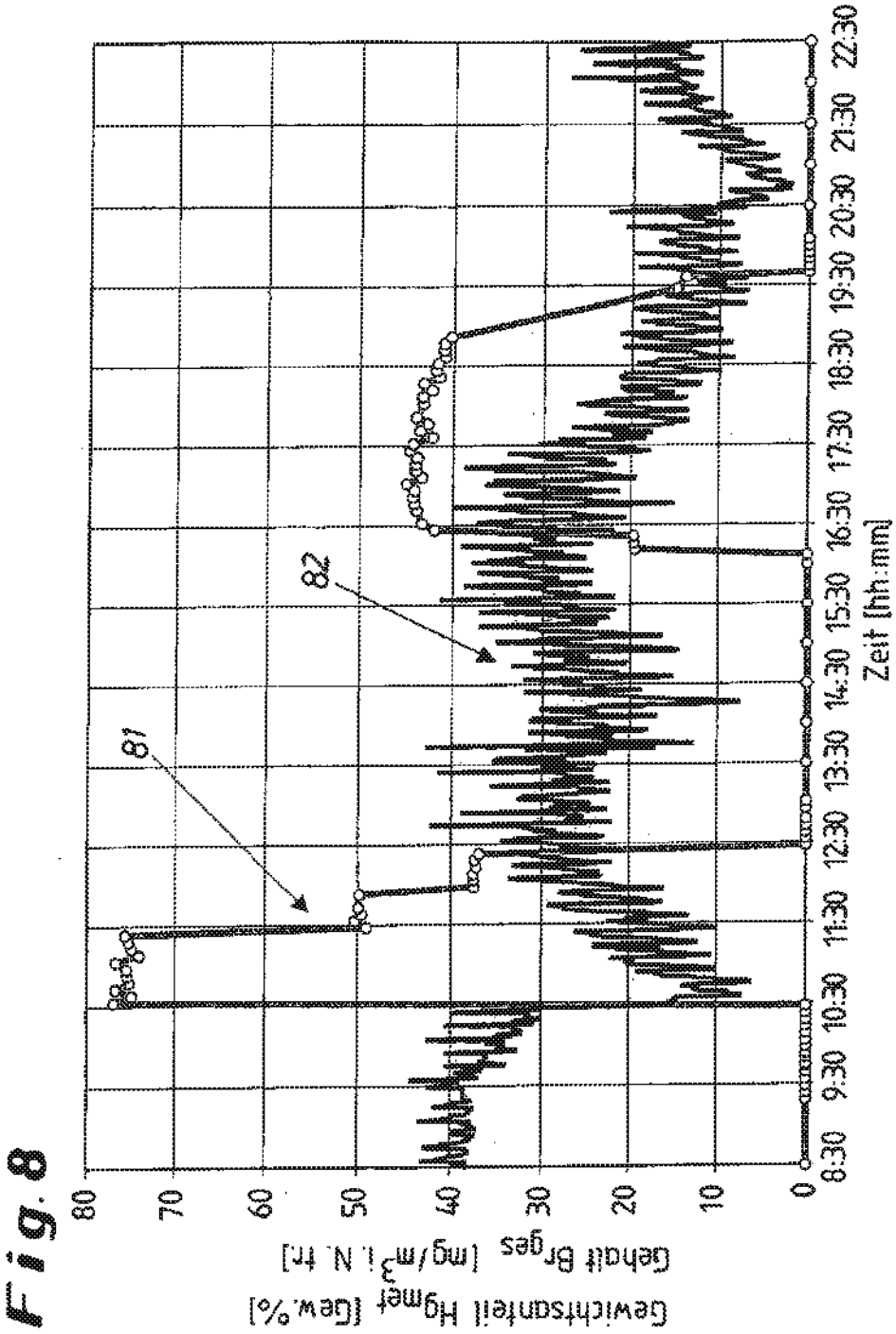


Fig. 8

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1198

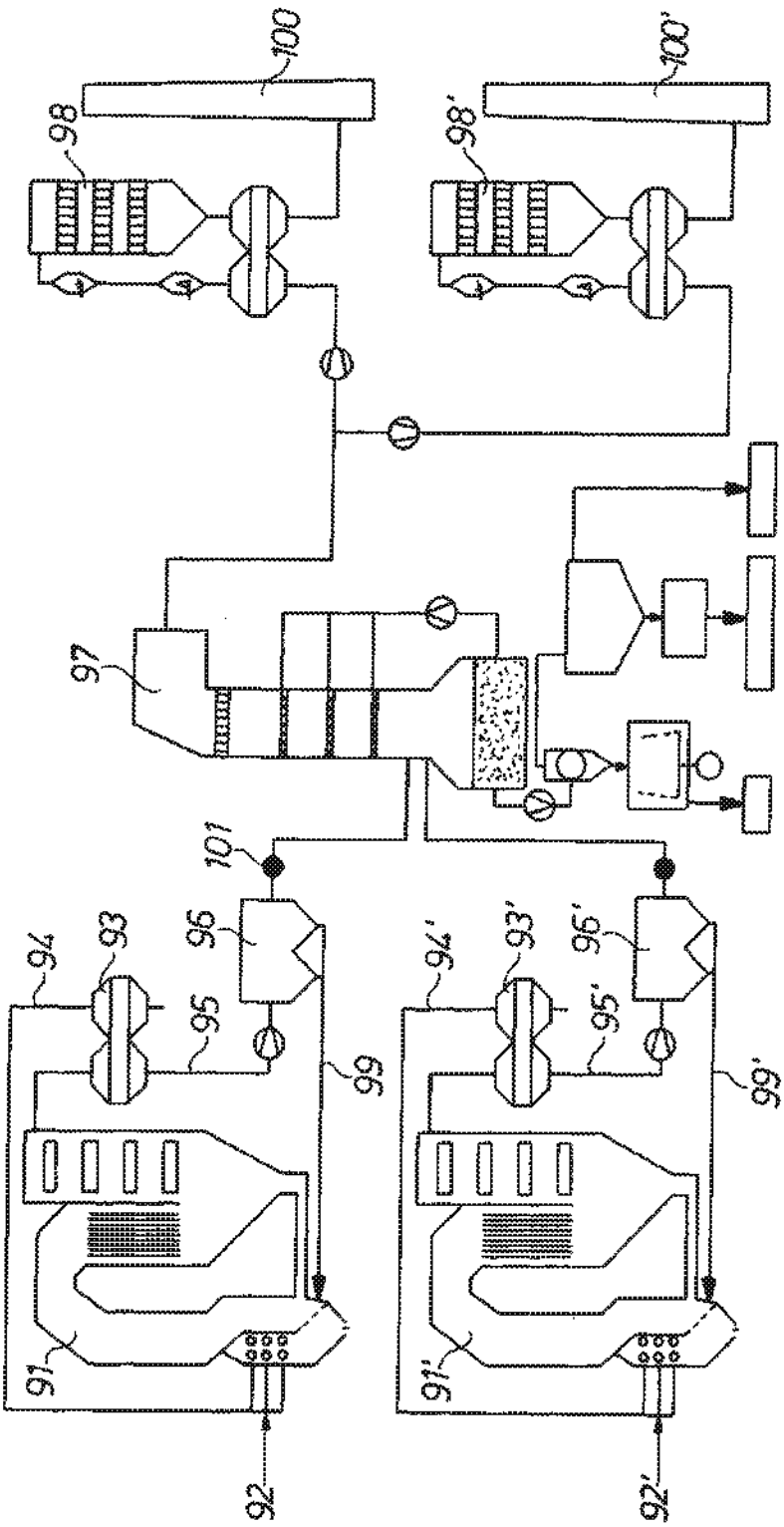


Fig. 9

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1199

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 01 6026

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	DE 198 58 054 A (KARLSRUHE FORSCHZENT) 4. Mai 2000 (2000-05-04) * Seite 1, Zeile 46 - Zeile 47; Ansprüche 1,2; Beispiel 1 * ---	1	B01D53/64
A	US 5 900 042 A (MENDELSOHN MARSHALL H ET AL) 4. Mai 1999 (1999-05-04) * Anspruch 1 * ---	1	
A	DE 44 22 661 A (PATRA PATENT TREUHAND) 4. Januar 1996 (1996-01-04) * Seite 1, Zeile 55 - Zeile 66 * ---	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 10, 17. November 2000 (2000-11-17) & JP 2000 197811 A (KAWASAKI HEAVY IND LTD), 18. Juli 2000 (2000-07-18) * Zusammenfassung * -----	1	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)

B01D

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
BERLIN	4. November 2003	Clement, J-P

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 03 01 6026

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-11-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19850054 A	04-05-2000	DE 19850054 A1	04-05-2000
US 5900042 A	04-05-1999	KEINE	
DE 4422661 A	04-01-1996	DE 4422661 A1	04-01-1996
		CA 2150529 A1	29-12-1995
JP 2000197811 A	18-07-2000	JP 3023102 B2	21-03-2000

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1201

Espacenet

Description: EP1458474 (A1) — 2004-09-22

PRETREATMENT AND REGENERATION OF OXIDES OF MANGANESE

Description not available for EP1458474 (A1)
Description of corresponding document: WO03072241 (A1)

A high quality text as facsimile in your desired language may be available amongst the following family members:

CN1620334 (A) MXPA04005896 (A) US2003219368 (A1) WO03072241 (A1)

The EPO does not accept any responsibility for the accuracy of data and information originating from other authorities than the EPO; in particular, the EPO does not guarantee that they are complete, up-to-date or fit for specific purposes.

PRETREATMENT AND REGENERATION
OF OXIDES OF MANGANESE Related Applications
This application claims priority to US Provisional Application No. 60/342, 587 filed December 21,2001, which is incorporated herein by reference.

Field of the Invention
The invention relates to systems and processes for treating oxides of manganese that may be utilized as a sorbent for capture and removal of target pollutants from industrial and other gas streams. Further, the invention relates to pollution removal systems incorporating such methods and apparatus and to oxides of manganese, oxides of manganese sorbent particles, and oxides of manganese filter cake formed by the processes of the invention.

Background of the Invention
The element manganese (Mn) may exist in six different valence (oxidation) states. Of particular interest and usefulness in the PahlmanTM systems and processes are those oxides of manganese having valence states of +2, +3, and +4, which correspond to the oxides MnO, Mon203, and Mn02. The oxide Mn04 is probably a solid-solution of both the +2 and +3 states.

A characteristic of most oxides of manganese species is non-stoichiometry; that is, most oxides of manganese molecules or Mn02 species typically contain on average less than the theoretical number of 2 oxygen atoms, with numbers more typically ranging between 1.5 to 2.0. The non-stoichiometry characteristic is thought to result from solid-solution mixtures of two or more oxide species, and exists in all but the beta (ss), or pyrolusite, form of manganese dioxide. Oxides of manganese having the formula MnOX where X is about 1.5 to about 2.0 are particularly suitable for dry

removal of target pollutants from gas streams.

However, the most active types of oxides of manganese for use as a sorbent for target pollutant removal usually have the formula MnOl. 7 to 1. 95, which translates into manganese valence states of +3. 4 to +3.9, as opposed to the theoretical +4.0 state. It is unusual for average valence states above about 3.9 to exist in most forms of oxides of manganese. The

formula Mn02, as used herein, symbolically represents all varieties of manganese dioxide including those with valence states ranging from +3 to +4, or MnOl. s 2. o.

Oxides of manganese are known to exhibit several identifiable crystal structures, which result from different assembly combinations of their basic molecular structural units.

These basic structural"building block"units are Mn06 octahedra, which consist of one manganese atom at the geometric center, and one oxygen atom at each of the six apex positions of an octahedral geometrical shape. The octahedra may be joined together along their edges and/or corners, to form"chain"patterns, with void spaces ("tunnels"). Regular (and sometimes irregular) three-dimensional patterns consist of layers of such"chains"and "tunnels"of joined octahedra. These crystalline geometries are identified by characteristic x- ray diffraction (XRD) patterns. Most oxides of manganese are classifiable into one or more of the six fundamental crystal structures, which are called alpha (a), beta ( ), gamma (y), delta (8), epsilon (s), and ramsdellite. Certain older literature also included rho (p) and lambda (X) structures, which are now thought obsolete, due partly to improvements in XRD technique. Some (amorphous) forms of MnO2 exhibit no crystalline structure.

Certain characteristics of oxides of manganese probably arise from the size and shape of voids within these crystalline patterns and from certain elements, and compounds, which may occupy the voids and appear to help prevent collapse of certain structures. Applicants believe that these characteristics in addition to the oxidation state may have and affect upon the loading capacity of oxides of manganese sorbent. Further, many oxides of manganese are hydrous, and include structurally bound water. This bound water may also contribute to chemical reactivity and possibly catalytic behavior of the species.

Some oxides of manganese have the ability to absorb oxygen from gas. Manganous oxide (MnO) will oxidize to MnO2 in the presence of air, for example. Additionally, the dioxides are themselves oxidizers, they readily exchange oxygen in chemical reactions, and they are known to have catalytic properties. This oxygen exchange ability may be related to proton mobility and lattice defects common within most MnO2 crystal structures. The oxidizing potential of Mn02 is advantageously utilized in target pollutant removal in the PahlmanTM and other systems and processes. Target pollutants, such as NOx and SO2 gases, mercury (Hg) and other pollutants, require oxidation of the species prior to reaction with MnO2 sorbent to form reaction products, such as manganese sulfates and nitrates, mercury compounds, and other corresponding reaction products, in order for them to be captured and removed from gas stream.

Manganese compounds are soluble in water in the +2 valence state, but not in the +4 state. Therefore Mn+2 compounds, including MnO are readily soluble in aqueous solutions, as opposed to MnO2. During the formation of reaction products such as manganese nitrates and sulfates, the manganese is reduced from about the +4 state to the +2 state. This property allows the reaction products formed on the surface of oxides of manganese sorbent particles to be readily dissolved and removed from the sorbent

particles in aqueous solutions by disassociation into sulfate, nitrate, and Mn+2 ions.

Manganese dioxides are divided into three origin-based categories, which are: 1) natural (mineral) manganese dioxide (NMD), 2) chemical manganese dioxide (CMD), and 3) electrolytic manganese dioxide (EMD). As implied, NMD occurs naturally as various minerals, which may be purified by mechanical or chemical means. The most common form of NMD is pyrolusite (ss-MnO2), which is inexpensive, but has rather low chemical activity and therefore low pollutant loading capacity. CMD and EMD varieties are synthetic. EMD is produced primarily for the battery industry, which requires relatively high bulk density (which often results from relatively large, compact particles), relatively high purity, and good electrochemical activity. Though useful as a sorbent, characteristics such as low surface area and large compact particle size make EMD somewhat inferior to CMD for gas removal applications, despite its good electrochemical activity. Chemically synthesized oxides of manganese of all kinds falls into the CMD category and includes chemically treated oxides of manganese. In chemical synthesis, a great deal of control is possible over characteristics such as particle size and shape, porosity, composition, surface area, and bulk density in addition to electrochemical or oxidation potential. It is believed that these characteristic contribute the loading capacity of some oxides of manganese.

EnviroScrub Technologies Corporation has developed pollutant removal systems and processes utilizing dry and wet removal techniques and combinations thereof, incorporating the use of oxides of manganese as a sorbent. These systems and processes, commonly known as PahlmanTM systems and processes are the subject of co-pending U. S. Patent Application Numbers 09/919,600, 09/951,697, 10/044,089 and 10/025,270, the disclosures of which are incorporated herein. High target pollutant removal efficiencies have been obtained utilizing the Pahlmanrm systems and processes with oxides of manganese as the sorbent. Due to pollutant loading during the removal process, the Pahlman system or some of its system components must be periodically taken off-line so that sorbent may be removed for regeneration and recovery of useful by-products. The frequency of such disruptions and

related downtime could be decreased if it were possible to increase the loading capacity of the sorbent. It would therefore be desirable to enhance the loading capacities of the oxides of manganese in order to extend the period of sorbent use and its loading capacity. Applicants have developed methods of treating virgin oxides of manganese and of recycle processing of loaded oxides of manganese with oxidants or oxidizers that result in treated oxides of manganese having enhanced or increased loading capacity.

Brief Description of the Drawings
Figure 1 is a block flow diagram depicting an embodiment of a treatment system and method of the invention.

Figure 2 is a block flow diagram depicting an embodiment of a treatment system and method of the invention.

Figure 3 is a sorbent loading graph.

Figure 4 is a sorbent loading graph.

Figure 5 is a sorbent loading graph.

Figure 6 is a sorbent loading graph.

Figure 7 is a block flow diagram of a treatment system and method of the invention incorporating a controller.

Figure 8 is a block flow diagram of a embodiment of a treatment system and method of the invention incorporating a controller.

Figure 9 is a Pourbaix diagram for an aqueous solution of 1 mole/liter manganese ion concentration.

Figure 10 is a Pourbaix diagram for an aqueous solution of 10-6 mole/liter manganese ion concentration.

Summary of the Invention

The invention relates to systems and processes for treatment of oxides of manganese that may be utilized as a sorbent for removal of target pollutants from a gas stream.

An embodiment of a process for pretreatment of virgin oxides of manganese for use as a sorbent to remove target pollutants from a gas stream comprises the steps of washing virgin oxides of manganese in wash unit with an aqueous oxidizing solution, the solution having Eh and pH values within the Mn02 stability area; and filtering the washed oxides of manganese to form a filtrate and a pretreated oxides of manganese filter cake, the oxides of

manganese of the filter cake having a pollutant loading capacity greater than the pollutant loading capacity of the virgin oxides of manganese.

Another embodiment of a process for pretreatment of virgin oxides of manganese for use as a sorbent to remove target pollutants from a gas stream comprises the steps of washing virgin oxides of manganese in a wash unit with an aqueous oxidizing solution, the solution having Eh and pH values within the MnO2 stability area; monitoring and adjusting the pH and/or the Eh values of the solution so as to maintain the Eh and pH values of the solution within the MnO2 stability area; and filtering the washed oxides of manganese to form a filtrate and a pretreated oxides of manganese filter cake, the oxides of manganese of the filter cake having a pollutant loading capacity greater than the pollutant loading capacity of the virgin oxides of manganese. The monitoring and adjusting step may be carried out by a controller capable of individually or simultaneously monitoring and adjusting system operational parameters, the controller providing integrated control of within the wash unit of the temperature, Eh values, and pH values in order to maintain conditions of the aqueous oxidizing solution within the Mn02 stability area.

An embodiment of a process for pretreatment of virgin oxides of manganese for use as a sorbent to remove target pollutants from a gas stream comprises the steps of washing virgin oxides of manganese in a rapid filtration wash unit with an aqueous oxidizing solution to form a filtrate and a pretreated oxides of manganese filter cake, the solution having Eh and pH values within the MnO2 stability area; and removing the pretreated oxides of manganese filter cake from the rapid filtration unit, the oxides of manganese of the filter cake having a pollutant loading capacity greater that the pollutant loading capacity of the virgin oxides of manganese.

An embodiment of a process for regeneration of loaded oxides of manganese formed through reaction between unreacted oxides of a manganese and target pollutants in a gas stream comprises the steps of washing loaded oxides of manganese in a rapid

filtration wash unit with an aqueous oxidizing solution having Eh and pH values within the MnO2 stability area to form a filtrate and a regenerated oxides of manganese filter cake; and removing the regenerated oxides of manganese filter cake from the rapid filtration unit, the oxides of manganese of the filter cake having a pollutant loading capacity equal to or greater than the pollutant loading capacity of the unreacted oxides of manganese from which the loaded oxides of manganese are formed.

An embodiment of a process for regeneration of loaded oxides of manganese sorbent particles bearing a reaction product layer of the surface thereof formed during reaction between unreacted oxides of manganese sorbent particles and target pollutants in a gas stream in a pollution removal system comprises the steps of rapidly washing and filtering the loaded oxides of manganese sorbent particles in a rapid filtration wash unit with an aqueous oxidizing solution to dissolve the reaction product layer from the surface of the loaded oxides of manganese sorbent particles into the solution to form a filtrate and a regenerated oxides of manganese filter cake, the solution having Eh and pH values within the Mn02 stability area; and removing the regenerated oxides of manganese filter cake from the rapid filtration unit, the oxides of manganese of the filter cake having a pollutant loading capacity equal to or greater than the pollutant loading capacity of the unreacted oxides of manganese sorbent particles from which the loaded oxides of manganese sorbent particles are formed.

The above processes may further comprise the steps of drying the filter cake ; and comminuting and sizing the dried filter cake to provide oxides of manganese particles. The may alternative further comprise the steps of drying the filter cake ; and comminuting and sizing the dried filter cake to provide oxides of manganese particles for introduction into a feeder or reaction chamber of a dry pollution removal system. In a further alternative, they processes may further comprise the steps of drying the filter cake; comminuting and sizing the dried filter cake to provide oxides of manganese particles for introduction into a feeder or reaction chamber of a dry pollution removal system; and introducing the comminuted and sized oxides of manganese particles into the feeder or reaction chamber. In yet a further alternative, the above described processes may further comprise the step of conveying the filter cake to a dryer configured to inject the a wet filter cake or a slurry of oxides of manganese sorbent into the flow of a gas stream prior to introduction into a reaction chamber of a pollutant removal system. In yet another further alternative, the above-described processes may further comprise the steps of conveying the filter cake to a dryer configured to inject the a wet filter cake or a slurry of oxides of manganese sorbent into the flow of a gas stream prior to introduction into a reaction chamber of a pollutant removal system; and injecting the wet filter cake or the slurry into the reaction chamber.

In the above-described processes the aqueous oxidizing solution contains an oxidizer.

The oxidizer may be selected from the group consisting of hypochlorites, perchlolates, permanganates, oxygen (ou), air, ozone, peroxides, persulfates, and combinations thereof.

13 An embodiment of a system for pretreatment of virgin oxides of manganese comprising a wash unit configured to hold and agitate a slurry of virgin oxides of manganese in an aqueous oxidizing solution, the solution have Eh and pH values within the Mn02 stability area, the wash unit being optionally equipped with a pH probe, an Eh probe, and a temperature probe, the wash unit being further configured to receive the slurry of virgin oxides of manganese or to individually receive virgin oxides of manganese and the aqueous oxidizing solution; a filtration unit configured to receive the slurry from the wash unit and to filter the slurry to form a filtrate and a pretreated

oxides of manganese filter cake; an aqueous oxidizing solution vessel containing a supply of aqueous oxidizing solution, the solution having Eh and pH values within the Mn02 stability area, the vessel having a feeder configured to feed aqueous oxidizing solution to the wash unit and being optionally equipped with an Eh probe; an oxides of manganese vessel containing a supply of virgin oxides of manganese, the vessel having a feeder configured to feed oxides of manganese directly to the wash unit or, in conjunction with the aqueous oxidizing solution feeder to feed a slurry of virgin oxides of manganese to the wash unit; and a pH adjust vessel having a supply of acid or base or separate supplies of acid and base, the pH adjust vessel having a feeder configured to feed acid and/or base to the wash unit. The system of this embodiment may further comprise a controller capable of individually or simultaneously monitoring and adjusting system operational parameters, the controller providing integrated control within the wash unit of the temperature, Eh values, and pH values in order to maintain conditions of the aqueous oxidizing solution within the Mn02 stability area.

This embodiment of a system for treatment of virgin or loaded oxides of manganese may further comprise a dryer for drying the filter cake ; a device for comminuting and sizing the dried filter cake to form oxides of manganese particles; and a reaction chamber of a pollutant removal system into which the oxides of manganese particles are introduced to capture target pollutants from a gas, the reaction chamber being equipped with at least one target pollutant concentration reader for measuring target pollutant concentration of the gas as it exits the reaction chamber, the reader being in electronic communication with the controller for checking the loading performance of the oxides of manganese particles and signaling need for adjustment of operational parameters within the wash unit.

14 Another embodiment of a system for treatment of virgin or loaded oxides of manganese comprising a rapid filtration wash unit, the wash unit being configured to individually receive oxides of manganese and an aqueous oxidizing solution having a Eh and

pH values within the Mn02 stability area, the wash unit being further configured to rapidly remove the aqueous oxidizing solution from contact with the oxides of manganese forming a filtrate and a treated oxides of manganese filter cake; an aqueous oxidizing solution vessel containing a supply of aqueous oxidizing solution, the solution having Eh and pH values within the Mn02 stability area, the vessel having a feeder configured to feed aqueous oxidizing solution to the wash unit and being optionally equipped with a probe selected from the group consisting of an Eh probe, a pH probe, a temperature probe, or any combination thereof; an oxides of manganese vessel containing a supply of virgin of loaded oxides of manganese, the vessel having a feeder configured to feed oxides of manganese to the wash unit ; optionally, a oxidizer vessel containing a supply of oxidizer, the oxidizer vessel having feeder configured to feed oxidizer to the aqueous oxidizing solution vessel; and optionally, a pH adjust vessel having a supply of acid or base or separate supplies of acid and base, the pH adjust vessel having a feeder configured to feed acid and/or base to the aqueous oxidizing solution vessel. The system of this embodiment may further comprise a controller capable of individually or simultaneously monitoring and adjusting system operational parameters, the controller providing integrated control of the temperature, Eh values, and pH values within the aqueous oxidizing solution vessel in order to maintain conditions of the aqueous oxidizing solution within the mon02 stability area.

This embodiment of a system for treatment of virgin or loaded oxides of manganese may further comprise a dryer for drying the filter cake; a device for comminuting and

sizing the dried filter cake to form oxides of manganese particles; and a reaction chamber of a pollutant removal system into which the oxides of manganese particles are introduced to capture target pollutants from a gas, the reaction chamber being equipped with at least one target pollutant concentration reader for measuring target pollutant concentration of the gas as it exits the reaction chamber, the reader being in electronic communication with the controller for checking the loading performance of the oxides of manganese particles and signaling need for adjustment of operational parameters within the aqueous oxidizing solution vessel.

Another embodiment of a system for pretreatment of virgin oxides of manganese comprises a wash unit configured to hold and agitate a slurry of virgin oxides of manganese in an aqueous oxidizing solution, the solution have Eh and pH values within the Mn02 stability area, the wash unit being equipped with a pH probe, an Eh probe, and a temperature probe, the wash unit being further configured to receive the slurry of virgin oxides of manganese or to individually receive virgin oxides of manganese and the aqueous oxidizing

solution; a filtration unit configured to receive the slurry from the wash unit and to filter the slurry to form a filtrate and a pretreated oxides of manganese filter cake ; an aqueous oxidizing solution vessel containing a supply of aqueous oxidizing solution, the solution having Eh and pH values within the Mn02 stability area, the vessel having a feeder configured to feed aqueous oxidizing solution to the wash unit and being equipped with an Eh probe; an oxides of manganese vessel containing a supply of virgin oxides of manganese, the vessel having a feeder configured to feed oxides of manganese directly to the wash unit or, in conjunction with the aqueous oxidizing solution feeder to feed a slurry of virgin oxides of manganese to the wash unit; a pH adjust vessel having a supply of acid or base or separate supplies of acid and base, the pH adjust vessel having a feeder configured to feed acid and/or base to the wash unit; and a controller capable of individually or simultaneously monitoring and adjusting system operational parameters, the controller providing integrated control within the wash unit of the temperature, Eh values, and pH values in order to maintain conditions of the aqueous oxidizing solution within the MnOz stability area, the controller being electronic communication with the probes and feeders of the system.

This embodiment of a for pretreatment of virgin oxides of manganese may further comprise a dryer for drying the filter cake; a device for comminuting and sizing the dried filter cake to form oxides of manganese particles; and a reaction chamber of a pollutant removal system into which the oxides of manganese particles are introduced to capture target pollutants from a gas, the reaction chamber being equipped with at least one target pollutant concentration reader for measuring target pollutant concentration of the gas as it exits the reaction chamber, the reader being in electronic communication with the controller for checking the loading performance of the oxides of manganese particles and signaling need for adjustment of operational parameters within the wash unit.

18 Another embodiment of a system for treatment of virgin or loaded oxides of manganese comprises a rapid filtration wash unit, the wash unit being configured to individually receive oxides of manganese and an aqueous oxidizing solution having a Eh and pH values within the MnO2 stability area, the wash unit being further configured to rapidly remove the aqueous oxidizing solution from contact with the oxides of manganese forming a filtrate and a treated oxides of manganese filter cake ; an aqueous oxidizing solution vessel containing a supply of aqueous oxidizing solution, the solution having Eh and pH values within the Mn02 stability area, the vessel having a feeder configured to feed aqueous oxidizing solution to the wash unit and being

equipped with a probe selected from the group

consisting of an Eh probe, a pH probe, a temperature probe, or any combination thereof; an oxides of manganese vessel containing a supply of virgin of loaded oxides of manganese, the vessel having a feeder configured to feed oxides of manganese to the wash unit; a oxidizer vessel containing a supply of oxidizer, the oxidizer vessel having feeder configured to feed oxidizer to the aqueous oxidizing solution vessel; a pH adjust vessel having a supply of acid or base or separate supplies of acid and base, the pH adjust vessel having a feeder configured to feed acid and/or base to the aqueous oxidizing solution vessel; and a controller capable of individually or simultaneously monitoring and adjusting system operational parameters, the controller providing integrated control of the temperature, Eh values, and pH values within the aqueous oxidizing solution vessel in order to maintain conditions of the aqueous oxidizing solution within the Mn02 stability area, the controller being in electronic communication with the probes and feeders of the system.

This embodiment of a system for treatment of virgin or loaded oxides of manganese may further comprise a dryer for drying the filter cake ; a device for comminuting and sizing the dried filter cake to form oxides of manganese particles; and a reaction chamber of a pollutant removal system into which the oxides of manganese particles are introduced to capture target pollutants from a gas, the reaction chamber being equipped with at least one target pollutant concentration reader for measuring target pollutant concentration of the gas as it exits the reaction chamber, the reader being in electronic communication with the controller for checking the loading performance of the oxides of manganese particles and signaling need for adjustment of operational parameters within the aqueous oxidizing solution vessel.

In the above-described systems the aqueous oxidizing solution contains an oxidizer.

The oxidizer may be selected from the group consisting of hypochlorites, perchlolates, permanganates, oxygen (O2), air, ozone, peroxides, persulfates, and combinations thereof.

The invention also relates to oxides of manganese, oxides of manganese particles, and oxides of manganese filter cakes formed by the above-described processes.

Oxides of manganese particles may be formed by a process for pretreatment of virgin oxides of manganese for use as a sorbent to remove target pollutants from a gas stream comprising the steps of washing virgin oxides of manganese in wash unit with an aqueous oxidizing solution, the solution having Eh and pH values within the Mn02 stability area; filtering the washed oxides of manganese to form a filtrate and a pretreated oxides of manganese filter cake, the oxides of manganese of the filter cake having a pollutant loading capacity greater than the pollutant loading capacity of the virgin oxides of manganese; drying

the filter cake; and comminuting and sizing the dried filter cake to form oxides of manganese particles.

Oxides of manganese particles may be formed by a process for pretreatment of virgin oxides of manganese for use as a sorbent to remove target pollutants from a gas stream, comprising the steps of washing virgin oxides of manganese in a wash unit with an aqueous oxidizing solution, the solution having Eh and pH values within the MnO2 stability area; monitoring and adjusting the pH and/or the Eh values of the solution so as to maintain the Eh and pH values of the solution within the MnO2

stability area; filtering the washed oxides of manganese to form a filtrate and a pretreated oxides of manganese filter cake, the oxides of manganese of the filter cake having a pollutant loading capacity greater than the pollutant loading capacity of the virgin oxides of manganese; drying the filter cake; and comminuting and sizing the dried filter cake to form oxides of manganese particles.

Oxides of manganese particles may be formed by a process for pretreatment of virgin oxides of manganese for use as a sorbent to remove target pollutants from a gas stream comprising the steps of washing virgin oxides of manganese in a rapid filtration wash unit with an aqueous oxidizing solution to form a filtrate and a pretreated oxides of manganese filter cake, the solution having Eh and pH values within the Mn02 stability area; removing the pretreated oxides of manganese filter cake from the rapid filtration unit, the oxides of manganese of the filter cake having a pollutant loading capacity greater that the pollutant loading capacity of the virgin oxides of manganese; drying the filter cake ; and comminuting and sizing the dried filter cake to form oxides of manganese particles.

Oxides of manganese particles may formed by a process for regeneration of loaded oxides of manganese formed through reaction between unreacted oxides of a manganese and target pollutants in a gas stream comprising the steps of washing loaded oxides of manganese in a rapid filtration wash unit with an aqueous oxidizing solution having Eh and pH values within the MnO2 stability area to form a filtrate and a regenerated oxides of manganese filter cake; removing the regenerated oxides of manganese filter cake from the rapid filtration unit, the oxides of manganese of the filter cake having a pollutant loading capacity equal to or greater than the pollutant loading capacity of the unreacted oxides of manganese from which the loaded oxides of manganese are formed; drying the filter cake; and comminuting and sizing the dried filter cake to form oxides of manganese particles.

Oxides of manganese sorbent particles may formed by a process for regeneration of loaded oxides of manganese sorbent particles bearing a reaction product layer of the surface

thereof formed during reaction between unreacted oxides of manganese sorbent particles and target pollutants in a gas stream in a pollution removal system, comprising the steps of rapidly washing and filtering the loaded oxides of manganese sorbent particles in a rapid filtration wash unit with an aqueous oxidizing solution to dissolve the reaction product layer from the surface of the loaded oxides of manganese sorbent particles into the solution to form a filtrate and a regenerated oxides of manganese filter cake, the solution having Eh and pH values within the Mn02 stability area; removing the regenerated oxides of manganese filter cake from the rapid filtration unit, the oxides of manganese of the filter cake having a pollutant loading capacity equal to or greater than the pollutant loading capacity of the unreacted oxides of manganese sorbent particles from which the loaded oxides of manganese sorbent particles are formed; drying the filter cake ; and comminuting and sizing the dried filter cake to form oxides of manganese particles.

Oxides of manganese filter cakes particles may be formed by a process for pretreatment of virgin oxides of manganese for use as a sorbent to remove target pollutants from a gas stream, comprising the steps of washing virgin oxides of manganese in a wash unit with an aqueous oxidizing solution, the solution having Eh and pH values within the MnO2 stability area; monitoring and adjusting the pH and/or the Eh values of the solution so as to maintain the Eh and pH values of the solution within the MnO2 stability area; and filtering the washed oxides of manganese to form a

filtrate and a pretreated oxides of manganese filter cake, the oxides of manganese of the filter cake having a pollutant loading capacity greater than the pollutant loading capacity of the virgin oxides of manganese.

Oxides of manganese filter cake may be formed by a process for pretreatment of virgin oxides of manganese for use as a sorbent to remove target pollutants from a gas stream, comprising the step of washing virgin oxides of manganese in a rapid filtration wash unit with an aqueous oxidizing solution to form a filtrate and a pretreated oxides of manganese filter cake, the solution having Eh and pH values within the Mn02 stability area; wherein the oxides of manganese of the pretreated oxides of manganese filter cake have a pollutant loading capacity greater that the pollutant loading capacity of the virgin oxides of manganese.

Oxides of manganese filter cake formed by a process for regeneration of loaded oxides of manganese formed through reaction between unreacted oxides of a manganese and target pollutants in a gas stream comprising the step of washing loaded oxides of manganese in a rapid filtration wash unit with an aqueous oxidizing solution having Eh and pH values

within the MnO2 stability area to form a filtrate and a regenerated oxides of manganese filter cake; wherein the oxides of manganese of the regenerated oxides of manganese filter cake have a pollutant loading capacity equal to or greater than the pollutant loading capacity of the unreacted oxides of manganese from which the loaded oxides of manganese are formed.

Oxides of manganese filter cake may be formed by a process for regeneration of loaded oxides of manganese sorbent particles bearing a reaction product layer of the surface thereof formed during reaction between unreacted oxides of manganese sorbent particles and target pollutants in a gas stream in a pollution removal system comprising the step of rapidly washing and filtering the loaded oxides of manganese sorbent particles in a rapid filtration wash unit with an aqueous oxidizing solution to dissolve the reaction product layer from the surface of the loaded oxides of manganese sorbent particles into the solution to form a filtrate and a regenerated oxides of manganese filter cake, the solution having Eh and pH values within the Mn02 stability area; wherein the oxides of manganese in the regenerated oxides of manganese filter cake have a pollutant loading capacity equal to or greater than the pollutant loading capacity of the unreacted oxides of manganese sorbent particles from which the loaded oxides of manganese sorbent particles are formed.

In the processes for formation of the above-described oxides of manganese particles and oxides of manganese filter cakes, the aqueous oxidizing solution contains an oxidizer.

The oxidizer may be selected from the group consisting of hypochlorites, perchlolates, permanganates, oxygen (02), air, ozone, peroxides, persulfates, and combinations thereof.

Detailed Description of Preferred Embodiments

The following definitions will be useful in understanding the invention disclosed herein: "Reacted"or"loaded,"as used interchangeably herein, refers in conjunction with "oxides of manganese"and/or"sorbent"to oxides of manganese or sorbent that has interacted with one or more target pollutants in a gas whether by chemical reaction, adsorption or absorption. The term does not mean that all reactive or active sites of the sorbent have been utilized as all such sites may not actually be utilized.

"Unreacted"or"virgin, "as used interchangeably herein, refers in conjunction with "oxides of manganese"and/or"sorbent"to oxides of manganese or sorbent that has not interacted with target pollutants in a gas or gas stream.

"Nitrates of manganese, "as used herein, refers to and includes the various forms of manganese nitrate, regardless of chemical formula, that may be formed through the chemical reaction between NOx and the sorbent and includes hydrated forms as well.

"Sulfates of manganese, "as used herein, refers to and includes the various forms of manganese sulfate, regardless of chemical formula that may be formed through the chemical reaction between SOx and the sorbent and includes hydrated forms as well.

"Target pollutant, "as used herein, refers to the pollutant or pollutants that are or are to be captured and removed from a gas stream.

"Mn02 stability area, "as used herein, refers to the region of thermodynamic stability for manganese dioxide delineated by Eh and pH values for aqueous solutions. More specifically, it refers to the region of thermodynamic stability for manganese dioxide delineated by Eh and pH values for aqueous solutions in an electrochemical stability diagram, such as presented by Pourbaix diagrams.

Oxides of manganese may be utilized for various applications. one such application is in the use as a sorbent for removal of target pollutants in gas streams. Examples of target pollutants that may be removed with an oxide of manganese sorbent, include but are not limited to, NOx, SOx,, mercury (Hg) and some mercury compounds, H2S and other totally reduced sulfides (TRS), and oxides of carbon. As previously noted above, certain target pollutant removal systems and processes methods utilizing oxide of manganese sorbents and referred to as Pahlman systems and Pahlman processes are described and disclosed in co-pending U. S. patent application numbers 09/919,600, 09/951,697, 10/044,089 and 10/025,270, all assigned to EnviroScrub Technologies Corporation, the assignee of this application. The disclosures of these four patent applications are incorporated herein by reference.

Oxides of manganese sorbents are introduced into these and other pollution removal systems and interact with the target pollutants in gas streams routed through the systems as a catalyst, a reactant, an absorbent or an adsorbent.

During such interaction in the process of pollutant removal, the oxidation (or valence) state of the oxides of manganese sorbent is reduced from its original state during reaction with the target pollutants. For example, where the target pollutants are NOx or SOx, possibly through overall reactions such as the following:

SO2+MnO2 9 MnSO4 Reaction (1) 2NO + 02+Mn02 Mn (N03) 2 Reaction (2) In both of the reactions above, manganese (Mn) is reduced from the +4 valence state to +2 valence state during formation of the reaction products shown. It should be noted that the actual reactions may include other steps not shown, and that indicating Reactions 1 and 2 is not in any way intended to limit the scope of the invention, but is used only to illustrate the process.

Additionally, it is believed that reaction products, such as the salts of Reaction (1) and Reaction (2) above, form on the surfaces of the sorbent particles of oxides of manganese.

These reactions may extend to some depth inside the sorbent particles. Applicants believe that formation of such reactions products occurs on the surfaces of the oxides of manganese particles, resulting in a layer or coating, which effectively isolates the covered portion of the particle surface and thereby prevents continued rapid reaction with additional target pollutants. Further, the oxidation state and thus the loading capacity of the oxides of manganese below the surface of the reaction product coating may be reduced during the pollutant removal, thus diminishing the loading capacity of sorbent even after the reaction product have been removed or disassociated into an aqueous solution.

Following reaction with the target pollutants, it is desirable for economic reasons to re-use the unreacted portions of the sorbent for subsequent cycles of pollutant gas removal.

These unreacted portions may exhibit decreased loading capacity. In order to render reacted oxides of manganese effective for subsequent re-use as a gas sorbent with high removal efficiency, it is necessary to: (1) remove reaction products, such as salts from the sorbent particle surfaces and (2) restore or increase the target pollutant loading capacity of the oxides of manganese sorbent. Applicants have found that washing the loaded oxides of manganese in an aqueous oxidizing solution that has been adjusted to within the Mn02 stability area can accomplish these requirements. Further, Applicants have found that loading capacity of virgin or unreacted sorbent can be increased by washing with aqueous oxidizing solutions.

Without being bound by theory, Applicants believe that the processing of oxides of manganese according to the invention in aqueous oxidizing solution systems maintained with the Mn02 stability window may beneficially affect a number of sorbent characteristics. Such characteristics may include particle size and shape, crystalline structure or morphology,

porosity, composition, surface area, bulk density, electrochemical or oxidation potential or manganese valence states.

Regardless, the increased loading capacity is achieved with aqueous oxidizing solutions. Hypochlorites, such as sodium hypochlorite (NaOCl), have been found to be a suitable oxidizers for use in the aqueous oxidizing solutions, although many other oxidizers may also be suitable for this purpose. Other suitable oxidizers include, but are not limited to chlorates, such as sodium chlorate (NaCl03), perchlorates such as sodium perchlorate (Na2C104), permanganates, such as potassium permanganate (KMn04), oxygen (02) or air, ozone (03), peroxides, such as H202, and persulfates, such as sodium peroxidisulfate (Na2S208). The electrochemical potential of the aqueous oxidizing solution, and therefore the effectiveness of the treatment methods of the invention, depends, in part, upon the strength of the oxidizer and/or the concentration of the oxidizer in the solution.

In the treatment methods and systems disclosed herein, the oxidizer used to prepare the aqueous oxidizing solution, must be able to provide the required electrochemical (oxidizing) potential (Eh), within the specified pH range, to provide an Eh-pH combination to achieve stable solution equilibrium, as defined by the Mn02 stability area as delineated in a Pourbaix diagram, such as those depicted in Figures 9 and 10. In a Pourbaix diagram, the Mn02 stability area is defined by the thermodynamically stable ranges or boundaries of pH- Eh combinations that promote the existence and formation Mn02 (having valence state of +4) as the most thermodynamically stable form of manganese in an aqueous solution system.

The domain of Mn02 stability for an aqueous solution varies based upon the various components of the system. For example, changes in dissolved manganese ion concentration, solution temperature, and competing dissolved ions will affect the boundaries of stability for Mn02. The effects of such changes upon the boundaries of the Mn02 stability area on a Pourbaix Eh-pH diagram can be determined either by empirical data derived from experimentation or with computer software programs known to those skilled in the art, such as HSC Chemistry distributed by Outokumpu Oy of Finland. Software may also be written to determine the Mn02 stability area as defined by other diagrams, such as the Latimer Diagram or the Frost Diagram.

In Figure 9, ranges of pH and Eh values for thermodynamically stable aqueous solutions of various manganese compounds are illustrated in graph form for aqueous solution systems at 25 C and a Imole/liter manganese ion concentration. Figure 10 similarly illustrates ranges of pH and Eh values for aqueous solution systems at 25 C but with a 1.0 x

10-6 mole/liter manganese ion concentration. The Pourbaix Window diagrams depicted in Figures 9 and 10 were derived from the diagram presented in Atlas Of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions,"Marcel Pourbaix, pages 286-293, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.

The Eh and pH values as plotted on the graphs delineate the boundaries of the Mn02 stability area for each of the two aqueous solution systems, emphasized with shading in Figures 9 and 10. A comparison of the boundaries of the two shaded areas on Figures 9 and 10 is illustrative of the different stability areas that exist under different system conditions.

Regardless of the specific system conditions, under the thermodynamically stable conditions for Mn02 at a given pH and corresponding Eh range within the MnO2 stability area or the given system conditions, the desired manganese valence state (theoretically +4) will exist. Thus, there is no propensity for Mn compounds in the +4 valence state to degrade to +3 or +2 valence states. Applicants have found that oxides of manganese treated in oxidizing solutions maintained within the MnO2 stability area will exhibit a Mn valence state of close to +4, resulting in a Mn02 with target pollutant loading capacities equal to and/or greater than (increased) the loading capacities of virgin or loaded oxides of manganese.

From the graph presented in Figure 9 or 10, the thermodynamically stable ranges or boundaries of pH-Eh combinations for the particular aqueous system that will promote the existence and formation of MnO2 can be identified. Through their understanding of the relationships between these system parameters of the MnO2 stability area of a Pourbaix Window diagram and application thereof to conditions of a given aqueous system, Applicants are able to treat both virgin and loaded oxides of manganese sorbents so as to yield a treated sorbent, both pretreated and recycled, having equal or increased loading capacity when compared to the untreated sorbent.

Oxidizing solutions having the desired pH-Eh combination can be prepared, maintained or adjusted by increasing or decreasing oxidizer, acid, or base concentrations and/or temperature adjustment, as appropriate, so that the conditions are adjusted to remain within the MnO2 stability area. With monitoring of Eh and pH data, an operator can make necessary adjustments in order to maintain or return the oxidizing solution to conditions within the MnO2 stability area. Monitoring and adjusting can also be automated utilizing electronic sensors and controllers.

Virgin (unreacted) oxides of manganese sorbent particles may be treated or pretreated to increase the oxidation state and/or target pollution loading capacity. This can be

accomplished by washing virgin (unreacted) sorbent with a wash solution of volume-to-sample weight ratio (liquid-to-solids ratio) of 2: 1 or greater. However, effective treatment can also be accomplished with both lower and higher liquid-to-solids ratios as well. The sorbent powder is added to an aqueous oxidizing solution, for example a hypochlorite solution, stirred or agitated for a time sufficient to achieve an increased oxidation state and/or target pollution loading capacity. The then treated sorbent is separated by filtering, and the wet particles dried, which prepares the sorbent for target pollutant removal.

This method of virgin sorbent treatment may be better understood with reference to Figure 1. Turning to Figure 1 a virgin sorbent pretreatment system 10 is illustrated. The pretreatment system includes a washing unit 12, optionally equipped with pH probe 14 and Eh probe 16. As explained later in the specification, these probes may be utilized to provide information on aqueous solution conditions that may be utilized to provided manual or electronically controlled adjustments to relative to providing and maintaining the desire pH- Eh combination and other operating conditions. For example, temperature probe (not shown) may also optionally be provided. Virgin sorbent from virgin sorbent storage 18 is introduced into wash unit 12 along with an aqueous oxidizing solution prepared to have the desired pH- Eh combination within the Mn02 stability area. Optionally, adjustments to the slurry pH and Eh can be made using appropriate oxidants for Eh adjustment and mineral acids and bases for pH adjustments.

The solid-liquid mixture or slurry is agitated or stirred and maintained at the desire operating conditions so as to increase the loading capacity and/or the Mn oxidation state.

Optionally, adjustments to the slurry pH and Eh can be made using appropriate oxidants for Eh adjustment and mineral acids or bases for pH adjustment, so that the pH/Eh combination of the slurry is maintained within the window of Mn02 stability for the specific system.

A filtration unit 22 configured for solid-liquid separation is next provided. Suitable filtration units known and readily identified by those skilled in the art may be utilized for filtration unit 22. The slurry from wash unit 12 is conveyed to filtration unit 22 where the treated sorbent is separated from the solution, with the wash solution or filtrate being routed for re-use, other processing or disposal. Since the filtrate may yet contain useful residual oxidizer, it may not be economic or desirable to dispose of the solution after a single use.

However, after multiple uses, the solution may contain an accumulation of undesired constituents, such as contaminants and debris, that may be present in a load of virgin sorbent.

Such undesired constituents may impact the efficiency or continued usefulness of the filtrate

for subsequent sorbent pretreatment. At that juncture the filtrate may be disposed of or otherwise processed to recover useful values.

In any event, the treated sorbent that has been separated from the slurry is in the form of a wet sorbent cake and may be dried prior to use in a pollutant removal system such as the Pahlman system if the sorbent is to be fed dry into the removal system. In some removal systems the sorbent may be fed as a slurry or even as a wet sorbent cake and for such removal systems a drying step would not be required. However, where drying is required or desired prior to introduction into a pollution removal system, the wet sorbent cake is routed to a dryer 24. A variety of dryers known to those skilled in the art may be utilized for this purpose, such as a rotary kiln, heat exchanger, oven, or other suitable dryers. After drying the treated sorbent may require comminution and possible sieving to reduce the sorbent particles to the desired size. Further, the sorbent dryer 24 may be a standard cake or slurry drying system known to those skilled in the art of drying, which could include a fluidized bed dryer or a spray dryer, configured or designed to inject the wet cake or slurry of oxides of manganese sorbent into the flow of a gas stream prior to introduction into a reaction chamber of a pollutant removal system. Whether dried and comminuted or routed to a cake or slurry drying system, the resulting sorbent having increased loading capacity is ready for use in a pollution removal system

Loaded (reacted) sorbent requires a different treatment in order to prepare it for reuse for target pollutant removal. Specifically, applicants have found it advantageous to rapidly remove the aqueous oxidizing solution from contact with the loaded sorbent being treated during washing once dissolved reaction products, such as soluble salts, have disassociated into solution. Applicants believe that such rapid removal of soluble salts is necessary in order to prevent possible re-deposition of a reaction product coating or layer, through precipitation of reaction products, e. g. , sulfate and nitrate compounds or their derivatives, upon the washed oxides of manganese sorbent particles. Such coatings are believed to be detrimental to target pollutant removal efficiency of the sorbent. In order to prevent re-deposition of such coatings or layer, the washing or rinsing equipment is configured to prevent buildup of high dissolved salt concentrations and avoids prolonged sorbent contact with the wash solutions used.

Prolonged sorbent-solution contact should be avoided for another reason. As the reaction products are dissolved into solution, the acidity of the wash solution has been observed to increase, perhaps having a pH as low as 2.0-4. 0, as a result of sulfate and nitrate salts, for example, combining with wash solution to form weak acids. Such pH shifts during

washing can and oxidizing of loaded sorbent can take the oxidizing solution outside of the MnO_2 stability area At the lower pH ranges, as illustrated in the Pourbaix Window diagram of Figure 9, an upward, sometimes significant, Eh adjustment would be required to remain within the MnO_2 stability area. Base could also be added to accomplish the desired adjustment; however, this will be ineffective if the oxidizer has been depleted, requiring oxidizer addition. As some oxidizers or oxidants are inexpensive, such Eh adjustment can be uneconomic. However, if not otherwise made, a treated sorbent with a lower valance state and/or loading capacity would result. Through avoidance of prolonged contact potentially, costly Eh adjustments and pH adjustments can be avoided or minimized and a treated sorbent with increased loading capacity can be obtained.

Rapid filtration can be accomplished by various methods such as vacuum or pressure filtration. On the laboratory scale, rapid filtration can be accomplished by placing the loaded oxides of manganese sorbent to be washed on a filter media, using an apparatus such as a Beuchner funnel, and maintaining a vacuum to the filter while applying the wash solution onto the loaded oxides of manganese sorbent. This results in rapid filtration of wash solutions through the sorbent, accompanied by rapid transport

of dissolved salts away from the washed sorbent.

Loaded oxides of manganese sorbent samples are washed with an oxidizing wash solution of volume-to-sample weight ratio (liquid-to-solids ratio) of between 2: 1 and 50: 1 or greater, preferably 25: 1 to 35: 1. Within these liquid-to-solid ratios and with rapid filtration, effective dissolution and rapid removal of reaction products can be achieved, resulting in a treated or recycle processed (sometimes referred to as regenerated) sorbent having an increased oxidation state and/or target pollution loading capacity.

The system and method of recycle processing of loaded sorbent can be understood with reference to Figure 2. Turning to Figure 2 a loaded sorbent treatment or recycle processing system 30 is illustrated. The system 30 includes a combination rapid filtration wash unit 32. The wash unit 32 is configured to receive loaded sorbent from loaded sorbent storage 34 and to aqueous oxidizing solution. The wash unit 32 is further configured and operated so as to avoid and pooling of oxidizing solution or creation of a liquefied slurry or other conditions that would lead to prolonged solid-liquid contact such that the solution no longer remains within the Mn02 stability area. Devices such as moving belt filters presses, filter presses, and filter drum presses or pressurized or vacuum filters or other such devices

known to those skilled in the art for rapid filtration washing can be used for rapid filtration wash unit 32.

Loaded sorbent is introduced into rapid-wash filtration unit 32 from loaded sorbent storage 34. An aqueous oxidizing solution prepared to have the desired pH-Eh combination within the Mn02 stability area is then passed over and through the loaded sorbent with rapid filtration. The aqueous oxidizing solution may be monitored and adjusted prior to application to the loaded sorbent and the Eh and pH of the filtrate may be monitored. However, monitoring is not really required as long as there is no pooling so as to cause undesirable prolonged solid-liquid contact. Once the load sorbent had been washed for a time sufficient to restore or increase the loading capacity and/or Mn oxidation state, solution is no longer applied and the wet sorbent cake is routed to dryer 36. The same types and variety of dryers suitable as dryer 24 in the virgin sorbent pretreatment system 10 are suitable for use as dryer 36 in the loaded sorbent treatment system 30. And similarly, the selection will depend upon whether the recycle processed sorbent is to be introduced into a pollutant removal system dry or as a wet sorbent cake. If to be introduced dry, with comminution and possibly sieving, as necessary, the treated or recycle processed loaded sorbent is ready for re-introduction into a pollutant removal system.

It should be noted that the embodiment of the system of the invention in Figure 2 may be utilized for treatment of virgin oxides of manganese as well, even though prolonged liquid-solid contact need not be avoided for pretreatment. Thus, virgin sorbent may be treated in the system depicted in either Figure 1 or Figure 2 and by the same method as loaded sorbent.

Respectively, Figures 7 and 8 illustrate embodiments of the invention incorporating electronic controller to provide integrated simultaneous monitoring and adjustment of operational parameters for treatment of oxides of manganese with option feed back loop for checking the loading capacity of the treated sorbent.

With reference to Figure 7, the pretreatment system 40, illustrated in block flow, has a wash unit 42, a filtration unit 44, and a dryer 46. Wash unit 42 is equipped with temperature probe 47A, pH probe 47B and Eh probe 47C which are in electronic

communication with a controller 50. A vessel 52 containing oxidizing solution is configured to feed oxidizing solution to wash unit 42. Virgin sorbent vessel 53 containing virgin sorbent is configured to feed virgin sorbent to wash unit 42. Acid and/or base vessel 54 is configured to feed acid and or base to wash unit 42. The feeders (not shown) of vessels 52,53 and 54 are in electronic

communication with the controller 50. The controller is also in electronic communication with the Eh probe 55 with which the oxidizing solution vessel 53 is equipped. As illustrated treated sorbent from dryer 46 is routed to reaction chamber 56. Alternatively, sorbent from dryer 46 may be routed for storage or to a sorbent feeder prior to introduction to the reaction chamber 56. Reaction chamber 56 represents a pollution removal system or a reaction zone of a pollution removal system such as a Pahlman dry removal system described in co- pending U. S. patent application numbers 09/919, 600,09/951, 697,10/044, 089 and 10/025, 270 or any other pollution control system that utilizes oxides of manganese as a sorbent for removal of target pollutants from gas streams. Reaction chamber 56 is equipped with optional target pollutant concentration readers or continuous emission monitors (CEMS) for NOx and SOx readers 57A and 57B in electronic communication with controller 50.

The controller 50 interfaces with probes 47A-47C, readers 57A, 57B and the feeders of the vessels 52-54 for measurement and adjustment of operational parameters with in the pretreatment system. These parameters are important in determining the proper Eh of the aqueous oxidizing solution prior to addition to the washing unit 42 and the conditions in the washing unit 42 when the virgin sorbent is added. Eh probe 55 is in communication with controller 50 to adjust the Eh of oxidizing solution vessel 52. The controller 50 adds oxidant to vessel 52 until the desired Eh reading is abtained prior to addition to the wash unit 42. The temperature, pH, and Eh of the washing unit are monitored and adjusted so as to maintain conditions within the Mn02 stability area.

The controller 50 contains a programmable logic controller (PLC) and other hardware components necessary for the operation of the controller such as a power supply, input and output nodules that would communicate with the probes 47A-47C and/or readers 57A, 57B, and the feeders of the vessels 52-54. The controller 50 receives inputs from the various probes and readers and converts them into ladder logic language that would be used by an internal proportional integral derivative (PID) loop to individually and simultaneously monitor system operational parameters and to reconcile the inputs with predetermined or computer generated calculated set points for the operational parameters, such as temperature, and Eh and pH levels. As determined by computer logic, the controller 50 will send an output as necessary to any of the feeders of vessels 52-53 signaling a feeder to cycle on or to change feeder rate so as to maintain or adjust system operational parameters to within the Mn02 stability area. The controller 50 may also contain an Ethernet card or other component that allows onsite or offsite remote display and operator interface and control as needed.

The controller 50 would be given a start command and direct the feeders of vessels 52 and 53 to inject, respectively, a predetermined amounts of virgin sorbent and oxidizing solution into the washing unit 42. The controller would signal the feed of a predetermined amount of oxidant into the aqueous oxidizing solution vessel checking and or adjusting the Eh and/or pH of the solution prior to feeding into the washing unit. The Eh of the oxidizing solution in vessel 52 may be adjusted by addition of an oxidizer in sufficient quantity as to raise the Eh to the desired level from an oxidizer vessel, not shown in Figure 7, containing a supply of oxidizer. As determined by programmed controller logic, the controller 50 would also check, based on inputs received from the probes 47A-47C and/or adjust the conditions of the washing unit by adjusting the

temperature utilizing a heater or heat exchanger (not shown in Figure 7) to increase or decrease solution temperature; the pH, if needed, by increasing or decreasing the rate of base or acid feed; and the Eh, if needed, by increasing or decreasing the oxidizer concentration of the aqueous oxidizing solution. An optional, final quality control loop may be provided utilizing the readers 57A, 57B checking the loading performance of the treated sorbent by sending, for example, SOx and NOx readings back to the controller 50. As determined by controller logic, the controller 50 would then adjust the washing unit parameters, if needed, to provide treated oxides of manganese having increased loading capacity as compared to the untreated virgin sorbent contained in vessel 53. The same controller may also be used to control the entire operation of both the reaction chamber 56 and the pretreatment system 40, or separate controllers may be provided.

With reference to Figure 8, a recycle processing or regeneration system 60, for treating loaded sorbent is illustrated as a block flow diagram. The regeneration system 60 has a rapid filtration wash unit 62 from which treated sorbent is routed to dryer 64. The filtrate from wash unit 62 is directed for disposal or for other processing to recover useful values therein. Loaded sorbent vessel 66 is configured to feed loaded sorbent to wash unit 62. An oxidizing solution vessel 68 containing oxidizing solution is configured to feed oxidizing solution to wash unit 62. The feeders (not shown) of vessels 66,68 are in electronic communication with the controller 70. Vessel 68 is equipped with an Eh probe 72A and pH probe 72B which are also in electronic communication with the controller 70. As illustrated, treated sorbent from the dryer 64 is routed to a reaction chamber 56. It being understood that, as in pretreatment system of Figure 7, the treated sorbent may be routed to a sorbent feeder or to a sorbent storage bin. Similarly, optional readers 57A, 57B are in electronic

communication with controller 70, providing a optional control loop to check loading performance of treated sorbent.

The controller 70 interfaces with the Eh probe 72A, pH probe 72B, temperature probe 72C, the readers 57A, 57B, and the feeders of the vessels 66,68 to monitor and adjust the operational parameters of pH, Eh and temperature within the regeneration system 60.

Additionally, the controller 70 interfaces with a vessel (not shown in Figure 8) and the feeder thereof to provide acid or base as necessary to the aqueous oxidizing solution. It is important to determine and adjust, as necessary, the operational parameters prior to introducing the oxidizing solution into wash unit 62 in order to assure that conditions of the oxidizing solution are within the Mn02 stability area.

The controller 70 contains a programmable logic controller (PLC) and other components that would be necessary for the operation of the controller such as a power supply, input and output modules that would communicate with the probes 72A, 72B, 72C, the readers 57A, 57B and the feeders that supply the loaded sorbent, the aqueous oxidizing solution, and acid or base. The controller 70 receives inputs from the various probes and readers and convert them into ladder logic language that would be used by the internal proportional integral derivative (PID) loop to individually or simultaneously monitor system operational parameters and to reconcile the inputs with predetermined or computer generated calculated set points for the operational parameters. The controller 70 may also contain an Etc-remet card or other component that allows onsite or offsite remote display and operator interface and control as needed. Such integrated control of the regeneration system allows a practical alternative to manual adjustments by an operator and lends itself to automation of the

regeneration system even from remote locations.

The controller 70 would be given a start command and signal the feeders of the vessels 66,68, simultaneously or in desired sequence, to inject a predetermined amount of loaded sorbent and oxidizing solution into rapid filtration wash unit 62. In order to maintain conditions of the solution within the MnOa stability area, the controller 70 would, as necessary, signal feed of a predetermined amount of oxidizer, acid or base into the aqueous oxidizing solution in vessel 68, regularly monitoring and/or adjusting the Eh and/or pH of the solution prior to being fed into the washing unit. As determined by the controller logic, the controller 70 would also check, based on inputs received from the probes 72A, 72B, 72C, and/or adjust the conditions of the aqueous oxidizing solution in vessel 68 by adjusting the temperature utilizing a heater or heat exchanger (not shown in Figure 8) to increase or

decrease solution temperature; the pH, if needed, by increasing or decreasing the rate of base or acid feed; and the Eh, if needed, by increasing or decreasing the oxidizer concentration of the aqueous oxidizing solution.

As in the pretreatment system, an optional, final quality control loop may be provided utilizing the readers 57A, 57B, checking the loading performance of the treated sorbent by sending, for example, SOx and NOx readings back to the controller 70. As determined by controller logic, the controller 70 would then adjust oxidizing solution parameters, if needed, to provide treated oxides of manganese having increased loading capacity as compared to the untreated loaded sorbent contained in vessel 66. The same controller may also be used to control the entire operation of both the reaction chamber 56 and the treatment system 40, or separate controllers may be provided.

Applicants conducted a series of lab-scale tests utilizing a live slipstream of an actual exhaust gas from a coal-fired combustion source in order to demonstrate the increased loaded capacity achieved with the invention. A glass reactor designed to mimic the gas-solid interactions known to be present in the reaction zones of a Pahlman dry target pollutant removal system was utilized for the tests. The glass reactor was a vertically positioned Pyrex glass cylinder having an internal diameter of 2 inches and a length of approximately 18 inches. For each test run, 50.0 grams of oxides of manganese were suspended in the reactor using a permeable fritted glass filter positioned approximately 4 inches from the bottom of the reactor, allowing for flow of the gas stream through the reactor while keeping the oxides of manganese suspended. The test reactor was insulated and configured with thermocouples for temperature readings and heating elements for temperature control to maintain a temperature set point, which in the purposes of the conducted testes was 250 F.

A NOx and SOx laden gas stream was pumped into the bottom of the test reactor at a flow rate which provided adequate fluidization of the bed of sorbent to promote optimal gas/solids contact. The reactor was heated during the testing to 250 F and the gas flow rate was metered at a constant 6.5 liters per minute (lpm). The slipstream of actual exhaust gas was from a 570 MW tangentially-fired coal-burning boiler operating on Powder River Basin (PRB) western coal.

The composition of the exhaust gas was measured both on the inlet and outlet of the test reactor with appropriate gas analyzers, as one skilled in the art would employ and for the test run examples presented found to be within the following ranges: Oxygen (02) 6-7%, carbon dioxide (CO2) 10-12%, oxides of nitrogen (NOx) 190-250ppm, sulfur dioxide (S02)

400-500ppm. The composition of the inlet gas to the test reactor varied slightly from test to test, therefore the data was normalized and presented as pounds (lbs) of NOx or SO2 into and out of the test reactor. The extent of NOx and S02 loading was then calculated to determine the effectiveness of the aqueous oxidizing rinse. The slipstream was passed through the fluidized bed of oxides of manganese, where the flow carried a portion of the sorbent up onto the filter, thus creating a filter cake, which mimics a bag house reaction chamber of a Pahlman dry target pollutant removal system.

S02 and NOx concentrations were measured continuously alternating from the reactor inlet and outlet utilizing a continuous emissions monitoring system (CEMS). S02 concentrations were measured utilizing a Bovar Western Research model 921NMP spectrophotometric instrument and NOx concentrations were measured utilizing a Thermo Electron model 42H chemiluminescent instrument. In order to obtain accurate and reliable emission concentrations, sampling and reporting was conducted in accordance with US EPA Reference CFR 40, Part 60, Appendix A, Method 6C. Inlet gas temperature was 250 F, with a differential pressure across the permeable fritted glass filter was 2. 00" of WC. Figures 3 and 4 show the results of comparative test runs conducted utilizing 50g of each of virgin EMD type oxides of manganese sorbent, to provide a baseline, and treated virgin EMD type oxides of manganese sorbent prepared according to the invention. The treated virgin EMD type oxides of manganese sorbent sample was prepared by first treating with an aqueous oxidizing solution of 0.01% sodium hypochlorite (NaOCl). The measured pH and Eh values of the starting aqueous oxidizing solution of 0.01% sodium hypochlorite (NaOCl) were 8.5 and 900mV respectively, which provided a solution within the Mn02 stability area. A quantity of virgin EMD type oxides of manganese sorbent (75. 3g) was then added to a mixing beaker of 151g of the aqueous oxidizing solution of 0. 01% sodium hypochlorite (NaOCl). The slurry was then continually stirred for a period of 15 minutes while recording data on the changing pH and Eh of the solution. The starting pH of 8.5 quickly dropped to 6.2 within the first minute of mixing and after 15 minutes had dropped to 6.1. The Eh which started at 900mV rose to 1040mV within the first minute of mixing then started slowly dropping in about even increments to a finial value of 885mV after 15 minutes. The slurry was then placed in a paper filter to separate the solids from the filtrate. The now treated EMD type oxides of manganese sorbent was then placed in a drying oven and dried for 5 hrs at 185 F (85 C). The dried sorbent was then gently deagglomerated and 50g were then placed in the laboratory test reactor for subsequent target pollutant loading, the measured data points

are plotted and identified in Figures 3 and 4 as"Virgin Sorbent Following Treatment".

Along with the treated virgin EMD type sorbent loading rates, data points from untreated virgin EMD type oxides of manganese sorbent are alos plotted in Figure 3 and 4 as"Virgin Sorbent Baseline"to provide a baseline for loading capacity comparison.

Figure 3 shows the NOx loading curves. Looking at the virgin sorbent baseline, the virgin EMD type sorbent was at least achieving 90% NOx removal on a ppm basis for 24 minutes, during which time an accumulative total of 158 x 10-6 pounds of NOx entered into the laboratory test reactor with only 5. 6 x 10-6 pounds of NOx exiting the reactor, for a total of 152.4 x 10'"pounds of NOx being captured by the virgin EMD type oxides of manganese sorbent. The treated virgin EMD type sorbent is shown to exhibit substantially improved loading rates. NOx removal time at a NOx removal rate of at least 90% was increased to 47 minutes. For comparison, an accumulative total of 331 x

10'"pounds of NOx entered the laboratory test reactor with only 6.1 x 10-6 pounds of NOx exiting the reactor for a total of 324.9 x 10-6 pounds of NOx being captured by the treated virgin EMD type oxides of manganese sorbent
Figure 4 shows the SO2 loading curves. Looking at the virgin sorbent baseline, the virgin EMD type sorbent was at least achieving 99% S02 removal on a ppm basis for 24 minutes, during which time an accumulative total of 548 x 10-6 pounds of SO2 entered into the laboratory test reactor with only 1.9 x 10-6 pounds of SO2 exiting the reactor, for a total of 546. 1 x 10-6 pounds of S02 being captured by the virgin EMD type oxides of manganese sorbent. The treated virgin EMD type sorbent is shown to exhibit substantially improved loading rates. SO2 removal time a a removal rate of at least 99% was increased to 61 minutes. For comparison, an accumulative total of 1266 x 10-6 pounds of S02 entered the laboratory test reactor with only 0.9 x 10'"pounds of S02 exiting the reactor, for a total of 1265.1 x 10-6 pounds of S02 being captured by the treated virgin EMD type oxides of manganese sorbent.

Figures 5 and 6 show the results of comparative test runs conducted utilizing 50g of each of virgin EMD type oxides of manganese sorbent, to provide a baseline, and treated loaded EMD type oxides of manganese sorbent prepared according to the invention. The treated loaded EMD type sorbent sample was first treated with an aqueous oxidizing solution of 0. 01% sodium hypochlorite (NaOCl). The measured pH and Eh values of the starting aqueous oxidizing solution of 0. 01% sodium hypochlorite (NaOCl) were 8.9 and 900mV respectively, which provided a solution within the Mn02 stability area. A quantity of loaded

EMD type oxides of manganese sorbent (98.8g) was evenly distributed on moistened filter paper, which was placed in a Beuchner funnel. After applying vacuum, a first quantity of 1650 ml of aqueous oxidizing solution of 0.01% sodium hypochlorite (NaOCl) was evenly applied to the loaded EMD type sorbent surface at a rate such that no solution pooling was allowed to take place. The filtrate was then collected and the pH and Eh was measured to be 2.8 and 1070mV respectively. A second quantity of 1650 ml of an aqueous oxidizing solution of 0. 01% sodium hypochlorite (NaOCl) was again evenly applied to the loaded sorbent surface at a rate such that no solution pooling was allowed to take place. The second filtrate was then found to have a pH of 2.8 and an Eh of 1100mV. The now treated EMD type oxides of manganese sorbent was then placed in a drying oven and dried for 2 hrs at 185 F (85 C). The dried sorbent was then gently deagglomerated and 50g were then placed in the laboratory test reactor for subsequent target pollutant loading, the measured data points are plotted and identified in Figures 5 and 6 as"Loaded Sorbent Following Treatment."The data points from untreated virgin EMD type oxides of manganese sorbent are plotted in Figure 5 and 6 as"Virgin Sorbent Baseline"to provide a baseline for loading capacity comparison.

Figure 5 shows the NOx loading curves. Looking at the virgin sorbent baseline, the EMD type sorbent was at least achieving 90% NOx removal on a ppm basis for 24 minutes, during which time an accumulative total of 158 x 10-6 pounds of NOx entered into the laboratory test reactor with only 5.6 x 10-6 pounds of NOx exiting the reactor, for a total of 152.4 x 10-6 pounds of NOx being captured by the virgin EMD type oxides of manganese sorbent. The loaded EMD type sorbent following treatment is shown to exhibit substantially improved loading rates. NOx removal time at a removal rate of at least 90% was increased to 32 minutes. For comparison, an accumulative total of 222 x 10-6 pounds of NOx entered the laboratory test reactor with 8.4 x 10-6 pounds of NOx exiting the reactor, for a total of 213.6 x 10-6 pounds of NOx being captured by the treated loaded EMD type oxides of manganese sorbent.

Figure 6 shows the S02 loading curves. Looking at the virgin sorbent baseline, the EMD type sorbent was at least achieving 99% SO2 removal on a ppm basis for 24 minutes, during which time an accumulative total of 548 x 10-6 pounds of S02 entered into the laboratory test reactor with only 1.9 x 10-6 pounds of SO2 exiting the reactor, for a total of 546.1 x 10-6 pounds of S02 being captured by the virgin EMD type oxides of manganese sorbent. The treated loaded EMD type sorbent is shown to exhibit substantially improved

loading rates. S02 removal time at a rate of at least 99% was increased to 47 minutes. For comparison, an accumulative total of 901 x 10~6pounds of SO2 entered the laboratory test reactor with only 3.2 x 10-6 pounds of SO2 exiting the reactor, for a total of 897.8 x 10-6 pounds of SO2 being captured by the treated loaded EMD type oxides of manganese sorbent.

The data from the lab-scale tests presented in Figure 3-6 illustrate the increased loading capacity that is achievable with the invention.

While exemplary embodiments of this invention and methods of practicing the same have been illustrated and described, it should be understood that various changes, adaptations, and modifications might be made therein without departing from the spirit of the invention and the scope of the appended claims.

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 570 894 A1

(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
07.09.2005 Bulletin 2005/36

(51) Int.Cl.7: B01D 53/64, B01D 53/10

(21) Application number: 04258064.7

(22) Date of filing: 22.12.2004

(84) Designated Contracting States:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Designated Extension States:
AL BA HR LV MK YU

(30) Priority: 06.01.2004 US 751496

(71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY
Schenectady, NY 12345 (US)

(72) Inventors:
- Lissianski, Vitali Victor
San Juan Capistrano, California 92675 (US)
- Seeker, William Randall
San Clemente, California 92672 (US)
- Maly, Peter Martin
Lake Forest, California 92630 (US)
- Zamansky, Vladimir M.
Oceanside, California 92054 (US)

(74) Representative: Goode, Ian Roy et al
London Patent Operation
General Electric International, Inc.
15 John Adam Street
London WC2N 6LU (GB)

(54) Method and system for removal of mercury emissions from coal combustion

(57) A method to reduce emissions in flue gas due to combustion of coal in a combustion unit (12) including the steps of: combusting coal in a primary combustion zone (25) of the combustion unit; releasing elemental mercury from the combustion into the flue gas; injecting NH_4Cl, NH_4Br, or NH_4I (36) into the flue gas; oxidizing the elemental mercury with halogen from the additive; adsorbing the oxidized mercury generated by the combustion of the coal with an adsorbent in the flue gas, and collecting the adsorbent with the oxidized mercury in a combustion waste treatment system (32).

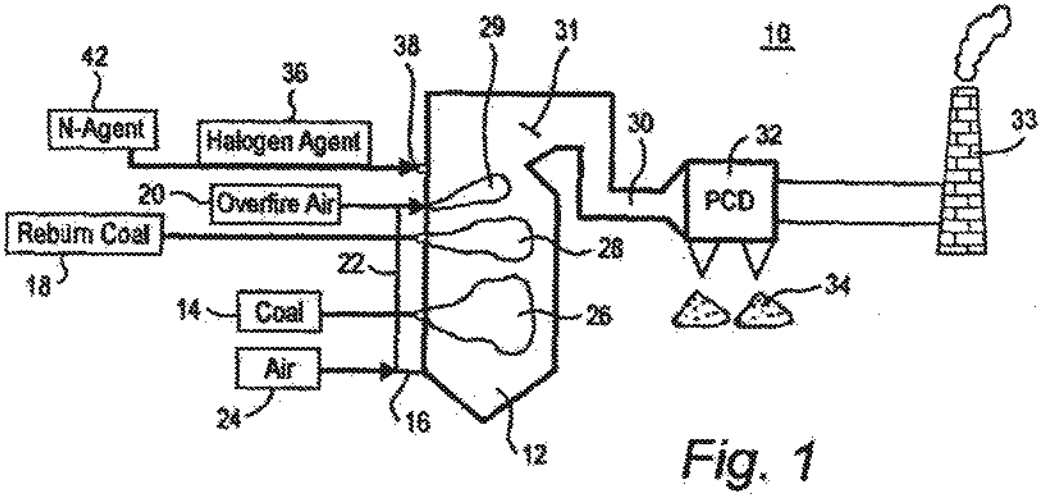


Fig. 1

EP 1 570 894 A1

Description

[0001] This invention relates to the combustion of coal and in particular to the reduction of mercury (Hg) and nitrogen oxides (NOx) in flue gas generated during coal combustion.

[0002] Emissions from coal combustion can contain oxides of nitrogen (NOx) and volatile metals such as mercury (Hg). There is a long felt need to reduce Hg and NOx in gaseous emissions from coil-fired boilers and other industrial coal combustion systems.

[0003] As mercury volatizes during coal combustion, it enters the flue gas generated by combustion. Some of the volatized mercury can be captured by coal fly ash and removed via a particulate collection system. The volatized mercury that is not captured in the particulate collection system, or by some other control system, passes into the atmosphere with the stack gases from the coil boiler. It is desirable to capture as much of mercury in flue gas before the stack discharge.

[0004] Mercury volatizes as elemental mercury (Hg^0) during coal combustion. Oxidized mercury (Hg^{+2}) is more easily collected by emission control devices than is elemental mercury. Oxidization of mercury is a known technique to capture mercury and remove it from flue gases. As flue gases cool, mercury is partially oxidized by chlorine which is present in coal and released during combustion. It is believed that most oxidized mercury (Hg^{+2}) in flue gas is present as mercury chloride ($HgCl_2$). Oxidation of mercury occurs in combustion gas-phase reactions and on the surface of fly ash. It is believed that mercury oxidation on the surface of fly ash is a predominant channel of mercury oxidation.

[0005] Oxidized mercury ($HgCl_2$ or Hg^{+2}) is water soluble and is easily adsorbed on high carbon fly ash or activated carbon. The oxidized mercury captured by fly ash may be collected with the ash and removed via a particulate collection system. Oxidized mercury is also easily removed by wet scrubbers that are used to control sulfur dioxide (SO_2) emissions. Mercury control is generally most effective when the mercury in flue gas is mostly oxidized.

[0006] Controlling mercury emissions is complicated because mercury is present in flue gases in several different forms, such as elemental mercury (Hg^0) and oxidized mercury (Hg^{+2}). Mercury changes forms throughout the combustion process. To effectively control mercury emissions, a control system should take into account the form or speciation of the mercury present in the flue gases at the location of the control system in the flue gas stream. In addition, it would be beneficial if mercury emission controls reduced NOx in stack gases discharged by a power plant.

[0007] There is a special need to control mercury emission from boilers firing low-rank coals, such as coal from the Powder River Basin (hereinafter PRB) and lignite coals. These low-rank coals represent a significant portion of the coal energy market, especially in the U.S. These low-rank coals often have low sulfur content, which minimizes SO_2 emissions. Mercury emissions from the burning of low-rank coals tends not to oxidize because of the low chlorine (Cl) content of the coal and the presence of other constituents in the coal that tend to suppress Hg oxidation. Chlorine assists in the oxidation of mercury in flue gas. The low chlorine levels in low rank coal results in relatively high levels of elemental mercury in the flue gas from low rank coal. There is a long felt need to reduce the levels of elemental mercury in flue gas in coal fired plants, especially when low-rank coals are fired.

[0008] The invention may be embodied as a method to reduce emissions in flue gas due to combustion of coal in a combustion unit including the steps of: combusting coal in a primary combustion zone of the combustion unit; releasing elemental mercury from the combustion into the flue gas; injecting NH_4Cl, NH_4Br, or NH_4I into the flue gas; oxidizing the elemental mercury with a halogen (chlorine, bromine, or iodine) from the injected additive; adsorbing the oxidized mercury generated by the combustion of the coal with an adsorbent in the flue gas, and collecting the adsorbent with the oxidized mercury in a combustion waste treatment system.

[0009] The invention may also be embodied as a method to reduce mercury in gas emissions from the combustion of coal in a combustion system, said method comprising: combusting the coal in a primary combustion zone of the combustion system, wherein elemental mercury (Hg^0) is released in the flue gas produced by the combustion; staging combustion air supplied to the combustion system by adding a portion of the combustion air to the primary combustion zone and a second portion of the combustion air to an overfire air zone downstream of the combustion zone; maintaining a stoichiometric ratio in the primary combustion zone of no greater than 1.1 so as to form active carbon in the fly ash generated by the combustion of coal; oxidizing the elemental mercury by injection of NH_4Cl, NH_4Br or NH_4I in the flue gas to generate oxidized mercury (Hg^{+2}); adsorbing the oxidized mercury in the flue gas by the active carbon in the fly ash, and collecting the fly ash with adsorbed mercury in a combustion waste treatment system.

[0010] The invention may be further embodied as a system to treat mercury in flue gas emissions from a coal fired furnace comprising: a primary combustion zone receiving combustion air and having a downstream passage for flue gases and fly ash generated during combustion; a coal injector adapted to inject coal into the primary combustion zone; an air injector adapted to introduce combustion oxygen into the combustion zone, wherein an stoichiometric ratio in the zone is no greater than 1.1 so as to form active carbon in the fly ash generated by the combustion of coal; an overfire air burnout zone downstream of the combustion zone and included in the downstream passage, wherein combustion air is injected into the burnout zone; an NH_4Cl, NH_4Br or NH_4I

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1225

injector downstream of the primary combustion zone; a combustion treatment waste system coupled to the flue gas output and a discharge for captured particulate waste, and wherein said primary combustion zone burns the coal, and elemental mercury released in the flue gas reacts with injected additive to oxidize the mercury.

[0011] Embodiments of the invention will now be described, by way of example, with reference to the accompanying drawings, in which:

FIGURE 1 is a schematic diagram of a coal fired power plant having a primary combustion zone with an additive injection system downstream of the primary combustion zone.

FIGURE 2 is a schematic diagram of coal fired power plant similar to the plant shown in Figure 1 wherein the additive injection is performed in cooperation with an overfire air (OFA) system.

FIGURE 3 is a schematic diagram of coal fired power plant similar to the plant shown in Figure 1 where the additive injector is in a conductive pass of the plant and the conductive pass also includes a Selective Catalytic Reduction (SCR) unit.

FIGURE 4 is a chart of the effects on mercury and NO_x emissions due to the injection of NH_4Cl at different flue gas temperatures.

FIGURE 5 is a chart of the effects on NOx and Hg emissions due to air staging and NH_4Cl injection.

FIGURE 6 is a schematic diagram of a computer model for predicting flue gas reactions due to the injection of NH_4Cl.

FIGURE 7 is a chart of predicted NOx reduction due to NH_4Cl injection.

FIGURE 8 is a chart of the predicted effects of NH_4Cl injection on, elemental an oxidized mercury in flue gas.

FIGURE 9 is a chart of the predicted effect of chlorine and bromine containing species on mercury oxidation.

[0012] Available mercury control technologies for coal-fired power plants tend to be more effective at removing oxidized mercury from flue gas than in removing elemental mercury. A technique has been developed to increase the fraction of oxidized mercury in flue gas by injecting an oxidizing a halogen additive, e.g., ammonium chloride (NH_4Cl), NH_4Br or NH_4I, into the flue gas. By increasing the fraction of oxidized mercury, the halogen additive increases the amount of mercury removal by activated carbon injection, wet scrubbers and other mercury control technologies. Simultaneously, the halogen additive injection decreases NOx emissions by reducing oxides of nitrogen to molecular nitrogen.

[0013] The presence of chlorine containing compounds in flue gas is an important factor in the oxidation of mercury. Chlorine is a halogen that oxidizes mercury. Low rank coals tend to have low chlorine content, e.g., less than 100 ppm, and a high content of alkali metals. These alkali metals tend to react with and remove the chlorine in the low-rank coal flue gas. Mercury oxidation is suppressed during combustion of low rank coals because of the lack of chlorine in the flue gas. Adding chlorine to flue gas of low rank coal should assist in the oxidation of elemental mercury.

[0014] Other halogens including bromine (Br) and iodine (I) oxidize mercury to form $HgBr_2$ and HgI_2, respectively. Because of very low bromine and iodine contents in coal, these halogens typically contribute very little if any to mercury oxidation in flue gas. However, adding bromine or iodine to flue gas of low rank coals should improve mercury oxidation.

[0015] It has been discovered that mercury removal can be significantly improved by injecting ammonium chloride (NH_4Cl), NH_4Br or NH_4I into flue gas, especially in the flue gas from low-rank coals. The hot flue gas causes the additive to thermally decompose to form HCl, HBr or HI which results in more significant mercury oxidation. The increase in mercury oxidation allows for improved efficiency of mercury removal by activated carbon (AC) injection, wet flue gas desulfurization (FGD) systems, and other mercury control technologies.

[0016] The injected additive also reduces NOx emissions in a selective catalytic reduction (SCR) and/or (SNCR) process, especially if the additive is injected with a nitrogen agent (N-agent) into NOx and O_2 containing flue gas at flue gas temperatures in a range of 1600°F (Fahrenheit) to 2300°F. Injection of additive can also oxidize elemental mercury and improve the performance of the SCR process especially if the additive is injected with N-agent before the SCR unit.

[0017] FIGURE 1 shows a coal-fired power plant 10 comprising a coal combustion furnace 12, e.g., a boiler, having a coal fuel injection system 14, primary air injectors 16, reburn coal injectors 18 and overfire air (OFA) injectors 20. An exterior air duct 22 may distribute air provided by an air source 24, e.g., ambient air, to the primary combustion air injectors 16 and overfire air injectors 20. The coal injection system 14 and combustion air injectors 16 may be included in a low NOx burner (LNB) system.

[0018] The hot gas path through the furnace 12 includes a primary combustion zone 26, a reburn zone 28, an overfire air zone 29, and a convective pass 30. The power plant 10 further includes a particulate control device (PCD) 32 and a fly ash collection unit 34. Most of the coal is burned in a primary combustion zone 26 of

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1226

the boiler 12. The remaining coal (or fuel) is injected downstream into the reburn zone 28 through the reburn injectors 18 to provide fuel-rich combustion in the reburn zone 28. Overfire air (OFA) is injected into the OFA burnout zone 29 to complete combustion. The hot flue gases flow through the post-combustion zone 31 of the boiler and to a conductive pass 30. Gas emissions are ultimately discharged through a smoke stack 33.

[0019] A halogen additive, e.g., ammonium chloride (NH_4Cl), NH_4Br or NH_4I, is injected as an aqueous solution 36 by nozzles 38 into the flue gas. The halogen assists in the oxidation of elemental mercury in the flue gas. The injection is made downstream from the primary combustion zone 26 at flue gas temperatures of, for example, 1600°F to 2300°F. The halogen additive can be co-injected with air, recycled flue gas, nitrogen or another carrier gas to increase the penetration of the additive aqueous solution across the flue gas path and to improve mixing of the additive aqueous solution and flue gas. Optionally, the halogen additive can be added to ammonia, urea or other N-agent solution 42 (in a SNCR process) to increase the efficiency of NOx reduction. A SNCR process is a selective non-catalytic reduction process in which ammonia, urea or another N-agent solution is injected into flue gas to reduce NOx emissions.

[0020] FIGURE 2 schematically shows a second coal fired power plant 44. Common reference numbers are used to identify components of the second plant that are common to the first plant 10. In the second plant 44, a halogen containing additive agent, an NH_4Cl aqueous solution 36 is injected through nozzles 46 into the boiler along with the OFA 20 into the burnout zone 29. As with the first plant, the boiler 12 of the second plant 44 can be retrofitted with OFA 20 and/or a reburn system 18. The additive can be injected separately downstream of the primary combustion zone, such as with or downstream of the OFA unit. The halogen additive can also be added with ammonia, urea or other N-agent solution 42 (SNCR process) to increase efficiency of NOx reduction.

[0021] FIGURE 3 schematically shows a third coal fired power plant 48. Common reference numbers are used to identify components of the third plant that are common to the first plant 10. In the third plant 48, the halogen containing additive is an aqueous NH_4Cl solution 36 that is injected via nozzles 50 into the conductive pass 30 of the boiler and upstream of a selective catalytic reduction (SCR) unit 52. SCR units are conventionally used to minimize NOx emissions by injecting a nitrogenous reducing agent (hereinafter N-agent), such as ammonia or urea, on the surface of a catalyst exposed to flue gas. An SCR unit is typically positioned in the conductive pass 30 where the flue gas is at a temperature of about 700° F. An SCR can relatively easily achieve 80% NOx reduction. As with the first plant, the boiler 12 of the third plant 48 can be retrofitted with OFA 20 and a reburn system 18. The additive can be added with ammonia, urea or other N-agent solution (SNCR process) to increase efficiency of NOx reduction.

[0022] To evaluate the injection of a NH_4Cl (a halogen containing additive) downstream of a primary combustion zone of a boiler, tests were performed in a 1.0 MMBTU/hr Boiler Simulator Facility (hereinafter BSF) to determine effect of NH_4Cl injection on Hg oxidation and NOx removal. The BSF is described in U.S. Patent 6,260,695.

[0023] Tests were conducted with and without air staging, e.g., with and without OFA. In tests without air staging, the stoichiometric ratio in the primary combustion zone 26 (SR1) was 1.16 which corresponded to about 2% excess air in the flue gas at the BSF emission discharge. The stoichiometric ratio is defined as the ratio of the O_2 to fuel concentrations to the ratio of O_2 to the fuel concentration that results in complete consumption of O_2 and fuel. Combustion of coal without air staging generated about 880 parts-per-million (ppm) of NOx. In the BSF test, the NH_4Cl was injected as an aqueous solution at a nitrogen stoichiometric ratio (NSR) of 0.6. The nitrogen stoichiometric ratio is defined as the ratio of the NH_4Cl concentration to the NO concentration in the flue gas at the location of NH_4Cl injection.

[0024] FIGURE 4 is a chart showing the effect of the injection of a NH_4Cl additive on mercury oxidation and on NOx reduction. During the tests reported in Figure 4, the BSF plant had no air staging. The test results shown in Figure 4 are for: no NH_4Cl additive (56), an NH_4Cl additive added at a flue gas temperature of 1700° F (58), and the NH_4Cl additive added to flue gas at 1850° F (60). Figure 4 shows the percentage of elemental mercury of the total mercury in the flue gas, and the percentage reduction in NOx due to the NH_4Cl injection. Without NH_4Cl injection, the concentration of elemental mercury in flue gas was about 80% of total mercury. No NO_x reduction was observed without NH_4Cl injection. Injection of the NH_4Cl additive at a flue gas temperature of 1700° F resulted in about a 30% NOx reduction and a decrease in the concentration of elemental mercury (Hg^o) from 60% to about 30% of total mercury indicating that the additive oxidized some mercury. Injection of the NH_4Cl additive at 1850° F resulted in more significant mercury oxidation while NOx reduction slightly decreased.

[0025] FIGURE 5 is a chart showing test conducted while BSF plant operated with air staging. In these tests, the SR_1 was 0.7, and SR2 was 1.16. SR_1 is the stoichiometric ratio in the primary combustion zone. SR2 is the stoichiometric ratio at the overfire air injection zone. Overfire air was injected at a flue gas temperature of 2200°F. NH_4Cl was injected as an aqueous solution where the flue gas temperature was at 1800° F. The amount of chlorine in the flue gas provided by NH_4Cl was 120 ppm, and the NSR was 1.5. Figure 5 shows the effect of the NH_4Cl additive injection on NOx reduction and the reduction of the concentration of the elemental mercury. The test results 62,64 presented in Figure 5 demonstrate that staging reduces NOx emissions by about 80% in comparison to no staging of combustion

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1227

air. Injection of the NH_4Cl additive 54 in conjunction with staging increased the efficiency of NOx reduction by an additional 7% (as compared to no NH4Cl-62) and decreased the percentage of elemental mercury (Hg^o) of the total mercury in flue gas from about 40% to about 20%. The BSF test results show in Figures 4 and 5 demonstrate that the injection of NH_4Cl at flue gas temperatures of 1700° F to 1850° F reduces NOx emissions and decreases the concentration of elemental mercury in flue gas.

[0026] A computer simulation process model was developed to predict the effect of NH_4Cl on NOx reduction and Hg oxidation. This process model is described in U. S. Patent No. 6,280,695.

[0027] FIGURE 6 illustrates a computer model used to describe the mixing of reagents with flue gas to the stream of NH_4Cl (so-called inverse mixing). The model treated the injection of gases introduced to the reaction over a certain period of time (mixing time) rather than instantaneously. FIGURE 6 schematically shows a process model 70 that treats the reacting system as a series of two plug-flow reactors R1 (72) and R2 (74). Each reactor describes one of the physical and chemical processes occurring in a boiler: addition of NH_4Cl, NOx reduction by N-agent, and mercury oxidation by chlorine compounds. The first reactor R1 describes mixing of flue gas and NH_4Cl using the model of inverse mixing. The mixture entering R1 consisted of NH_4Cl.

[0028] The flue gas was added to NH_4Cl at a constant rate over period of 120 ms. The flue gas added to R1 corresponds to products coming out of the OFA zone in a typical boiler with OFA. The second reactor R2 describes reactions in the burnout zone.

[0029] The mixing time and temperature profile in the mixing region R1 of the model were estimated using a single jet in a cross flow model. The mixing time was determined by evaluating the entrainment rate of fluid from the crossflow into the jet. For the NH_4Cl jet, the mixing time was estimated to be 110 ms (millisecond) to 120 ms. Variation of mixing time within the range of 120 ms ± 20 ms showed little effect on modeling results. A mixing time of 120 ms was used for NH_4Cl injection in the modeling results shown in Figures 7 and 8.

[0030] The initial amount of NO in the modeled flue gas was 500 ppm. The concentration of NH_4Cl in flue gas after injection was 500 ppm, which corresponded to an NSR of 1.0. The temperature of the flue gas decreased at a linear rate of 550 degrees Fahrenheit per second (F/s). Variations in the temperature gradient within ±50° F showed little effect on modeling predictions.

[0031] FIGURE 7 is a chart of the results of modeling that show the predicted temperature effect of NH_4Cl injection on NOx reduction. Figure 7 shows that NH_4Cl injection in a temperature range of 1600° F to 2300° F reduces NOx emissions. An optimal range according to the modeling for NOx reduction is 1750° F to 1950° F. The maximum predicted NOx reduction is about 73% where NSR is 1.0.

[0032] FIGURE 8 shows a predicted effect of NH_4Cl injection on mercury in flue gas. The NH_4Cl shows the predicted effect of injecting a spray of 500 ppm NH_4Cl in flue gas on mercury speciation. Total mercury concentration of mercury in the flue gas was 10 ppbv. It was assumed that all mercury was present in elemental form (Hg^o) prior to NH_4Cl injection. Modeling predicted that about 12% of the Hg^o was oxidized by chlorine compounds in the gas phase due to NH_4Cl injection. Mercury oxidation during coal combustion can be catalyzed by minerals present in fly ash. Mechanism of that heterogeneous process is not well understood and was not considered in modeling. Accordingly, the amount of mercury oxidized in the flue gas may be substantially higher than that predicted by the model.

[0033] An equilibrium model was used to predict the effects of chlorine and bromine on mercury oxidation. Equilibrium modeling predicts the most stable composition of products at a specified temperature and pressure, thus indicating the dominant direction for the transformation of mercury-containing species.

[0034] FIGURE 9 shows a predicted effect of chlorine and bromine on concentration of oxidized mercury in flue gas resulting from combustion of a typical PRB coal. The concentration of oxidized mercury is shown as a percent of the total mercury in flue gas. Equilibrium modeling predicted that without additives all mercury is present in the elemental form at temperature higher than 700 °F. As temperature decreases, mercury is oxidized by chlorine or bromine released from coal into flue gas during coal combustion.

[0035] Modeling predicts that injection of chlorine or bromine in the amount of 3 ppm results in mercury oxidation at higher temperatures. Modeling also predicts that bromine is a more effective oxidizing agent than is chlorine. The model predicted that a presence of only 0.3 ppm of bromine in flue gas results almost in the same effect as 3 ppm of chlorine.

[0036] The equilibrium calculations predict that chlorine and bromine containing compounds are mercury oxidizing agents. Modeling also predicts that bromine containing compounds are stronger oxidizing agents than are chlorine containing compounds. It is believed that iodine containing compounds also should be strong mercury oxidizing additives.

[0037] For completeness, various aspects of the invention are set out in the following numbered clauses:

1. A method to reduce emissions in flue gas due to combustion of coal in a combustion unit (12), said method comprising:

   a. combusting coal in a primary combustion zone (26) of the combustion unit;
   b. releasing elemental mercury from the combustion into the flue gas;
   c. injecting a halogen-containing additive (36)

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1228

into the flue gas;
d. oxidizing the elemental mercury with a halogen from the halogen-containing additive;
e. adsorbing the oxidized mercury generated by the combustion of the coal with an adsorbent in the flue gas, and
f. collecting the adsorbent with the mercury in a combustion waste treatment system (32).

2. A method as in clause 1 wherein the halogen-containing additive (36) is selected from a group consisting of NH_4Cl, NH_4Br and NH_4I.

3. A method as in clause 1 wherein the coal comprises a coal having a low chlorine content.

4. A method as in clause 3 wherein the coal having the low chlorine content is a Powder River Basin coal or lignite coal.

5. A method as in clause 3 wherein the coal having the low chlorine content has less than 100 parts-per-million (ppm) of chlorine.

6. A method as in clause 1 wherein the combustion waste treatment system includes a particle control device (32).

7. A method as in clause 1 wherein the adsorbent is fly ash, and the oxidized mercury is adsorbed on the fly ash.

8. A method as in clause 1 wherein the adsorbent is activated carbon, and the oxidized mercury is adsorbed on the activated carbon.

9. A method as in clause 1 further comprising heating the halogen-containing additive (36) with flue gas to generate HCl, HBr or HI and oxidizing the elemental mercury with the HCl, HBr or HI.

10. A method as in clause 1 further comprising injecting overfire air (20) downstream of the primary combustion zone to generate excessive carbon fly ash and the adsorbent is the fly ash.

11. A method as in clause 10 wherein the stoichiometric ratio (SR1) in the primary combustion zone is less than 1.1, and the stoichiometric ratio (SR2) at an overfire air injection zone is above 1.0.

12. A method as in clause 11 wherein SR1 is no greater than 0.8 and SR2 is no less than 1.15.

13. A method as in clause 1 further comprising coal reburning downstream of the primary combustion zone to form carbon in fly ash generated during combustion, and the fly ash is the adsorbent.

14. A method as in clause 1 further comprising injecting a nitrogenous reducing agent into the flue gas.

15. A method as in clause 14 further comprising a catalytic surface for NOx and mercury oxidation.

16. A method as in clause 1 wherein the halogen containing additive is injected where the flue gas is in a temperature range of 1600° F to 2300° F.

17. A method as in clause 1 wherein the halogen containing additive is injected where the flue gas is in a temperature range of 1750° F to 1950° F.

18. A method as in clause 1 wherein an amount of halogen injected into the flue gas by the halogen containing additive is in the range of 1 to 200 parts per million.

19. A method as in clause 1 wherein the halogen containing additive is injected in an aqueous solution into the flue gas.

20. A method as in clause 19 wherein the halogen containing additive is injected in the solution further comprising NH_4OH.

21. A method as in clause 19 wherein the halogen containing additive is injected in the solution further comprising urea.

22. A method as in clause 1 wherein the mercury released from combustion is mostly elemental mercury (Hg^0) and further comprising oxidizing the elemental mercury as the flue gases cools.

23. A method as in clause 22 wherein the oxidized mercury is removed from flue gas in a scrubber.

24. A method as in clause 1 further comprising injecting an aqueous solution of the halogen containing additive with a carrier gas.

25. A method as in clause 24 wherein the carrier gas is at least one of air, recycled flue gas and nitrogen gas.

26. A method to reduce mercury in gas emissions from the combustion of coal in a combustion system, said method comprising:

a. combusting the coal in a primary combustion zone of the combustion system, wherein elemental mercury (Hg^0) is released in the flue gas produced by the combustion;
b. staging combustion air supplied to the combustion system by adding a portion of the com-

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1229

bustion air to the primary combustion zone and a second portion of the combustion air to an overfire air zone downstream of the combustion zone;
c. maintaining stoichiometric ratio in the primary combustion zone of no greater than 1.1 so as to form active carbon in the fly ash generated by the combustion of coal;
d. oxidizing the elemental mercury by injection of a halogen containing additive in the flue gas to generate oxidized mercury (Hg^{+2});
e. adsorbing the oxidized mercury in the flue gas by the active carbon in the fly ash, and
f. collecting the fly ash with adsorbed mercury in a combustion waste treatment system.

27. A method as in clause 26 wherein the halogen containing additive is selected from a group consisting of NH_4Cl, NH_4Br and NH_4I.

28. A method as in clause 26 wherein the combustion waste treatment system comprises a particle control device capturing the fly ash with adsorbed mercury and discharging the captured fly ash to a fly ash collection unit.

29. A method as in clause 26 wherein the combustion waste treatment system comprises a particle control device capturing the fly ash after the fly ash cools to a temperature no greater than 400 degrees Fahrenheit.

30. A method as in clause 26 further comprising coal reburning in the combustion system to form carbon in the fly ash generated during combustion.

31. A method as in clause 30 wherein an amount of reburning fuel used during the coal reburning is in a range of about 10 to about 30 percent of a total heat input of fuel used for the combustion.

32. A method as in clause 30 wherein an amount of reburning fuel used during the coal reburning is in a range of about 15 to about 25 percent of a total heat input of fuel used for the combustion.

33. A method as in clause 26 wherein combustion occurs in a low nitrogen oxide (NO_x) burner.

34. A system to treat mercury in flue gas emissions from a coal fired furnace comprising:

a primary combustion zone receiving combustion air;
a coal injector adapted to inject coal into the primary combustion zone;
an air injector adapted to introduce combustion oxygen into the primary combustion zone;
a downstream passage of the primary combustion zone for flue gases and fly ash generated during combustion;
an injector in the downstream passage for injecting a halogen containing additive;
a combustion treatment waste system coupled to a flue gas output of the downstream passage and to a discharge for captured particulate waste; and
wherein said primary combustion zone burns the coal, and elemental mercury released in the flue gas reacts with the injected halogen containing additive to oxidize the mercury.

35. A system as in clause 33 wherein halogen containing additive is selected from a group consisting of NH_4Cl, NH_4Br and NH_4I.

36. A system as in clause 34 wherein the downstream passage comprises a duct downstream of the primary combustion zone to cool the flue gas and collect fly ash with the absorbed mercury.

37. A system as in clause 34 further comprising an overfire air burnout zone downstream of the combustion zone and included in the downstream passage, wherein combustion air is injected into the burnout zone.

38. A system as in clause 34 wherein the injector for the halogen containing additive further comprises a nozzle spraying an aqueous solution of halogen-containing additive in the flue gas.

Claims

1. A method to reduce emissions in flue gas due to combustion of coal in a combustion unit (12), said method comprising:

a. combusting coal in a primary combustion zone (26) of the combustion unit;
b. releasing elemental mercury from the combustion into the flue gas;
c. injecting a halogen-containing additive (36) into the flue gas;
d. oxidizing the elemental mercury with a halogen from the halogen-containing additive;
e. adsorbing the oxidized mercury generated by the combustion of the coal with an adsorbent in the flue gas, and
f. collecting the adsorbent with the mercury in a combustion waste treatment system (32).

2. A method as in claim 1 wherein the halogen-containing additive (36) is selected from a group consisting of NH_4Cl, NH_4Br and NH_4I.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1230

3. A method as in claim 1 wherein the coal comprises a coal having a low chlorine content.

4. A method as in claim 1 wherein the combustion waste treatment system includes a particle control device (32).

5. A method as in claim 1 wherein the adsorbent is fly ash, and the oxidized mercury is adsorbed on the fly ash.

6. A method as in claim 1 wherein the adsorbent is activated carbon, and the oxidized mercury is adsorbed on the activated carbon.

7. A method as in claim 1 further comprising heating the halogen-containing additive (36) with flue gas to generate HCl, HBr or HI and oxidizing the elemental mercury with the HCl, HBr or HI.

8. A method as in claim 1 further comprising injecting overfire air (26) downstream of the primary combustion zone to generate excessive carbon fly ash and the adsorbent is the fly ash.

9. A method to reduce mercury in gas emissions from the combustion of coal in a combustion system, said method comprising:

a. combusting the coal in a primary combustion zone of the combustion system, wherein elemental mercury (Hg^0) is released in the flue gas produced by the combustion;
b. staging combustion air supplied to the combustion system by adding a portion of the combustion air to the primary combustion zone and a second portion of the combustion air to an overfire air zone downstream of the combustion zone;
c. maintaining stoichiometric ratio in the primary combustion zone of no greater than 1.1 so as to form active carbon in the fly ash generated by the combustion of coal;
d. oxidizing the elemental mercury by injection of a halogen containing additive in the flue gas to generate oxidized mercury (Hg^{+2});
e. adsorbing the oxidized mercury in the flue gas by the active carbon in the fly ash, and
f. collecting the fly ash with adsorbed mercury in a combustion waste treatment system.

10. A system to treat mercury in flue gas emissions from a coal fired furnace comprising:

a primary combustion zone receiving combustion air;
a coal injector adapted to inject coal into the primary combustion zone;
an air injector adapted to introduce combustion oxygen into the primary combustion zone;
a downstream passage of the primary combustion zone for flue gases and fly ash generated during combustion;
an injector in the downstream passage for injecting a halogen containing additive;
a combustion treatment waste system coupled to a flue gas output of the downstream passage and to a discharge for captured particulate waste, and
wherein said primary combustion zone burns the coal, and elemental mercury released in the flue gas reacts with the injected halogen containing additive to oxidize the mercury.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1231

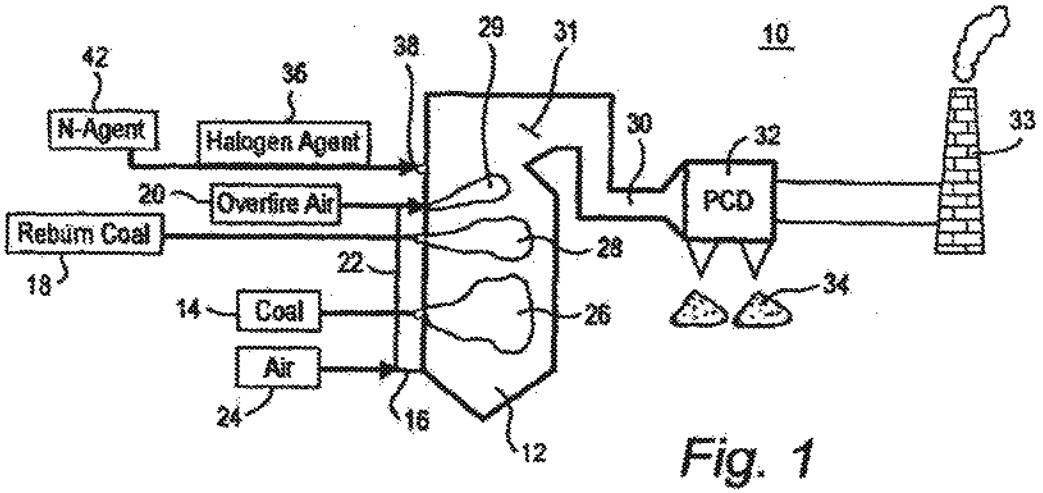


Fig. 1

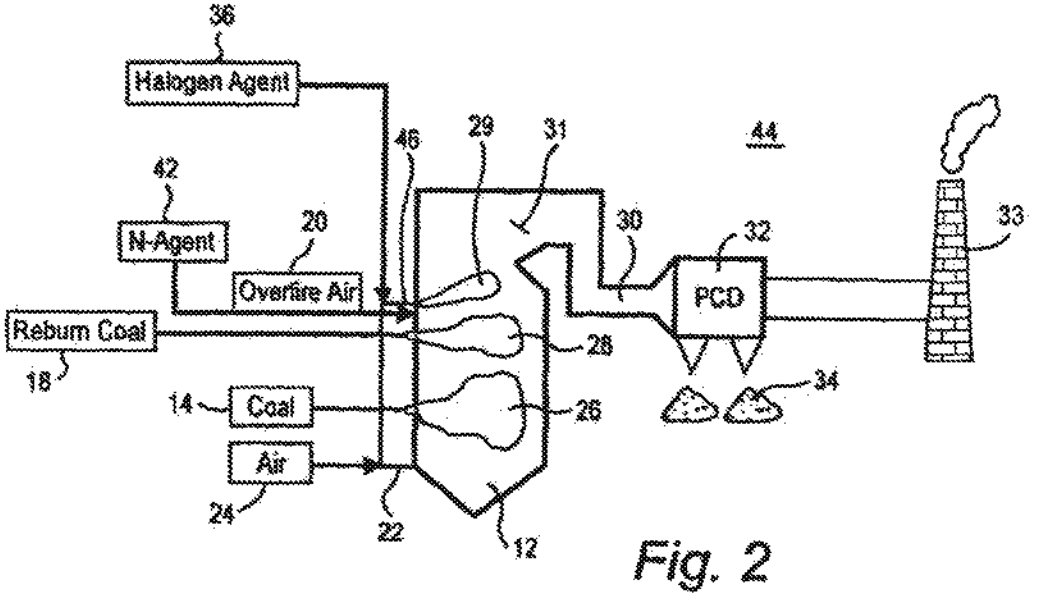


Fig. 2

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1232

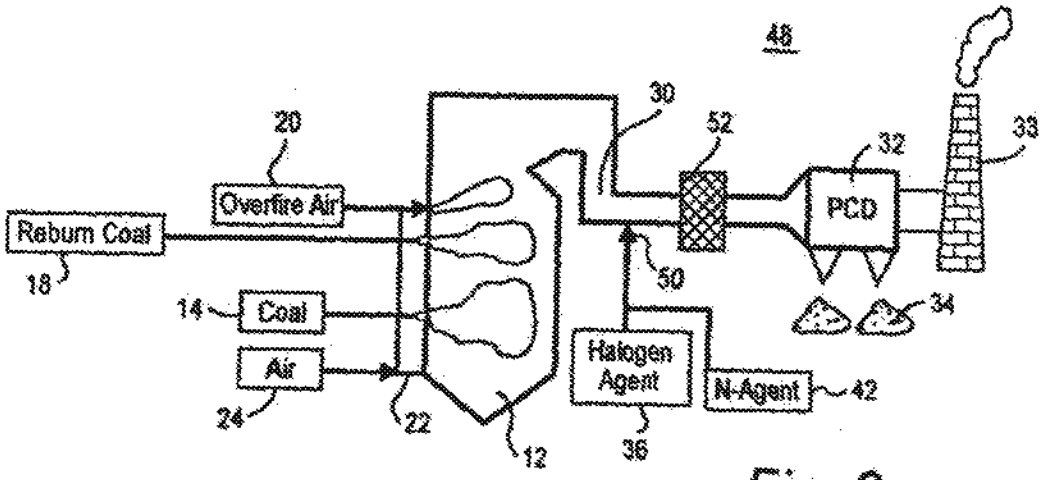


Fig. 3

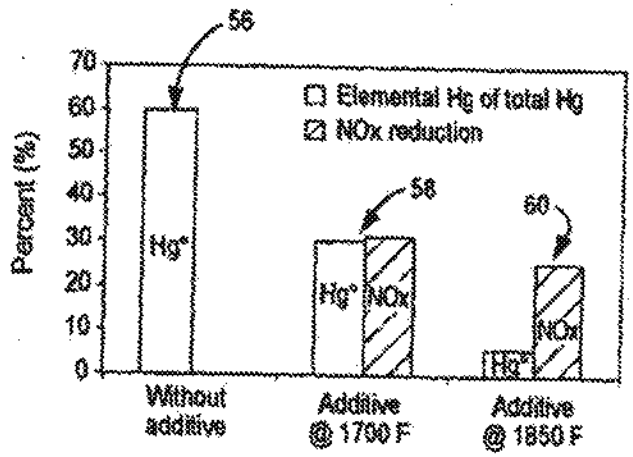


Fig. 4

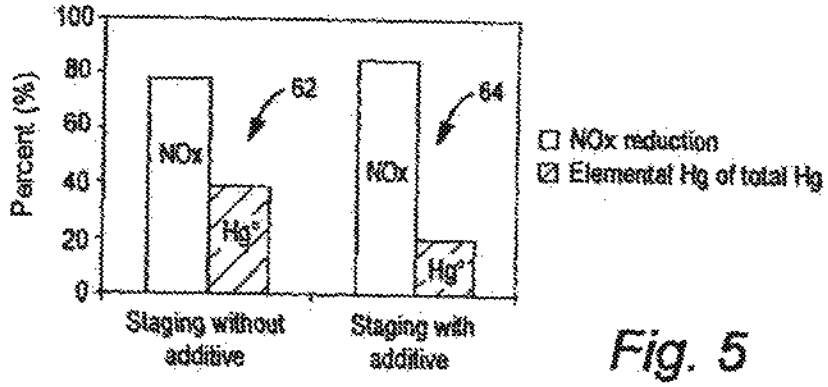


Fig. 5

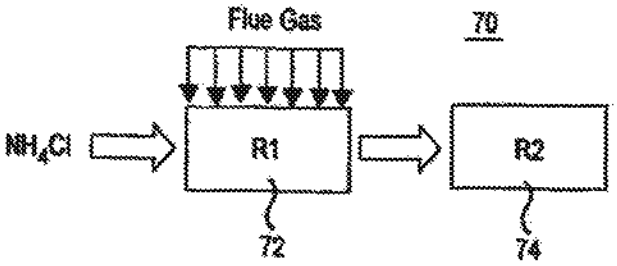


Fig. 6

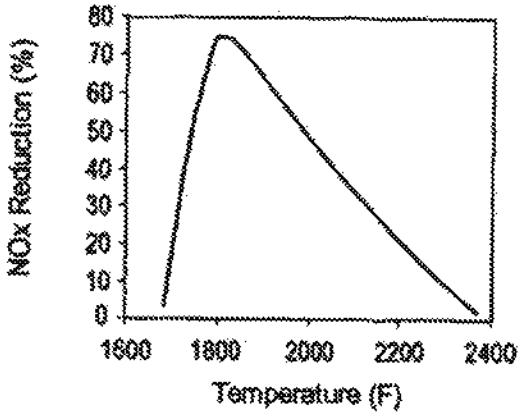


Fig. 7

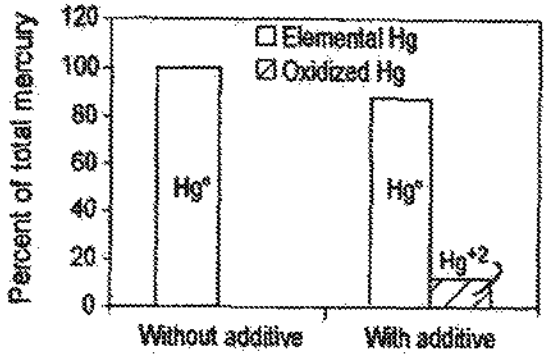


Fig. 8

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1234

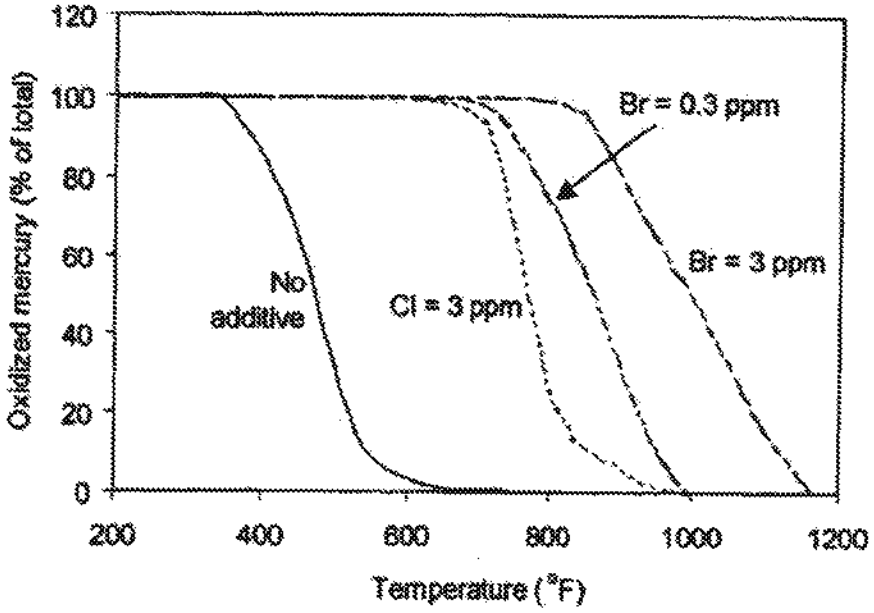


Fig. 9

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1235

European Patent Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 04 25 0864

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
Y X	US 2003/143128 A1 (LANIER WILLIAM STEVEN ET AL) 31 July 2003 (2003-07-31) * paragraphs [0014], [0017] - [0021], [0029]; figure 1 *	1-9 10	B01D53/64 B01D53/10
Y	US 1 984 164 A (STOCK ALFRED) 11 December 1934 (1934-12-11) * the whole document *	1-9	
Y	B.HALL, O.LINDQVIST, E.LJUNGSTRÖM: "Mercury Chemistry in Simulated Flue Gases Related to Waste Incineration Conditions" ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, [Online] vol. 24, no. 1, 25 August 1989 (1989-08-25), - 1990 pages 108-111, XP002320099 USA * the whole document *	1-9	
Y	US 4 729 882 A (IDE ET AL) 8 March 1988 (1988-03-08) * abstract; claim 1 * * column 4, lines 17-40 *	1-9	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7) B01D
Y	US 2002/117034 A1 (TELLER AARON J ET AL) 29 August 2002 (2002-08-29) * abstract * * paragraph [0027] *	1-9	

The present search report has been drawn up for all claims

Place of search	Date of completion of the search	Examiner
Munich	4 March 2005	Degen, N

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

X : particularly relevant if taken alone
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category
A : technological background
O : non-written disclosure
P : intermediate document

T : theory or principle underlying the invention
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date
D : document cited in the application
L : document cited for other reasons

& : member of the same patent family, corresponding document

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1236

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO. EP 04 25 8064

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

04-03-2005

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003143128 A1	31-07-2003	US 2004134396 A1	15-07-2004
US 1984164 A	11-12-1934	DE 588531 C	20-11-1933
US 4729882 A	08-03-1988	JP 1440770 C	30-05-1988
		JP 61222525 A	03-10-1986
		JP 62047572 B	06-10-1987
		AT 47532 T	15-11-1989
		CA 1233965 A1	15-03-1988
		DE 3573889 D1	30-11-1989
		EP 0208036 A1	14-01-1987
US 2002117394 A1	29-08-2002	US 6439138 B1	27-08-2002

© For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1237

No documents available for this priority number.

Espacenet

Bibliographic data: FR2529802 (A1) — 1984-01-13

Absorption compsn. for removing mercury from gas or liq.

Inventor(s):	PELOSI JACQUES; SUGIER ANDRE ± (JACQUES PELOSI ET ANDRE SUGIER)
Applicant(s):	PRO CATALYSE [FR] ± (PRO CATALYSE STE FSE PRODUITS CA)
Classification:	**- international:** ***B01D53/64; B01J20/02; C02F1/28;*** (IPC1-7): B01D53/04; B01J20/16 **- cooperative: B01D53/64; B01J20/02; C02F1/281**
Application number:	FR19820011821 19820706
Priority number (s):	FR19820011821 19820706
Also published as:	DE3324091 (A1)

Abstract of FR2529802 (A1)

The compsn. has total pore vol. at least 0.1 (0.2-0.7) cc/g, specific surface 10-250 (30-150) sq.m/g and S proportion 1-90 (5-60) wt.% w.r.t. binder. Opt. the compsn. contains, as auxiliary binder, 0.1-15 wt.%, w.r.t. total wt., of starch, PVA, Me cellulose, micro-polyethylene, epoxy-, polyester- or phenoplast resin. Prodn. comprises (1) shaping a mixt. of (a) hydratable or rehydratable Al2O3, SiO2, SiO2-Al2O3, cement, silicate, or Ca sulphate binder, (2) S, in natural condition, as flower of S, colloidal, in suspension or soln. opt. (c) porosity auxiliary, shrinking or volatilising below 150 deg.C, opt. (d) binder auxiliary and (2) drying below 150 (80-120) deg.C. Gases or liqs. are purified from Hg by contacting with the absorption compsn. The compsn. are stable, resist abrasion and crushing, neither disintegrate nor dissolve in water. The absorption capacity for Hg is 15-200 % w.r.t. initial mixt. Gases treated can contain 10 ng to 10 g Hg and the degree of purifcn. can reach 99.9%.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 529 802**
(à utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **82 11821**

(51) Int Cl³ : B 01 D 53/04; B 01 J 20/16.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 6 juillet 1982.

(30) Priorité

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 13 janvier 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *Société française de produits pour catalyse : PRO-CATALYSE SA.* — FR.

(72) Inventeur(s) : Jacques Pelosi et André Sugier.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Jacques Savine.

(54) Masses d'absorption pour l'élimination du mercure.

(57) La présente invention concerne des masses d'absorption pour l'élimination du mercure présent dans un gaz ou un liquide et leur procédé de fabrication.

Les masses d'absorption sont caractérisées en ce qu'elles sont constituées de soufre et d'un liant choisi parmi : l'alumine, la silice, la silice-alumine, les ciments, le volume poreux total de la masse est supérieur ou égal à 0,10 cm^3/g, sa surface spécifique est comprise entre 10 et 250 m^2/g, la proportion en poids de soufre par rapport au liant est comprise entre 1 et 80 %.

FR 2 529 802 - A1

0 Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

MASSES D'ABSORPTION POUR L'ELIMINATION DU MERCURE

La présente invention concerne des masses d'absorption pour l'élimination du mercure présent dans un gaz ou un liquide et leur procédé de fabrication.

Les gaz naturels renferment, selon leur origine, des teneurs variables de mercure. Ces teneurs sont généralement de l'ordre de 0,1 à 50 microgrammes de mercure par m^3 de gaz. Du fait de la toxicité du mercure et des risques de pollution qui s'ensuivent, il s'avère nécessaire d'extraire le mercure de ces gaz naturels et, plus généralement, des nombreuses atmosphères qui peuvent contenir des traces de mercure.

Il a déjà été proposé de nombreuses masses d'absorption pour éliminer le mercure. Ainsi la demande de brevet français n° 2 310 795 décrit un procédé d'élimination du mercure dans un gaz ou un liquide à l'aide d'une masse solide d'absorption renfermant

a) un support solide choisi parmi le groupe formé par la silice, l'alumine, la silice-alumine, les silicates, les aluminates et les silicoaluminates et,

b) au moins un métal capable de former un alliage avec le mercure, ladite masse ayant une surface spécifique d'au moins $40 m^2/g$ et le métal étant présent dans ladite masse essentiellement sous forme de cristallites de diamètre moyen inférieur à 400 Å, le métal étant choisi parmi l'or, l'argent, le cuivre, le nickel ou certains de leurs mélanges.

De telles masses, bien que satisfaisantes, s'avèrent être d'une préparation assez complexe et nécessitent la mise en oeuvre de métaux peu économiques. Par ailleurs, de telles masses présentent des difficultés lors de leur régénération du fait de la tendance au regroupement des cristallites lors de celle-ci.

La demanderesse a mis au point des masses d'absorption pour l'élimination du mercure présent dans un gaz ou un liquide qui obvient aux inconvénients précités et qui présentent notamment l'avantage de présenter une capacité d'absorption du mercure nettement améliorée, d'être très simple à fabriquer et de posséder une excellente résistance mécanique aussi bien à l'attrition qu'à l'écrasement.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1241

La présente invention concerne en effet des masses d'absorption pour l'élimination du mercure présent dans un gaz ou un liquide caractérisé en ce qu'elles sont constituées de soufre et d'un liant choisi parmi : l'alumine, la silice, la silice-alumine, les ciments, les silicates, les sulfates de calcium le volume poreux total de la masse est supérieur ou égal à 0,10 cm^3/g, sa surface spécifique est comprise entre 10 et 250 m^2/g ; la proportion en poids de soufre par rapport au liant est comprise entre 1 et 90 % et de préférence entre 5 et 60%.

Les masses d'absorption selon l'invention présentent de préférence un volume poreux total compris entre 0,20 et 0,70cm^3/g, leur surface spécifique est de préférence comprise entre 30 et 150m^2/g et la proportion en poids de soufre par rapport au liant est de préférence comprise entre 5 et 60 %.

Le liant présent dans les masses d'absorption selon l'invention est choisi parmi : l'alumine, la silice, la silice-alumine, les ciments, les silicates de sodium ou de potassium, les sulfates de calcium.

La silice-alumine que l'on peut mettre en oeuvre selon l'invention est de préférence une argile choisie parmi : la kaolinite, la bentonite, l'halloïsite et l'attapulgite.

Les ciments que l'on peut mettre en oeuvre selon l'invention sont de préférence choisis parmi : le ciment naturel, le ciment portland, les ciments métallurgiques, les ciments spéciaux, les ciments Ferrari, les ciments de pouzzolanes, les ciments alumineux. Plus particulièrement, on peut mettre en oeuvre les ciments alumineux réfractaires tels que, par exemple, les ciments SECAR ® commercialisés par la Société Lafarge. La composition moyenne de ces ciments est généralement la suivante :

Type de liant	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	MgO	K_2O
SECAR 150	50	27	5	1	5	0,2	0,05
SECAR 250	70	26	0,1	0,2	0,2	0,2	0,05
Super SECAR 250	80	19	0,1	-	0,1	0,05	-

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1242

SUITE

Type de liant	Na_2O	SO_3	S	P_2O_5	Mn_2O_3	Cr_2O_3	TiO_2
SECAR 150	0,05	0,05	0,05	0,10	0,02	0,10	3
SECAR 250	0,5	0,03	0,01	0,05	0,005	0,002	0,003
Super SECAR 250	1,0	0,05	0,01	0,05	0,005	0,003	0,003

L'alumine et la silice présentes dans les masses d'absorption de l'invention, sont sous les formes qui proviennent de leur séchage à une température inférieure à 150°C et de préférence comprise entre 80 et 120°C. Ces formes peuvent être variables suivant les matières premières utilisées pour la fabrication des masses ; elles sont largement décrites pour l'alumine dans l'encyclopédie Kirk-Othmer Vol. 2 (1974) ou dans l'ALCOA Paper n° 19 (1972) et pour la silice dans les ouvrages "The colloid Chemistry of silica" de Ralph K. Iler (1955 et 1979).

Lorsque l'alumine est présente comme liant dans les masses d'absorption selon l'invention, celles-ci présentent de préférence une répartition de pore telle que :

- 0,01cm^3/g à 0,15cm^3/g du volume poreux est constitué par des pores dont le diamètre est supérieur à 1 micron,
- 0,15 à 0,65cm^3/g du volume poreux est constitué par des pores dont le diamètre est supérieur à 0,1 micron,

Les masses d'absorption de l'invention contiennent de préférence du soufre tel que le diamètre moyen des particules de soufre est inférieur à 20 microns et de préférence compris entre 0,01 et 10 microns. D'une façon surprenante, la présence de particules de soufre ayant ces dimensions s'avère particulièrement favorable à l'élimination du mercure présent dans les gaz ou les liquides.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1243

Les masses d'absorption de l'invention peuvent en outre contenir de 0,1 à 15 % en poids par rapport au poids total de la masse d'un composé choisi parmi : l'amidon, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, le micropolyéthylène, les résines époxy, les résines polyester et les résines phénoliques.

La présente invention concerne également le procédé de fabrication de ces masses d'absorption. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

1°) - Mise en forme d'un mélange comportant

a) un liant choisi parmi : l'alumine hydratée ou réhydratable, la silice, la silice-alumine, les ciments, les silicates et les sulfates de calcium,

b) du soufre à l'état natif, en fleur, colloïdal, en suspension, ou en solution,

c) et, éventuellement, un adjuvant de porosité soit rétractable, soit volatil à une température inférieure à 150°C.

2°) - Séchage de la masse obtenue à une température inférieure à 150°C et de préférence comprise entre 80 et 120°C.

Selon le procédé de l'invention, on opère la mise en forme du mélange par les moyens classiques et, en particulier, par extrusion, pastillage, mise en forme au drageoir tournant, nérumérisation (tel que décrit, par exemple, dans le brevet belge n° 840 770), égouttage dans l'huile (oil-drop), etc..

Selon le procédé de l'invention, la fonction essentielle réalisée par l'alumine hydratée ou l'alumine réhydratable, la silice, la silice-alumine, les ciments, les silicates ou les sulfates de calcium est de servir de liant pour le soufre de façon à obtenir après mise en forme et séchage un produit qui ne se désagrège pas et qui ne se délite pas au contact de l'eau.

Il est toutefois possible, selon une variante du procédé de l'invention lorsque cette fonction de liant n'est pas assurée de façon satisfaisante d'utiliser comme liant, au moins en partie, et de préférence de 0,1 à 15 % en poids, des polymères comme : l'amidon, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, le micropolyéthylène ou des résines thermodurcissables comme : les résines époxy, les résines polyester et les résines phénoliques.

L'alumine hydratée que l'on peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention peut être sous forme d'un sol ou d'un gel d'alumine peptisable. L'agent peptisant peut être l'eau, ou un acide faible comme l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique ou un acide fort comme l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. La quantité d'agent peptisant doit être suffisante pour convertir le gel en une masse plastique souple.

Les sols d'alumines peuvent notamment être des dispersions ou des suspensions de boehmites ou pseudo-boehmites fines ou ultra-fines qui sont composées de particules ayant des dimensions dans le domaine colloïdal c'est-à-dire inférieur à 2000 Å environ.

Les dispersions ou suspensions aqueuses de boehmites fines ou ultra-fines peuvent être obtenues ainsi qu'il est bien connu de l'homme de l'art par peptisation dans l'eau ou l'eau acidulée de ces produits. Les boehmites fines ou ultra-fines mises en oeuvre selon la présente invention peuvent notamment avoir été obtenues selon le procédé décrit dans les brevets français n° 1 261 182 et 1 381 282 ou dans la demande de brevet européen n° 15 196.

On peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention, les suspensions ou dispersions aqueuses de boehmite ou de pseudo-boehmite ultra-pures préparées selon le procédé décrit ci-après.

Ce procédé est du type selon lequel on effectue la réaction d'un aluminate alcalin avec de l'anhydride carbonique pour former un précipité d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe, on sépare le précipité obtenu par filtration puis on lave celui-ci (le procédé est notamment décrit dans le brevet américain n° 3 268 295). Ensuite,

a) dans une première étape, on mélange le précipité lavé d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe avec une solution d'un acide, d'une base ou d'un sel ou de leurs mélanges ; ce mélange est effectué en versant la solution sur l'hydroxycarbonate, le pH du milieu ainsi constitué étant inférieur à 11,

b) dans une deuxième étape, on chauffe le milieu réactionnel ainsi constitué à une température inférieure à 90°C pendant un temps d'au moins 5 minutes,

c) dans une troisième étape, on chauffe le milieu résultant de la deuxième étape à une température comprise entre 90°C et 250°C.

Selon ce procédé, la température de traitement de la deuxième étape est comprise entre 50 et 85°C, la durée du traitement étant comprise entre 5 minutes et 5 heures.

Selon ce procédé, l'acide mis en oeuvre dans la première étape est un acide minéral ou organique fort ou faible soluble dans l'eau et de préférence choisi parmi : l'acide nitrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, les acides formique, acétique, propanoïque, butanoïque, oxalique, maléïque, succinique, glutarique, les acides chloro et bromo-acétiques.

Selon ce procédé, la base mise en oeuvre dans la première étape est une base faible soluble dans l'eau et de préférence choisie parmi : l'ammoniaque, les amines tels que les méthyléthylpropylamines, les amino-alcools tels que les mono, di ou tri éthanol-amines et l'amino-2 propanol, les hydroxydes d'ammonium quaternaire et les produits susceptibles de se décomposer dans les conditions de réaction en donnant une base comme, par exemple, l'hexaméthylène tétramine ou l'urée.

Selon ce procédé, le sel mis en oeuvre dans la première étape est choisi parmi les sels dérivés de l'ammoniac et des amines et ceux comportant le cation aluminium et comportant les anions nitrate, chlorure, formiate, citrate, acétate ou oxalate.

Selon ce procédé, dans la première étape, la concentration en composé d'aluminium exprimée en Al_2O_3 du mélange est comprise entre 20 et 400g/l exprimée en Al_2O_3 et de préférence comprise entre 40 et 200g/l.

Selon ce procédé dans le mélange, selon la première étape, le rapport molaire entre la somme des anions et des cations présents (à l'exclusion de H^+ et OH^-) et l'équivalent exprimé en Al_2O_3 du composé d'aluminium est compris entre 0,01 et 2 et de préférence entre 0,03 et 0,9.

Selon ce procédé, la température de chauffage selon la troisième étape est comprise entre 100 et 160°C, la durée du chauffage étant comprise entre 10 minutes et 30 heures et de préférence entre 30 minutes et 10 heures.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1246

Les dispersions ou suspensions de boehmite et pseudo-boehmite obtenues selon ce procédé présentent une teneur en alcalins inférieure à 0,005 % exprimée sous forme du rapport pondéral oxyde du métal alcalin/Al_2O_3.

On peut également mettre en oeuvre comme alumine hydratée selon l'invention, les suspensions ou dispersions aqueuses obtenues à partir de pseudo-boehmite, de gels d'alumine amorphe, de gels d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydrargillite ultra-fine.

La pseudo-boehmite peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet américain n° 3 630 670 par réaction d'une solution d'un aluminate alcalin avec une solution d'un acide minéral. Elle peut également avoir été préparée tel que décrit dans le brevet français n° 1 357 830 par précipitation à pH 9, à une température faiblement supérieure à l'ambiante à partir de réactifs de concentrations telles que l'on obtient environ 50 g/l d'alumine dans la dispersion.

Les gels d'alumine amorphe peuvent notamment avoir été préparés selon les procédés décrits dans l'article "Alcoa Paper n° 19 (1972) - pages 9 à 12" et notamment par réaction d'aluminate et d'acide, ou d'un sel d'aluminium et d'une base ou d'un aluminate et d'un sel d'aluminium ou par hydrolyse d'alcoolates d'aluminium ou par hydrolyse de sels basiques d'aluminium.

Les gels d'hydroxyde d'aluminium peuvent notamment être ceux qui ont été préparés selon les procédés décrits dans les brevets américains n° 3 268 295 et 3 245 919.

L'hydrargillite ultra-fine peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet français n° 1 371 808, par évolution à une température comprise entre la température ambiante et 60°C de gels d'alumine sous forme de gateau et contenant par rapport à l'alumine comptée en molécules d'Al_2O_3, 0,10 ions acides monovalents.

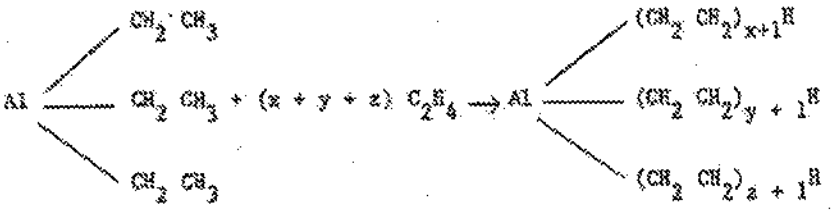
Selon le procédé de l'invention, on peut mettre en oeuvre les alumines hydratées de type boehmite obtenues comme sous-produit dans la fabrication de l'alcool par hydrolyse d'un

alcoolate ou alcoxyde d'aluminium (synthèse de Ziegler). Les réactions de synthèse d'alcools Ziegler sont décrites notamment dans le brevet américain n° 2 892 858. Selon ce procédé, on prépare tout d'abord le triéthylaluminium à partir d'aluminium, d'hydrogène et d'éthylène, la réaction étant réalisée en deux étapes avec recyclage partiel du triéthylaluminium.

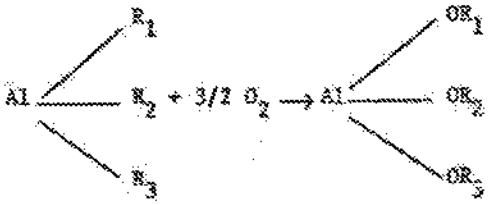
$$Al + 3/2\ H_2 + 2\ Al(C_2H_5)_3 \quad 3Al(C_2H_5)_2H$$

$$3\ Al(C_2H_5)_2\ H + 3\ C_2H_4 \quad 3\ Al\ (C_2H_5)_2$$

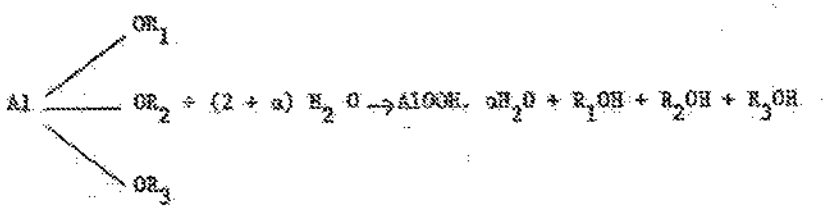
on ajoute de l'éthylène dans l'étape de polymérisation



on oxyde ensuite le produit obtenu en alcoolate d'aluminium.



les alcools étant obtenus par hydrolyse



la pâte d'hydroxyde d'aluminium obtenue peut être éventuellement après séchage et calcination utilisée selon le procédé de l'invention.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1248

L'alumine hydratée obtenue comme sous-produit dans la réaction de Ziegler est notamment décrite dans un bulletin de la Société Conoco du 19 janvier 1971.

On peut également mettre en oeuvre les formes déshydratées ou partiellement déshydratées des alumines hydratées qui sont constituées d'alumines de transition et qui comportent notamment au moins une des phases prises dans le groupe constitué par rhô, chi, êta, gamma, kappa, thêta, delta (à l'exclusion de préférence de l'alumine alpha).

L'alumine que l'on peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention peut être sous forme d'alumine comprenant une proportion prépondérante d'alumine réhydratable. Une telle alumine présente une structure mal cristallisée et/ou amorphe et par exemple peut être obtenue selon le procédé tel que décrit dans le brevet français n° 1 438 497. (Cette alumine est parfois appelée de façon générique "Alumine Flash").

Au sens de ce procédé, on entend par alumine de structure mal cristallisée, une alumine telle que l'analyse aux rayons X donne un diagramme ne présentant qu'une ou quelques raies diffuses correspondant aux phases cristallines des alumines de transition basse température et comportant essentiellement les phases chi, rho, êta, gamma, pseudogamma et leurs mélanges.

On entend par alumine de structure amorphe, une alumine telle que son analyse aux rayons X ne décèle aucune raie caractéristique d'une phase cristalline quelconque.

L'alumine active réhydratable mise en oeuvre est généralement obtenue par déshydratation rapide des hydroxydes d'aluminium tels que la bayerite, l'hydrargillite ou gibbsite, la nordstrandite ou des oxyhydroxydes d'aluminium tels que la boehmite et le diaspore. Cette déshydratation peut être opérée dans n'importe quel appareillage approprié à l'aide d'un courant de gaz chaud. La température d'entrée des gaz dans l'appareillage varie généralement de 400 à 1200°C environ et le temps de contact de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde avec les gaz chauds est généralement compris entre une fraction de seconde et 4 à 5 secondes.

La surface spécifique mesurée par la méthode BET de l'alumine active réhydratable obtenue par déshydratation rapide d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes varie généralement entre environ 50 et 400m^2/g, le diamètre des particules est généralement compris entre 0,1 et 300 microns et de préférence entre 1 et 120 microns. La perte au feu mesurée par calcination à 1000° varie généralement entre 3 et 15%, ce qui correspond à un rapport molaire H_2O/Al_2O_3 compris entre environ 0,17 et 0,85.

Selon un mode de mise en oeuvre particulier, on utilise de préférence une alumine active provenant de la déshydratation rapide de l'hydrate Bayer (hydrargillite) qui est l'hydroxyde d'aluminium industriel facilement accessible et très bon marché ; une telle alumine active est bien connue de l'homme de l'art, son procédé de préparation a notamment été décrit dans le brevet français n° 1 108 011.

La silice que l'on peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention est toute silice possédant les propriétés de liant désirées et notamment celles commercialisées sous la marque Ludox®.

La silice-alumine et les ciments que l'on peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention sont ceux qui ont été décrits ci-dessus.

Le soufre mis en oeuvre selon le procédé de l'invention est à l'état natif, en fleur, en suspension, en solution, à l'état colloïdal ou dissout dans un solvant organique tel que le toluène par exemple.

La dimension des particules de soufre doit être telle que leur diamètre moyen est inférieur à 20 microns et de préférence compris entre 0,01 et 10 microns.

Les adjuvants de porosité volatils à une température inférieure à 150°C sont choisis parmi : le naphtalène, le carbonate d'ammonium, l'hydrogénocarbonate d'ammonium, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les sucres, les gommes, la cellulose microcristalline. Ces adjuvants ont pour fonction de créer de la macroporosité, c'est-à-dire des pores dont le diamètre est supérieur ou égal à 0,1 micron. Ils doivent être éliminables par chauffage à une température inférieure à 150°C.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1250

Les adjuvants de porosité rétractables à une température inférieure à 150°C sont choisis parmi : les fibres textiles, les fibres de verre, les fibres d'amiante, les fibres d'alumine.

Ces adjuvants ont pour fonction de créer également de la macroporosité, ils améliorent également la résistance mécanique des masses d'absorption qui les contiennent.

Dans le procédé selon l'invention, le mélange peut comporter en outre la mise en oeuvre dans une proportion en poids par rapport au poids total du mélange de 0,1 à 15 % d'un composé choisi parmi : l'amidon, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, le micropolyéthylène, les résines époxy, les résines polyester et les résines phénoliques. Ces composés, ainsi qu'il a été décrit ci-dessus, ont pour fonction d'améliorer, lorsque ceci est nécessaire, la solidité mécanique des masses lorsque la fonction de liant n'est pas assurée de façon satisfaisante par l'alumine, la silice, la silice-alumine ou les ciments.

Le mélange entre le soufre et le liant est opéré de telle façon dans la masse obtenue, la proportion en poids de soufre par rapport au liant est comprise entre 1 et 90 % et de préférence 5 et 60 %.

La mise en forme du mélange liant, soufre et éventuellement agent porogène est effectuée par les moyens classiques qui ont été rappelés ci-dessus : extrusion, pastillage, dragoir tournant, mêrumérisation, égouttage dans l'huile...

On opère de préférence cette mise en forme par extrusion. Cette extrusion peut être réalisée avantageusement en présence de divers agents tensio-actifs anioniques, cationiques et non ioniques, à condition qu'ils ne laissent pas de résidu nuisible dans les masses pour leur utilisation ultérieure. Parmi les agents tensio-actifs convenables, on peut citer les alcools en $C_3 - C_{12}$ les polyéthers d'alcools primaires linéaires, les diméthyl-silicones, les copolymères silicone-polyéther, ainsi que les divers composés polymères connus du type polyoxyéthylène alcoylphénols, polyoxyéthylène esters d'acides gras, polyoxyéthylène alcools, polyoxyéthylène mercaptans, polyoxyéthylène alcoylamines, polyoxyéthylène alcoylamides, etc.. convient particulièrement comme agent tensio-actif un polyéther d'alcool

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1251

primaire linéaire, fourni dans le commerce sous la marque Antarox RL-240. De préférence, l'agent tensio-actif est utilisé dans la proportion approximative de 0,1 à 10,0% en poids par rapport au mélange.

En ce qui concerne la mise en forme par extrusion des compositions de l'invention contenant de l'alumine hydratée, celle-ci peut être réalisée dans les conditions bien connues de l'homme de l'art et qui notamment ont été décrites dans les brevets belges n° 830 632 et 840 770 ainsi que dans les brevets français n° 2 265 452, 2 307 576, 2 364 063, 2 374 956, 2 387 683 et dans le brevet anglais n° 1 094 360.

En ce qui concerne la mise en forme par extrusion des compositions de l'invention contenant de l'alumine réhydratable, celle-ci peut être réalisée dans les conditions bien connues de l'homme de l'art et qui, notamment, ont été décrites dans les brevets français n° 2 351 071, 2 354 815, 2 397 375, 2 398 540 et 2 413 323 ainsi que dans le brevet américain n° 3 404 111.

Les masses d'absorption de l'invention présentent une stabilité très améliorée, une excellente résistance mécanique aussi bien à l'attrition qu'à l'écrasement, une bonne tenue à l'eau : elles ne se désagrègent ou ne se délitent pas à son contact. De plus, les masses de l'invention présentent une capacité d'absorption du mercure considérablement améliorée, généralement cette capacité est supérieure à 15 % et peut atteindre 200 % exprimés en poids de mercure absorbé par rapport au poids de la masse initiale.

Le domaine de température dans lesquelles ces masses peuvent être utilisées est habituellement compris entre - 50°C et 150°C ; les températures optimales peuvent différer selon les gaz à traiter et leur composition de façon à éviter une condensation trop importante de l'eau ou d'autres produits condensables.

Cette captation peut être réalisée à pression atmosphérique ou sous une pression plus basse ou plus élevée, la pression totale pouvant atteindre par exemple 200 bars.

La V.V.H. (volume de charge exprimé à température et pression normale par volume de masse de captation et par heure) pourra varier par exemple de 50 à 50 000 mais on opèrera de préférence à

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1252

une V.V.H. comprise entre 200 et 20 000, selon la pression à laquelle on opèrera et selon la teneur en mercure des gaz à traiter et le taux d'épuration que l'on voudra réaliser.

Les gaz traités peuvent renfermer par exemple de 10 nanogrammes à 10 grammes ou plus de mercure par mètre cube.

Le dispositif d'élimination du mercure peut être constitué d'un seul réacteur ou d'au moins deux réacteurs en parallèle mais on utilisera préférentiellement au moins deux réacteurs en série.

L'efficacité des masses de piégeage du mercure est évaluée au moyen de deux appareillages, l'un fonctionnant à la pression atmosphérique, l'autre à 30 bars.

L'appareillage consiste en un tube métallique dont l'inactivité pour la fixation du mercure a été contrôlée, contenant 30ml de la masse de captation à tester et dans lequel on fait passer un débit réglable de gaz.

La détermination de la teneur en mercure est faite au moyen d'un analyseur à mercure COLEMAN basé sur la méthode de HATCH et OTT décrite dans Analytical Chemistry de décembre 1968.

Les essais en phase liquide sont faits à température ambiante avec du pentane contenant 4µg de mercure par litre, injecté à l'aide d'une pompe doseuse.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention et ne doivent en aucune manière en limiter la portée aux modes de réalisation spécifiques qui y sont décrits.

EXEMPLE

A - PREPARATION DES MASSES

MASSE A -

80 Kg de poudre de gel d'alumine hydratée de type boehmite sont soigneusement malaxés à 20 Kg de soufre micronisé.

Le gel d'alumine est obtenu comme sous produit dans la fabrication d'alcools par hydrolyse d'un alcoolate ou d'un alcoxyde d'aluminium, sa surface spécifique est de $150 m^2/g$, sa teneur en eau est de 20% poids et sa granulométrie est inférieure à 20µ.

50% du poids du soufre micronisé utilisé a une granulométrie inférieure à 9µ et il n'y a pas de particules de soufre d'un diamètre supérieur à 24µ.

Lors du malaxage, on ajoute 44 litres d'eau, 1,2 litre d'acide chlorhydrique 12N et 5,2kg de naphtaline.

La pâte ainsi obtenue est ensuite extrudée en extrudés de 3mm de diamètre et 4mm de longueur. Après séchage à l'étuve à 80°C, pendant 8 heures, puis à 120°C pendant 3 heures, les extrudés ont une surface spécifique de $30m^2/g$, une résistance à l'écrasement de $1kg/mm^2$ et un volume poreux total de $0,28cm^3/g$, dont $0,09cm^3$ de porosité supérieure à 1 micron.

La teneur en soufre de la masse est de 22 %.

MASSE B -

On mélange soigneusement 80kg de poudre d'alumine active réhydratable, obtenue par déshydratation rapide de bayerite à une température de 800°C, avec 20 kg d'une suspension aqueuse de soufre colloïdal à 60% poids de soufre et 300g de méthylcellulose.

L'alumine a une granulométrie moyenne de 4 microns et une surface spécifique de $300m^2/g$.

50% poids du soufre colloïdal utilisé à une granulométrie inférieure à 4µ et il n'y pas de particules de soufre d'un diamètre supérieur à 15µ.

Le mélange est ensuite dragéifié ; lors de la dragéification, la poudre est humidifiée par pulvérisation de 27 litres d'eau contenant 2,7kg de Na_2O sous forme de NaOH.

Les billes de 2,4 - 4mm obtenues sont mûries 24 heures à 20-30°C puis séchées à 80°C pendant 8h et à 120°C pendant 3h.

La surface spécifique des billes obtenues est de $145m^2/g$. L'écrasement grain à grain est de 7kg et le volume poreux total est de $0,24cm^3/g$ dont $0,04cm^3$ de porosité supérieure à 1 micron.

La teneur en soufre de la masse B est de 21%.

MASSE C -

80Kg de ciment type Secar 250 produit par la Compagnie Lafarge sont mélangés soigneusement à 20Kg de soufre colloïdal identique à celui utilisé pour préparer la masse B.

Le mélange est ensuite dragéifié au drageoir par pulvérisation d'eau.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1254

Les billes de 2,4 - 4mm obtenues sont ensuite mûries 24 heures à 20-30°C puis séchées à 80°C pendant 8 heures et à 120°C pendant 3 heures.

Les billes ainsi obtenues ont une surface spécifique de $60m^2/g$, une résistance à l'écrasement supérieure à 8kg et un volume poreux total de 0,21cm/g dont $3cm^3$ de porosité supérieure à 1 micron.

La teneur en soufre de la masse C est de 20%.

B - TESTS -

L'efficacité des masses préparée et évaluée en faisant passer un gaz naturel contenant du mercure sur $20cm^3$ de masse de piégeage contenu dans un tube métallique revêtu de 2cm de diamètre dont l'inactivité pour la captation de mercure a été vérifiée.

Le gaz naturel utilisé a une composition en % volume de 84% de méthane et de 0,3% d'hydrocarbures en 3 atomes de carbone ou plus.

L'efficacité initiale des masses est évaluée à température ambiante et à diverses VVH avec un gaz naturel ayant une teneur en mercure de $10mg/m^3$ pour les essais à pression atmosphérique et de $1mg/m^3$ pour les essais sous 30 bars.

L'efficacité est définie pour le rapport :

$$\frac{\text{teneur en Hg à l'entrée} - \text{teneur en Hg à la sortie}}{\text{teneur en mercure à l'entrée}} \times 100$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

MASSE	VVH	P	TAUX D'EPURATION
A	100	1	99,9
	1000	1	99,5
	2000	1	95,2
B	500	1	99,9
	1000	1	99,9
	2000	1	99,4
C	500	1	99,9
	1000	1	99,7
	2000	1	99,1

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1255

Essais sous pression de 30 bars :

MASSE	VVH	P	TAUX D'EPURATION
A	10000	30	99,9
	15000	30	99,5
B	10000	30	99,9
	15000	30	99,9
C	10000	30	99,9
	15000	30	99,7

Dans le but d'évaluer la capacité d'absorption de ces masses, on fait passer un volume de gaz sur ces masses à 30 bars tel qu'à VVH 5000, la quantité de mercure fixée est de 8 % du poids total de ces masses.

L'on fait ensuite un test d'activité pour évaluer l'efficacité de ces masses dans les mêmes conditions que celles définies pour l'essai pour 30 bars de pression.

MASSE	VVH	P	TAUX D'EPURATION
A	10000	30	99,7
	15000	30	99,1
B	10000	30	99,9
	15000	30	99,8
C	10000	30	99,8
	15000	30	99,5

REVENDICATIONS

1) Masses d'absorption pour l'élimination du mercure présent dans un gaz ou un liquide caractérisé en ce qu'elles sont constituées de soufre et d'un liant choisi parmi : l'alumine, la silice, la silice-alumine, les ciments, les silicates, les sulfates de calcium, le volume poreux total de la masse est supérieur ou égal à $0,10cm^3/g$, sa surface spécifique est comprise entre 10 et $250m^2/g$, la proportion en poids de soufre par rapport au liant est comprise entre 1 et 90 %.

2) Masses d'absorption selon la revendication 1 caractérisées en ce que leur volume poreux total est compris entre $0,20cm^3/g$ et $0,70cm^3/g$, leur surface spécifique est comprise entre 30 et $150m^2/g$ et la proportion en poids de soufre par rapport au liant est comprise entre 5 et 60 %.

3) Masses d'absorption selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisées en ce que le diamètre moyen des particules de soufre est inférieur à 20 microns et de préférence compris entre 0,01 et 10 microns.

4) Masses d'absorption selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3 caractérisées en ce que le liant est l'alumine et en ce que la répartition de pore de ces masses est telle que
- $0,01cm^3/g$ à $0,15cm^3/g$ du volume poreux est constitué par des pores dont le diamètre est supérieur à 1 micron,
- 0,15 à $0,65cm^3/g$ du volume poreux est constitué par des pores dont le diamètre est supérieur à 0,1 micron,

5) Masses d'absorption selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3 caractérisées en ce que les ciments sont choisis parmi : le ciment naturel, le ciment portland, les ciments métallurgiques, les ciments spéciaux, les ciments Ferrari, les ciments de pouzzolanes, les ciments alumineux.

6) Procédé de fabrication des masses d'absorption selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

1°) Mise en forme d'un mélange comportant

a) un liant choisi parmi : l'alumine hydratée ou réhydratable, la silice, les silices-alumines, les ciments, les silicates, les sulfates de calcium,

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1257

b) du soufre à l'état natif, en fleur, colloïdal, en suspension, ou en solution,

c) et éventuellement un adjuvant de porosité soit rétractable, soit volatif à une température inférieure à 150°C.

2°) Séchage de la masse obtenue à une température inférieure à 150°C et de préférence comprise entre 80 et 120°C.

7) Procédé de fabrication des masses d'absorption selon la revendication 6 caractérisé en ce que la mise en forme est opérée par extrusion, pastillage, mise en forme au drageoir tournant, sérumérisation, égoutrage dans l'huile.

8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7 caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules de soufre est inférieur à 20 microns et de préférence compris entre 0,01 et 10 microns.

9) Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le mélange comporte en outre, dans une proportion en poids par rapport au poids total du mélange de 0,1 à 15 %, un composé choisi parmi : l'amidon, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, le micropolyéthylène, les résines époxy, les résines polyester et les résines phénoliques.

10) Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'adjuvant de porosité est choisi parmi : le naphtalène, le carbonate d'ammonium, l'hydrogénocarbonate d'ammonium, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les sucres, les gommes, la cellulose microcristalline, les fibres textiles, les fibres de verre, les fibres d'amiante, les fibres d'alumine.

11) Procédé d'élimination du mercure présent dans un gaz ou un liquide caractérisé en ce que l'on met le gaz ou le liquide en contact avec la masse d'absorption selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

Espacenet

Bibliographic data: GB2122916 (A) — 1984-01-25

MERCURY VAPOUR SEPARATION

Inventor(s): NISHINO HIROSHI; AIBE TOSHIO; NOGUCHI KATSUYA ± (* NISHINO HIROSHI, ; * AIBE TOSHIO, ; * NOGUCHI KATSUYA)

Applicant(s): TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD ± (* TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD)

Classification: - **international:** ***B01D53/02; B01D53/64; B01J20/20;*** (IPC1-7): B01D53/02
- **cooperative:** **B01D53/02; B01D53/64; B01J20/20**

Application number: GB19830016616 19830617

Priority number(s): JP19830034922 19830303 ; JP19820119409 19820708 ; JP19820186990 19821025 ; JP19820186991 19821025

Also published as: GB2122916 (B) AU1580183 (A) AU559284 (B2) NL190104 (B) NL190104 (C) more

Abstract not available for GB2122916 (A)

(12) UK Patent Application (19) GB (11) 2 122 916 A

(21) Application No 8316616
(22) Date of filing 17 Jun 1983
(30) Priority data
(31) 57/119409
57/186990
57/186991
58/034922
(32) 8 Jul 1982
25 Oct 1982
25 Oct 1982
3 Mar 1983
(33) Japan (JP)
(43) Application published
25 Jan 1984
(51) INT CL³
B01D 53/02
(52) Domestic classification
B1L 102 201 209 211 215 217 223 224 302 304 305 306 309 AF
C1A S203 S401 S40X S431 S432 S44Y S450 S451 S456 S457 S45X S48X S640 SB
(56) Documents cited
None
(58) Field of search
B1L
C1A
(71) Applicant
Takeda Chemical Industries Ltd.
(Japan),
27 Doshomachi 2-chome,
Higashi-ku, Osaka 541,
Japan
(72) Inventors
Hiroshi Nishino,
Toshio Aibe,
Katsuya Noguchi
(74) Agent and/or Address for Service
Elkington and Fife,
High Holborn House,
52/54 High Holborn,
London WC1V 6SH

(54) **Mercury vapour separation**

(54) Mercury vapor in a gas can easily be removed from the gas by contacting the gas with an adsorbent comprising an activated carbon having as supported thereon (1) one or more components included in one of three groups shown below and (2) one or more components included in the remaining two groups shown below.

Group	Component
I	sulfur
II	sulfate and nitrate of Al, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn or NH_4
III	oxide of iodine, oxyacid corresponding to the oxide of iodine, salt of said oxyacid, and bromide and iodide of K, Na or NH_4

GB 2 122 916 A

SPECIFICATION

Process for removal of mercury vapor and adsorbent therefor

The present invention relates to a process for the removal of mercury vapor and an adsorbent thereof.

Electrolytic hydrogen is used in process for manufacturing various products such as pharmaceutical and food products, whereby trace amounts of mercury vapor act as catalyst poison and also contaminate such products, thus constituting in some instances the cause of much argument. Mercury vapor contained in natural gas corrodes heat exchanger made of aluminum and other types of equipment in the process of gas liquefaction, and is responsible for serious disasters. Also, mercury vapor contained in incinerator waste gases and waste gases from factories handling mercury is regarded as controversial from the standpoints of air pollution control and working environment preservation.

Therefore, it becomes necessary to remove mercury vapor in these gases by means of some appropriate treatment. As the method of removing mercury vapor in gas, there have been conventionally known the process of washing with chemical solutions and the method of dry adsorbing with use of adsorbents such as activated carbon and ion exchange resins. Nevertheless, the first-mentioned process of washing with chemical solutions suffers from the defects that the efficiency of removal of mercury vapor is poor and that waste solutions are produced, while the last-mentioned dry adsorption method, with its respectively small capacity to adsorb mercury vapor, is far from satisfactory.

The present inventors, in view of such circumstances, conducted extensive research, and as a result, have come to the finding that the adsorbents, which consist of activated carbon having as supported thereon two or more specific components selected from (I) sulfur, (II) specific salt components and (III) specific halogen compounds, adsorb efficiently mercury vapor in gases and also exhibit an outstandingly increased adsorption capacity.

Thus the present invention relates to:

A process for the removal of mercury vapor from a gas containing the same, which comprises contacting the gas with an adsorbent comprising activated carbon having as supported thereon (1) one or more components included in one of the three groups shown below and (2) one or more components included in the remaining two groups shown below:

Group	Component
I	sulfur
II	sulfate and nitrate of Al, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn or NH_4
III	oxide of iodine, oxyacid corresponding to the oxide of iodine, salt of said oxyacid, and bromide and iodide of K, Na or NH_4

and an adsorbent used in the above process.

The adsorbent of the present invention can be prepared by having (1) one or more components included in one of the three groups shown above and (2) one or more components included in the remaining two groups shown above supported on activated carbon.

The activated carbon, which is used in this case, may be any type, so long as in manufactured by a known process from wood charcoal, coal, coke, coconut shells, resins, etc. employed as raw materials and exhibits a specific surface area of 200 to 2000 m^2/g.

Examples of the components of Group II include sulfates such as $(NH_4)_2SO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $VOSO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, etc. and nitrates such as NH_4NO_3, $Al(NO_3)_3$, $VO(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $CO(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, etc.

Examples of the components of Group III include oxides of iodine such as I_2O_5, IO_2, etc., oxyacids corresponding to the oxide of iodine such as HIO_2, HIO_3, etc., salts of said oxyacids such as alkali metal salts (e.g. $NaIO_2$, KIO_2, $NaIO_3$, KIO_3, $NaIO_4$, KIO_4), alkaline earth metal salts (e.g. $Mg(IO_3)_2$, $Ca(IO_3)_2$, $Sr(IO_3)_2$), ammonium salts (e.g. NH_4IO_3, NH_4IO_4), etc., bromide such as KBr, NaBr, NH_4Br, etc., and iodide such as KI, NaI, NH_4I, KI_3, etc.

When sulfur of Group I is used, the amount of sulfur to be supported is 10 to 800 mg per g of activated carbon, preferably 20 to 600 mg. When the component or components of Group II is used, the amount of component or total amount of components of Group II is 5 to 500 mg per g of activated carbon, preferably 10 to 400 mg. When the component or components of Group III is used, the amount

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1261

of the component or total amount of components of Group III is 1 to 500 mg per g of activated carbon, preferably 2 to 400 mg, most preferably 10 to 400 mg.

In order to allow activated carbon to support the components selected from Groups I, II and III, in the manufacture of the adsorbent for mercury vapor according to the present invention, there may be mentioned, by way of example, the method which comprises dissolving or suspending these components to be supported together in water or a water-soluble solvent and impregnating or spraying activated carbon with the resultant solution or suspension, followed by heating at 110 to 400°C, if necessary. Also, each of these components may be supported on activated carbon, individually, and the order thereof may be arbitrary.

The heating procedure as described above can be carried out for example in the presence of nitrogen gas, carbon dioxide gas, steam, air, oxygen-containing gas, combustion gas or gas mixtures thereof. As the means of heating, any procedure may be employable, and use is desirably made for example of the method which comprises contacting the above-mentioned gas with activated carbon under heating. As the mode of contacting employable in this case, there may be mentioned the fixed-bed, fluidized bed, slurry and rotary-kiln types and others. The heating time varies with the kind and temperature of the surrounding gases, etc., and is normally not less than 10 minutes, preferably 1/2 to 24 hours.

With reference to the adsorbents for mercury vapor according to the present invention, the adsorbent having component of Group I, component(s) included in Group II and component(s) included in Group III exhibits greater removal efficiency and adsorption capacity for mercury than the one having component(s) included in one of the three groups and component(s) included in one of the remaining two groups.

Further, the adsorbent of the present invention may be an activated carbon having as supported thereon one or more of sulfur compounds in addition to the components included in Group I, II and III. Examples of the sulfur compound include thiocyanates such as NH_4SCN, NaSCN, KSCN, $Mg(SCN)_2$, $Ca(SCN)_2$ and $Sr(SCN)_2$, thiosulfate such as $(NH_4)_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_3$, $K_2S_2O_3$, MgS_2O_3, CaS_2O_3 and SrS_2O_3, sulfamates such as $NH_4OSO_2NH_2$, $NaOSO_2NH_2$, $KOSO_2NH_2$, $Mg(OSO_2NH_2)_2$, $Ca(OSO_2NH_2)_2$ and $Sr(OSO_2NH_2)_2$; and sulfides such as $(NH_4)_2S$, Na_2S, K_2S, MgS, CaS and SrS. The total amount of the sulfur compounds is usually 10 to 800 mg per g of activated carbon, preferably 20 to 600 mg.

The process for the removal of mercury vapor of the present invention is carried out by contacting a gas containing mercury vapor with the adsorbent of the present invention. The contacting temperature is not more than 150°C, preferably −10 to 120°C, more preferably 0 to 120°C, and the contacting pressure is not more than 100 mg/cm², preferably 0.1 to 70 kg/cm², while the contacting time at 25°C and at 1 kg/cm² is 1/10 to 30 seconds, preferably 1/5 to 20 seconds. Also, contact between the said adsorbent and the gas containing vaporized mercury can be effected for example by means of the fixed-bed, moving-bed and fluidized-bed operations.

Further, the present inventors have found that an activated carbon having as supported thereon sulfur is desirably prepared by mixing activated carbon with finely powdered sulfur and heating the resultant mixture at 110 to 350°C, preferably 110 to 300°C.

The fine particles of sulfur, which is used in this preparation, may be any of fine pulverized sulfur, if it shows a grain size of not more than 8 mesh, preferably not more than 10 mesh. The amount of sulfur to be supported onto activated carbon is normally 10 to 800 mg per g of activated carbon. In the preparation process, the first step is conducted into practice by mixing activated carbon uniformly with fine particles of sulfur. Such procedure of mixing may be carried out by mixing directly activated carbon with fine particles of sulfur, whereby water or solvent mixtures of water-soluble solvents (e.g., alcohols, etc.) with water may be desirably employed. In the case of the use of water or solvent, examples of the employable procedure include a procedure which comprises firstly suspending fine particles of sulfur in water or solvent and impregnating or spraying activated carbon with the resultant suspension and a procedure which comprises impregnating activated carbon with water or solvent and coating it with fine particles of sulfur. In case of preparing an activated carbon having as supported thereon sulfur and other component or components defined in the present invention, it is preferable to dissolve or suspend in advance in water or solvent as mentioned above the components intended to be supported onto activated carbon. Each amount of the components to be supported is as defined above. The means of mixing may be any of means, such as mixer, sugar-coating machine and agitator, which may be utilized for mixing solids. A mixture of activated carbon and fine particles of sulfur, along with other components, if necessary, is subsequently heated at 110°C to 350°C, preferably 110°C to 300°C. Heating can be effected for example in the presence of nitrogen gas, carbon dioxide gas, steam, combustion gas, air, oxygen-containing gas or gas mixtures thereof. The means of heating may be any of means, whereby, for example, the procedure comprising heating the above gases and contacting it with a mixture of activated carbon and sulfur is desirably employed. As the mode or type of contacting employable in this case, there may be mentioned fixed-bed, moving-bed, fluidized-bed, slurry and rotary-kiln types, and other. The heating time varies with the kinds and temperatures of the surrounding gases, etc., and is normally not less than 30 minutes, preferably 1 to 240 hours, more preferably 1 to 50 hrs. It should be noted that when the above heating temperature is lower than 110°C, sulfur fails to reach the inner surface of activated carbon and therefore, the activated carbon having as supported

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1262

thereon sulfur showing excellent adsorption effect cannot be obtained. Conversely, the increased heating temperature in excess of 350°C causes sulfur vapor to be generated, and is consequently unfavorable. The activated carbon having as supported thereon sulfur as obtained by the above procedure has sulfur supported uniformly on the pore surface of activated carbon, and possesses excellent adsorption capacity for mercury vapor and so forth.

EXAMPLE 1

Activated carbon Ao of 16 to 24 mesh having the BET specific surface area of 1230 m^2/g was evenly sprayed with an aqueous solution or suspension of the given amount of the components, other than sulfur, shown in the following table. When sulfur is used, the given amount of finly powdered sulfur was mixed with the activated carbon. The activated carbon was then heated in an air at 110°C. (Adsorbents (1)—(64))

As controls, activated carbon A_0 was mixed, in the same procedure as described above, with the given amount each of the components alone, and heated at 110°C. (Adsorbents A_1 through A_{16})

Six ml each of the Adsorbents A_0 through A_{16} and (1) through (64) as obtained by the above procedures were packed into a 1.6 cmϕ glass column, respectively, and nitrogen gas of 25°C containing 9 mg/m^3 of mercury vapor was passed through each column at a linear flow rate of 40 cm/sec to conduct the breakthrough adsorption tests for mercury vapor. The results are as shown in Table 1.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1263

TABLE 1-1

Adsorbent No.	The first component or additive; and its amount supported (mg/g)	The second component; and its amount supported (mg/g)	The third component; and its amount supported (mg/g)	Percent removal of mercury vapor at the elapsed time shown below (%)			
				5 hrs.	10 hrs.	20 hrs.	50 hrs.
A_0 (Control)	0	0	0	0	0	0	0
A_1 (")	0	0	NH_4I — 150	53	28	3	0
A_2 (")	0	0	NaI — 150	59	35	3	0
A_3 (")	0	0	KI — 150	78	51	15	0
A_4 (")	0	0	KBr — 150	48	35	7	0
A_5 (")	0	$Al_2(SO_4)_3$ — 100	0	21	3	0	0
A_6 (")	0	$FeSO_4$ — 100	0	66	42	28	7
A_7 (")	0	$CuSO_4$ — 100	0	69	61	29	8
A_8 (")	0	$CoSO_4$ — 100	0	55	40	23	10
A_9 (")	0	NH_4NO_3 — 100	0	33	9	0	0
A_{10} (")	0	$Fe(NO_3)_3$ — 100	0	96	84	50	11
A_{11} (")	0	$(NH_4)_2SO_4$ — 100	0	19	5	0	0
A_{12} (")	S — 100	0	0	68	50	38	24
A_{13} (")	S — 200	0	0	51	41	30	25
A_{14} (")	0	$ZnSO_4$ — 100	0	35	5	0	0
A_{15} (")	0	$Zn(NO_3)_2$ — 100	0	88	74	43	10
A_{16} (")	0	0	HI — 100	65	13	0	0

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1264

TABLE 1-2

Adsorbent No.	The first component or additive; and its amount supported (mg/g)	The second component; and its amount supported (mg/g)	The third component; and its amount supported (mg/g)	Percent removal of mercury vapor at the elapsed time shown below (%)			
				5 hrs.	10 hrs.	20 hrs.	50 hrs.
(1) (This invention)	S -- 100	0	NH_4I -- 10	93	85	59	30
(2) (")	S -- 100	0	NaI -- 10	90	72	48	31
(3) (")	S -- 100	0	KI -- 10	94	78	45	29
(4) (")	S -- 100	0	KBr -- 10	91	71	50	42
(5) (")	S -- 100	0	NH_4Br -- 10	88	73	49	41
(6) (")	S -- 100	0	KI -- 5 KBr -- 5	94	85	61	49
(7) (")	S -- 100	0	NaI -- 5 KBr -- 5	92	73	47	41
(8) (")	S -- 100	0	KI -- 2	81	65	41	31
(9) (")	S -- 150	0	KI -- 5	83	68	40	33
(10) (")	S -- 200	0	KI -- 5	80	67	43	35
(11) (")	S -- 100	$Al(SO_4)_3$ -- 10	0	88	71	45	32
(12) (")	S -- 100	$FeSO_4$ -- 10	0	95	78	51	23
(13) (")	S -- 100	$CuSO_4$ -- 10	0	95	86	69	48

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1265

TABLE 1–3

Adsorbent No.	The first component or additive; and its amount supported (mg/g)	The second component; and its amount supported (mg/g)	The third component; and its amount supported (mg/g)	Percent removal of mercury vapor at the elapsed time shown below (%)			
				5 hrs.	10 hrs.	20 hrs.	50 hrs.
(14) This (invention)	S — 100	$CoSO_4$ — 10	0	89	75	61	38
(15) (,,)	S — 100	$NiSO_4$ — 10	0	90	75	63	41
(16) (,,)	S — 100	$VOSO_4$ — 10	0	99	70	48	39
(17) (,,)	S — 100	$(NH_4)_2SO_4$ — 10	0	81	61	51	39
(18) (,,)	S — 100	$Fe(NO_3)_2$ — 10	0	93	67	63	44
(19) (,,)	S — 100	$Co(NO_3)_2$ — 10	0	96	75	64	40
(20) (,,)	S — 100	$FeSO_4$ — 5	0	89	75	60	33
(21) (,,)	S — 150	$FeSO_4$ — 5	0	88	76	63	36
(22) (,,)	S — 200	$FeSO_4$ — 5	0	90	78	65	41
(23) (,,)	S — 100	$ZnSO_4$ — 10	0	80	71	43	37
(24) (,,)	S — 100	$FeSO_4$ — 5 $CuSO_4$ — 5	0	96	90	52	41
(25) (,,)	S — 100	$FeSO_4$ — 5 $Fe(NO_3)_3$ — 5	0	91	73	60	43

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1266

TABLE 1—4

Adsorbent No.	The first component or additive; and its amount supported (mg/g)	The second component; and its amount supported (mg/g)	The third component; and its amount supported (mg/g)	Percent removal of mercury vapor at the elapsed time shown below (%)			
				5 hrs.	10 hrs.	20 hrs.	50 hrs.
(26) (This invention)	0	$(NH_4)_2SO_4$ — 50	I_2O_5 — 50	100	100	100	85
(27) (")	0	$Al_2(SO_4)_3$ — 50	I_2O_5 — 50	100	100	100	98
(28) (")	0	$Fe_2(SO_4)_3$ — 50	I_2O_5 — 50	100	100	100	93
(29) (")	0	$Fe(NO_3)_3$ — 50	I_2O_5 — 50	100	100	100	96
(30) (")	0	$Co(NO_3)_2$ — 50	I_2O_5 — 50	100	100	100	97
(31) (")	0	$Ni(NO_3)_2$ — 50	HIO_3 — 50	100	100	100	98
(32) (")	S — 50	0	I_2O_5 — 50	100	100	100	85
(33) (")	S — 50	$VOSO_4$ — 50	I_2O_5 — 50	100	100	100	100
(34) (")	S — 50	$FeSO_4$ — 50	I_2O_5 — 50	100	100	100	100
(35) (")	$NaOSO_2NH_2$ — 50	$ZnSO_4$ — 50	I_2O_5 — 50	100	100	100	100
(36) (")	$K_2S_2O_3$ — 50	$Cu(NO)_3$ — 50	HIO_3 — 50	100	100	100	100
(37) (")	K_2S — 50	$FeSO_4$ — 50	I_2O_5 — 50	100	100	100	100
(38) (")	0	$FeSO_4$ — 50	KIO_4 — 50	100	100	100	83
(39) (")	S — 60	$FeSO_4$ — 50	$Mg(IO_3)_2$ — 50	100	100	100	100

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1267

TABLE 1—4

Adsorbent No.	The first component or additive; and its amount supported (mg/g)	The second component; and its amount supported (mg/g)	The third component; and its amount supported (mg/g)	Percent removal of mercury vapor at the elapsed time shown below (%)			
				5 hrs.	10 hrs.	20 hrs.	50 hrs.
(40) This invention	0	$(NH_4)_2SO_4$ — 50	NH_4I — 75	100	100	100	75
(41) (")	0	$Al_2(SO_4)_3$ — 50	NaI — 75	100	100	100	88
(42) (")	0	$VOSO_4$ — 50	KI — 75	100	100	100	95
(43) (")	0	$CoSO_4$ — 50	KBr — 30	100	100	100	90
(44) (")	0	$FeSO_4$ — 50	NH_4Br — 75	100	100	100	88
(45) (")	0	$FeSO_4$ — 50	KI — 75	100	100	100	93
(46) (")	0	$CoSO_4$ — 50	NH_4I — 75	100	100	100	89
(47) (")	0	$NiSO_4$ — 50	KI — 75	100	100	100	88
(48) (")	0	$CuSO_4$ — 50	KIO_3 — 75	100	100	100	83
(49) (")	0	$ZnSO_4$ — 50	$NaBrO_3$ — 75	100	100	100	80
(50) (")	0	$CuSO_4$ — 50	NH_4Br — 75	100	100	100	95
(51) (")	0	$FeSO_4$ — 50	NaI — 75	100	100	100	78
(52) (")	0	NH_4NO_3 — 50	KI — 75	100	100	100	73
(53) (")	0	$Al(NO_3)_3$ — 50	NH_4I — 75	100	100	100	86
(54) (")	0	$Fe(NO_3)_3$ — 50	NaI — 75	100	100	100	81

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1268

TABLE 1-6

Adsorbent No.	The first component or additive; and its amount supported (mg/g)	The second component; and its amount supported (mg/g)	The third component; and its amount supported (mg/g)	Percent removal of mercury vapor at the elapsed time shown below (%)			
				5 hrs.	10 hrs.	20 hrs.	50 hrs.
(55) This invention	0	$Fe(NO_3)_3$ — 50	KBr — 75	100	100	100	93
(56) (")	0	$Fe(NO_3)_3$ — 50	NaBr — 75	100	100	100	92
(57) (")	0	$Co(NO_3)_2$ — 50	NH_4I — 75	100	100	100	91
(58) (")	0	$Ni(NO_3)_2$ — 50	NaI — 75	100	100	100	89
(59) (")	0	$Cu(NO_3)_2$ — 50	KI — 75	100	100	100	96
(60) (")	0	$Zn(NO_3)_2$ — 50	KI — 75	100	100	100	91
(61) (")	0	$FeSO_4$ — 100	KI — 400	100	100	100	100
(62) (")	0	$FeSO_4$ — 100	KI — 200	100	100	100	100
(63) (")	0	$FeSO_4$ — 100	KI — 50	100	100	100	65
(64) (")	0	$FeSO_4$ — 100	KI — 10	100	100	100	8

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1269

EXAMPLE 2

A 6 ml portion each of the Adsorbents A_1, A_3, A_5, A_6, A_9, A_{10}, A_{14}, (28), (31), (32), (34), (36), (40), (42), (45), (48), (52), (54), (56), and (59) of Example 1 was packed into a 1.6 cmϕ glass column, respectively, and hydrogen gas of 25°C containing 1 mg/m³ of Mercury vapor was passed through each column at a linear flow rate of 40 cm/sec to conduct the breakthrough adsorption tests for mercury vapor. The result are shown in Table 2.

TABLE 2

Adsorbent No.	Percent removal of mercury vapor at the elapsed time shown below (%)			
	50 hrs.	100 hrs.	150 hrs.	200 hrs.
A_1 (control)	42	15	6	0
A_3 (,,)	65	35	11	3
A_5 (,,)	42	32	8	0
A_6 (,,)	58	40	13	9
A_9 (,,)	26	15	0	0
A_{10} (,,)	78	43	15	0
A_{14} (,,)	51	23	1	0
(28) (This invention)	100	100	100	98
(31) (,,)	100	100	100	100
(32) (,,)	100	100	100	100
(34) (,,)	100	100	100	100
(36) (,,)	100	100	100	100
(40) (,,)	100	100	100	75
(42) (,,)	100	100	100	100
(45) (,,)	100	100	100	100
(48) (,,)	100	100	100	100
(52) (,,)	100	100	100	83
(54) (,,)	100	100	100	91
(56) (,,)	100	100	100	95
(59) (,,)	100	100	100	100

EXAMPLE 3

A 6 ml portion each of the Adsorbents A_1, A_3, A_5, A_6, A_{10}, A_{14}, (28), (31), (32), (34), (36), (40), (42), (45), (48), (52), (54), (56) and (59) of Example 1 was packed into a 1.6 cm$^\phi$ glass column, respectively, and a gas (N—84.8 vol.%, O_2—14.5 vol.%, H_2O—0.7 vol.%) of 25°C containing 9 mg/m³ of mercury vapor was passed through each column at a linear flow rate of 40 cm/sec to conduct the breakthrough adsorption tests for mercury vapor. The results are as shown in Table 3.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1270

TABLE 3

Adsorbent No.	Percent removal of mercury vapor at the elapsed time shown below (%)			
	50 hrs.	100 hrs.	150 hrs.	200 hrs.
A_1 (Control)	68	39	18	8
A_3 (,,)	73	40	24	12
A_5 (,,)	63	39	18	10
A_9 (,,)	63	51	21	15
A_{10} (,,)	32	18	4	0
A_{14} (,,)	60	35	8	3
(28) (This invention)	100	100	100	100
(31) (,,)	100	100	100	100
(32) (,,)	100	100	100	100
(34) (,,)	100	100	100	100
(36) (,,)	100	100	100	100
(40) (,,)	100	100	100	88
(42) (,,)	100	100	100	100
(45) (,,)	100	100	100	100
(48) (,,)	100	100	100	100
(52) (,,)	100	100	100	100
(53) (,,)	100	100	100	100
(56) (,,)	100	100	100	100
(59) (,,)	100	100	100	100

EXAMPLE 4

A 6 ml portion each of the Adsorbents A_3, A_9, A_{12}, (2) through (4) and (12) through (14) of Example 1 was packed into a 1.6 cm^ϕ glass column, and methane gas of 70°C containing 9 mg/m^3 of mercury vapor was passed through each column at a linear flow rate of 40 cm/sec to conduct the breakthrough adsorption tests for mercury vapor at 70°C. The results are as shown in Table 4.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1271

TABLE 4

Adsorbent No.	Percent removal of mercury vapor at the elapsed time shown below (%)						
	5 hrs.	10 hrs.	20 hrs.	50 hrs.	100 hrs.	150 hrs.	200 hrs.
A_3 (Control)	58	59	63	63	35	30	23
A_6 (,,)	20	38	40	40	39	37	37
A_{12} (,,)	55	58	65	68	68	70	70
(2) (This invention)	95	95	96	96	97	96	96
(3) (,,)	96	96	98	98	98	98	99
(4) (,,)	95	96	96	96	96	97	97
(12) (,,)	97	98	98	99	99	100	100
(13) (,,)	98	99	100	100	100	100	100
(14) (,,)	95	97	98	98	98	98	98

EXAMPLE 5

Activated carbon a_0 of 16 to 24 mesh having the BET specific surface area of 1050 m^2/g was sprayed with a solution containing respectively given amount of sulfur (first component), a sulfate or nitrate (second component) and bromide or iodide (third component) (in the case of sulfur, a suspension was used), and subsequently dried at 120°C (Adsorbents (65) through (80).

Six ml each of the Adsorbents a_0 and (65) through (80) was packed into a 1.6 cm^3 glass column, respectively, and nitrogen gas of 25°C containing 9 mg/m^3 of mercury vapor was passed through each column at a linear flow rate of 40 cm/sec to conduct the breakthrough adsorption tests for mercury vapor. The results are shown in Table 5.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1272

TABLE 5

Adsorbent No.	The first component or additive; and its amount supported (mg/g)	The second component; and its amount supported (mg/g)	The third component; and its amount supported (mg/g)	Percent removal of mercury vapor at the elapsed time shown below (%)			
				5 hrs.	10 hrs.	20 hrs	50 hrs.
a_0 (Control)	0	0	0	0	0	0	0
(65) (This invention)	S — 150	0	KI — 100	91	70	40	16
(66) (")	S — 150	$FeSO_4$ — 100	0	89	65	40	11
(67) (")	S — 150	$Zn(NO_3)_2$ — 100	0	68	43	21	7
(68) (")	S — 150	0	NH_4I — 100	90	81	54	15
(69) (")	S — 75	$FeSO_4$ — 50	KBr — 75	100	100	100	100
(70) (")	S — 75	$FeSO_4$ — 50	NaI — 75	100	100	100	100
(71) (")	S — 75	$FeSO_4$ — 50	KI — 75	100	100	100	100
(72) (")	S — 75	$CuSO_4$ — 50	KI — 75	100	100	100	100
(73) (")	S — 75	$Zn(NO_3)_2$ — 50	KI — 75	100	100	100	100
(74) (")	S — 50	$VOSO_4$ — 50	NH_4I — 75	100	100	100	100
(75) (")	S — 50	$Fe(NO_3)_3$ — 50	KIO_3 — 75	100	100	100	100
(76) (")	S — 50	$(NH_4)_2SO_4$ — 50	NH_4Br — 75	100	100	100	100
(77) (")	S — 400	$FeSO_4$ — 50	KI — 50	100	100	100	100
(78) (")	S — 100	$FeSO_4$ — 50	KI — 50	100	100	100	100
(79) (")	S — 50	$FeSO_4$ — 50	KI — 50	100	100	100	100
(80) (")	S — 10	$FeSO_4$ — 50	KI — 50	100	100	100	99

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1273

EXAMPLE 6

From activated carbon A of 16 to 24 mesh having the BET surface area of 1100 m^2/g, there was prepared the activated carbon having as supported thereon 100 mg/g of sulfur by the following procedure:

(1) Activated carbon having as supported thereon sulfur B_0 through B_3:

10.0 g of finely powdered sulfur of not more than 50 mesh was uniformly suspended in 90 ml of water, and the suspension was sprayed evenly onto 100 g of activated carbon A.

Part of the activated carbon thus treated was sampled and heated in air for 1 hour at different temperatures of 90°C, 120°C, 150°C and 200°C, respectively.

(2) Activated carbon having as supported thereon sulfur C_0 through C_2:

90 ml of water was sprayed evenly on 100 g of activated carbon A, and 10.0 g of finely powdered sulfur was sprayed evenly over the wet activated carbon with stirring to coat the particle-surface of the activated carbon with sulfur.

Part of the activated carbon thus treated was sampled and heated in nitrogen gas for 1/2 hour at different temperature of 120°C and 250°C, respectively.

(3) Activated carbon having as supported thereon sulfur D:

90 ml of water was sprayed evenly on 100 g of activated carbon A, and 10.0 g of finely powdered sulfur was sprayed evenly over the wet activated carbon with stirring to coat the particle-surface of the activated carbon with sulfur.

Part of the activated carbon thus treated was sampled and heated in heavy-oil combustion waste gas at 150°C for 1 hour.

(4) Activated carbon having as supported thereon sulfur E_0:

10.0 g of finely powdered sulfur of not more than 50 mesh was dissolved in 120 ml of carbon disulfide, and the solution was sprayed evenly on 100 g of activated carbon A.

Part of the activated carbon thus treated was sampled and heated in nitrogen gas at a temperature of 80°C for 1/2 hour.

(5) Activated carbon having as supported thereon sulfur F_0:

15 g of activated carbon A was packed into a 2.0 cm^ϕ quartz glass tube, which was then heated at 140°C. Air of 140°C containing 1.0 vol.% of H_2S was passed through the packed layer at a linear flow rate of 15 cm/sec (at 25°C) for 15 hours to have 1.5 g of sulfur supported on the whole activated carbon.

The amount of the sulfur supported was found to decrease in the order of the gas-inlet side, middle and gas-outlet side in the packed layer of activated carbon, with the found amounts as sulfur of 14 g/100 g of activated carbon, 10 g/100 g of activated carbon and 6 g/100 g of activated carbon respectively. The middle layer is referred to as "F_3".

6 ml each of the activated carbon samples A, B_0 through B_3, C_0 through C_2, D, E_0 and F_3 as obtained by the above procedures were packed into a 1.6 cm^ϕ glass column, respectively, and air of 25°C containing 2.0 mg/m^3 of mercury vapor was passed through each column at a linear flow rate of 20 cm/sec to conduct the breakthrough adsorption tests for mercury vapor. The results are as shown in Table 6.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1274

TABLE 6

Sulfur-supporting method	Sample No.	Heating temp. °C	Observed conditions of sulfur supported	Removal of mercury vapor at the elapsed time shown below (%)			
				2 hr.	5 hr.	10 hr.	20 hr.
Sulfur is suspended in water, and the suspension is sprayed on activated carbon, which is heated.	B_0 (Control)	90	Sulfur particles are adhered to external surface	10	4	0	0
	B_1 (This invention)	120	Sulfur is settled and adhered evenly inside pores.	100	70	50	30
	B_2 (")	150	"	100	80	63	43
	B_3 (")	200	"	100	100	65	45
Activated carbon is wetted on the surface with water, then coated with powdered sulfur and heated.	C_0 (Control)	80	Sulfur particles are adhered to external surface.	13	5	0	0
	C_1 (This invention)	120	Sulfur is settled and adhered evenly inside pores.	100	65	43	31
	C_2 (")	250	"	100	78	61	42
	D (This invention)	150	"	100	83	75	60
Sulfur is dissolved in carbon disulfide, and the solution is sprayed on activated carbon, which is heated.	E_0 (Control)	80	Sulfur is settled and adhered almost evenly inside pores.	70	51	32	21
A gas containing H_2S and O_2 is contacted with activated carbon.	F_0 (Control)	140	The same as above, but the amount of sulfur supported varies among particles of activated carbon.	95	65	48	29
Not treated	A (Control)	-	-	5	0	0	0

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1275

EXAMPLE 7

From activated carbon G of 10 to 24 mesh having the BET surface area of 950 m^2/g, there was prepared the activated carbon having as supported thereon a mixture of sulfur and other components.

(1) Activated carbon H having as supported thereon S—KI

45 ml of an aqueous solution of 1.0 g of KI was evenly sprayed on 100 g of activated carbon G with stirring to allow KI to adhere to the activated carbon. 5 g of sulfur of not more than 20 mesh was poured onto the activated carbon, and stirring was continued for about 10 minutes to coat the surface of the activated carbon with sulfur. The activated carbon as obtained by the above procedure was heated in air at 130°C for 2 hours.

(2) Activated carbon I having as supported thereon S—KI-$FeSO_4$

45 ml of an aqueous solution containing 1.0 g of KI and 2.0 g of $FeSO_4$ was evenly sprayed on 100 g of activated carbon G with stirring to allow KI and $FeSO_4$ to adhere to the activated carbon. 3 g of sulfur of not more than 20 mesh was poured onto the activated carbon, and stirring was continued for about 10 minutes to coat the surface of the activated carbon with sulfur. The activated carbon as obtained by the above procedure was heated in air at 150°C for 2 hours.

(3) Activated carbon J having as supported thereon S—KBr-$Fe(NO_3)_3$:

48 ml of aqueous ethanol (5 ml of ethanol with the remaining 43 ml of water. Sulfur contained in the state of suspension) containing 1.0 g of KBr, 2.0 g of $Fe(NO_3)_3$ and 3.0 g of sulfur of not more than 100 mesh was evenly sprayed on 100 g of activated carbon G with stirring, and then heated in an atmosphere of nitrogen gas at 115°C for 1 hour, whereby each of the activated carbon samples was found to have sulfur settled and adhered almost uniformly inside pores of the activated carbon.

25 ml each of the activated carbon samples H, I and J as obtained by the above procedures was packed into a 4 cm^ϕ glass tube, and nitrogen gas of 25°C containing 5.0 mg/m^3 of mercury vapor was passed through each tube at a linear flow rate of 60 cm/sec to conduct the breakthrough adsorption tests for mercury vapor. The results are as shown in Table 7.

TABLE 7

Sample No.	Component supported	Percent removal of mercury vapor at the elapsed time shown below			
		1 hr.	5 hrs.	10 hrs.	20 hrs.
H	S—KI	100	95	71	35
I	S—KI—$FeSO_4$	100	100	93	65
J	S—KBr—$Fe(NO_3)_3$	100	100	90	52

CLAIMS

1. A process for the removal of mercury vapor from a gas containing the same, which comprises contacting the gas with an adsorbent comprising an activated carbon having as supported thereon (1) one or more components included in one of the three groups shown below and (2) one or more components included in the remaining two groups shown below.

Group	Component
I	sulfur
II	sulfate and nitrate of Al, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn or NH_4
III	oxide of iodine, oxyacid corresponding to the oxide of iodine, salt of said oxyacid, and bromide and iodide of K, Na or NH_4

2. A process as claimed in Claim 1, wherein the one or more components included in one of the

three groups are sulfur included in Group I, and the one or more components included in the remaining two groups are one or more components included in Group II.

3. A process as claimed in Claim 1, wherein the one or more components included in one of the three groups are sulfur included in Group I, and the one or more components included in the remaining two groups are one or more components included in Group III.

4. A process as claimed in Claim 1, wherein the one or more components included in the other two groups are one or more components included in one of the remaining two components and one or more components included in the other of the remaining two components.

5. A process as claimed in Claim 1, wherein each of the components is supported on the activated carbon so that the amount of sulfur, when used, is in the range of from 10 to 800 mg per g of activated carbon, the total amounts of the components included in Group II, when used, is in the range of from 5 to 500 mg per g of activated carbon, and the total amounts of the components included in Group III, when used, is in the range of from 1 to 500 mg per g of activated carbon.

6. A process as claimed in Claim 1, wherein the activated carbon is one having as supported thereon sulfur and potassium iodide.

7. A process as claimed in Claim 1, wherein the activated carbon is one having as supported thereon sulfur and ferrous sulfate.

8. A process as claimed in Claim 1, wherein the activated carbon is one having as supported thereon sulfur, potassium iodide and ferrous sulfate.

9. An adsorbent for the removal of mercury vapor, which comprises an activated carbon having as supported thereon (1) one or more components included in one of the three groups shown below and (2) one or more components included in the remaining two groups shown below.

Sample	Component
I	sulfur
II	sulfate and nitrate of Al, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn or NH_4
III	oxide of iodine, oxyacid corresponding to the oxide of iodine, salt of said oxyacid , and bromide and iodide of K, Na. or NH_4

10. An adsorbent as claimed in Claim 9, wherein the one or more components included in one of the three groups are sulfur included in Group I, and the one or more components included in the remaining two groups are one or more components included in Group II.

11. An adsorbent as claimed in Claim 9, wherein the one or more components included in one of the three groups are sulfur included in Group I, and the one or more components included in the remaining two groups are one or more components included in Group III.

12. An adsorbent as claimed in Claim 9, wherein the one or more components included in the other two groups are one or more components included in one of the remaining two components and one or more components included in the other of the remaining two components.

13. An adsorbent as claimed in Claim 9, wherein each of the components is supported on the activated carbon so that the amount of sulfur, when used, is in the range of from 10 to 800 mg per g of activated carbon, the total amounts of the components included in Group II, when used, is in the range of from 5 to 500 mg per g of activated carbon, and the total amounts of the components included in Group III, when used, is in the range of from 1 to 500 mg per g of activated carbon.

14. An adsorbent as claimed in Claim 9, wherein the activated carbon is one having as supported thereon sulfur and potassium iodide.

15. An adsorbent as claimed in Claim 9, wherein the activated carbon is one having as supported thereon sulfur and ferrous sulfate.

16. An adsorbent as claimed in Claim 9, wherein the activated carbon is one having as supported thereon sulfur, potassium iodide and ferrous sulfate.

17. A process for producing an activated carbon having sulfur as supported thereon, which comprises mixing activated carbon with finely powdered sulfur and heating the resultant mixture at 110 to 350°C for not less than 30 minutes.

18. A process as claimed in Claim 17, wherein the resultant mixture is heated at 110 to 300°C.

19. A process as claimed in Claim 1, substantially as hereinbefore described with reference to any of the Examples.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1277

20. An adsorbent as claimed in Claim 9, substantially as hereinbefore described with reference to any of the Examples.

21. A process as claimed in Claim 17, substantially as hereinbefore described with reference to any of the Examples.

Printed for Her Majesty's Stationery Office by the Courier Press, Leamington Spa, 1984. Published by the Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from which copies may be obtained.

(19) JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09256812 A

(43) Date of publication of application: 30.09.97

(51) Int. Cl F01K 23/10
B01D 35/06
B03C 1/00
F02C 7/22
F02M 37/22
F22B 1/18

(21) Application number: 08064859

(22) Date of filing: 21.03.96

(71) Applicant: TOSHIBA CORP

(72) Inventor: KODAIRA MASANORI
SATO YOSHIHISA
TAMAGAWA TORU
MATSUTANI KINYA
KIMURA SHINICHI
HANAWA SHINICHI

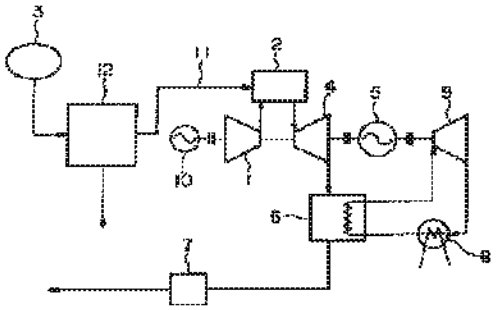
(54) COMBINED CYCLE GENERATING PLANT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To use a low quality heavy fuel oil and the like without any reduction in plant operation efficiency by arranging a magnetic separating device, which removes a metal component or a sulfur component contained in fuel obtained from petroleum, in a fuel supply pipe path to a combustor or in a combustion gas supply pipe path to a gas turbine.

SOLUTION: Air compressed by means of a compressor 1 is fed to a combustor 2 so as to be burnt with petroleum fuel supplied from a fuel source 3 to the combustor 2, and burnt gas generated here is fed to a gas turbine 4 so as to actuate the gas turbine 4, and then, power generation is carried out by means of a generator 5. Exhaust gas discharged from the gas turbine 4 is fed to an exhaust heat collecting boiler 6 so as to generate steam, by which the steam turbine 9 is operated. In this kind of fuel direct burning type combined cycle generating plant, a magnetic separating device 12 is arranged in the middle of a fuel supply pipe path 11 through which petroleum fuel is fed from the fuel source 3 to the combustor 2. By means of the magnetic separating device, metals in the fuel are eliminated and purged, so that reliability of the operation can be improved.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1279

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平9－256812

(43)公開日　平成９年(1997)９月30日

(51)Int.Cl.⁶	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｆ０１Ｋ　23/10			Ｆ０１Ｋ　23/10	Ａ	
Ｂ０１Ｄ　35/06			Ｂ０１Ｄ　35/06	Ａ	
Ｂ０３Ｃ　1/00			Ｂ０３Ｃ　1/00	Ａ	
Ｆ０２Ｃ　7/22			Ｆ０２Ｃ　7/22	Ｄ	
Ｆ０２Ｍ　37/22			Ｆ０２Ｍ　37/22	Ｋ	

審査請求　未請求　請求項の数４　ＯＬ　（全６頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8－64859

(22)出願日　平成８年(1996)３月21日

(71)出願人　000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者　小　平　政　宣
東京都港区芝浦一丁目１番１号　株式会社東芝本社事務所内

(72)発明者　佐　藤　義　久
東京都港区芝浦一丁目１番１号　株式会社東芝本社事務所内

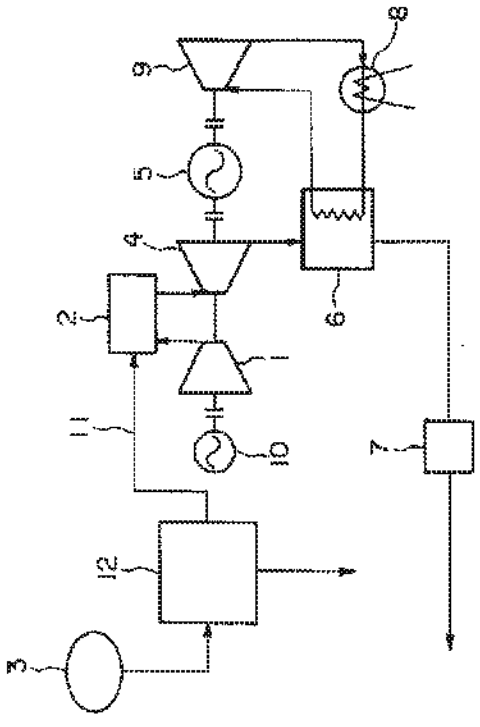
(72)発明者　玉　川　徹
神奈川県横浜市鶴見区末広町２丁目４番地　株式会社東芝京浜事業所内

(74)代理人　弁理士　佐藤　一雄　（外３名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　コンパインドサイクル発電プラント

(57)【要約】
【課題】　低質な重油等の石油燃料の使用をも十分可能としたコンパインドサイクル発電プラントを得ること。
【解決手段】　石油を原料とする燃料を使用するコンパインドサイクル発電プラントにおいて、燃焼器２への燃料供給管路１１またはガスタービンへの燃焼ガス供給管路１６に、石油を原料とする燃料中に含まれる金属分や硫黄分を除去する磁気分離装置１２を設けた。



【特許請求の範囲】
【請求項１】石油を原料とする燃料を使用するコンバインドサイクル発電プラントにおいて、燃焼器への燃料供給管路またはガスタービンへの燃焼ガス供給管路に、石油を原料とする燃料中に含まれる金属分や硫黄分を除去する磁気分離装置を設けたことを特徴とする、コンバインドサイクル発電プラント。
【請求項２】互いに除去可能な金属や金属錯体の種類を異にする複数の磁気分離装置が複数段にわたって設けられていることを特徴とする、請求項１記載のコンバインドサイクル発電プラント。
【請求項３】磁気分離装置の上流側に、燃料中の金属類を強磁性体化および大粒径化する反応処理槽が配設されていることを特徴とする、請求項１記載のコンバインドサイクル発電プラント。
【請求項４】磁気分離装置とともに遠心分離装置が併設されていることを特徴とする、請求項１記載のコンバインドサイクル発電プラント。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、石油、重油等の石油を原料とする燃料（以下石油燃料という）を直焚きするようにしたコンバインドサイクル発電プラントに関する。
【０００２】
【従来の技術】図６は従来のコンバインドサイクル発電プラントの概略系統を示す図であり、圧縮機１で圧縮された空気は燃焼器２に送給され、燃料源３から上記燃焼器２に直接供給された石油燃料とともに燃焼される。そして、上記燃焼器２で発生した高温高圧の燃焼ガスがガスタービン４に送られ、ガスタービン４を作動させ同軸上に連結された発電機５が回転駆動され発電が行われる。
【０００３】上記ガスタービン４から排出された排ガスは排熱回収ボイラ６を通り電気集塵器７で除塵された後大気中に排出される。一方、上記排熱回収ボイラ６には復水ポンプ８によって給水が供給されており、そこで前記ガスタービン４からの排ガスと熱交換して蒸気が発生され、その蒸気が蒸気タービン９に供給される。蒸気タービン９に供給された蒸気はそこで仕事を行い、蒸気タービン９を駆動するとともに、仕事を行った蒸気は復水器８に導入され復水が行われる。なお、図中符号１０は起動機である。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】ところが、このような燃料直焚き式のコンバインドサイクル発電プラントにおいては、燃焼ガスが直接ガスタービン４に送り込まれるため、燃料中に含まれる金属類（バナジウム、ナトリウム等）が燃焼されてできる酸化物や塩が、同様に燃料中に含まれる硫黄分と反応してガスタービン４のブレードを腐食させたり、ブレードへの付着により発電効率を著しく低下させる等の問題がある。
【０００５】従来は燃料に酸化マグネシウム等の腐食防止剤を添加し腐食防止を施していたが、この防止剤もブレードに付着し、さらに発電効率を低下させる原因となる。そしてこれらの付着物はさらにガスタービン４のみならず排熱回収ボイラ６のフインチューブへも付着し、その性能を大幅に劣化させる。したがって、このような発電効率の低下や信頼性の低下を防ぐため、数十時間から数百時間毎にコンバインドサイクル発電プラントを停止させ、ガスタービン４や排熱回収ボイラ６を洗浄する必要があり、このためにプラントの運転効率が低下するという不都合がある。
【０００６】すなわち、石油やその精製過程で残される残さ重油や油中に存在する金属類は、ナフテン環や芳香族環と複雑に重合し合い、化学的に安定で強固な形態をなしている。このため、これらの金属類を化学的に分離除去することはできず、特に低質の重油や残さ油は燃料直焚きのコンバインドサイクル発電プラントの燃料として不適当とされ、あまり使用されていなかった。
【０００７】一方、近年の石油や天然ガス資源の枯渇問題等により、燃料の種類の多様化が進められようとしており、低質な重油や残さ油の燃料化が望まれている。
【０００８】本発明はこのような点に鑑み、プラントの運転効率の低下をもたらすことなく、低質な重油等の石油燃料の使用をも十分可能としたコンバインドサイクル発電プラントを得ることを目的とする。
【０００９】
【課題を解決するための手段】第１の発明は、石油を原料とする燃料を使用するコンバインドサイクル発電プラントにおいて、燃焼器への燃料供給管路またはガスタービンへの燃焼ガス供給管路に、石油燃料中に含まれる金属分や硫黄分を除去する磁気分離装置を設けたことを特徴とする。
【００１０】第２の発明は、互いに除去可能な金属や金属錯体の種類を異にする複数の磁気分離装置が複数段にわたって設けられていることを特徴とする。
【００１１】また、第３の発明は、磁気分離装置の上流側に、燃料中の金属類を強磁性体化および大粒径化する反応処理槽が設けられていることを特徴とする。
【００１２】第４の発明は、磁気分離装置とともに遠心分離装置が併設されていることを特徴とする。
【００１３】
【発明の実施の形態】以下、図１乃至図５を参照して本発明の実施の形態について説明する。なお、図中図６と同一部分には同一符号を付しその詳細な説明は省略する。
【００１４】図１は本発明のコンバインドサイクル発電プラントの一実施の形態の概略系統を示す図であって、燃料源３から石油燃料を燃焼器２に供給する燃料供給管

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1281

路１１にはその途中に磁気分離装置１２が設けられている。

【００１５】しかして、石油燃料は燃焼器２へ供給される前に、上記磁気分離装置１２で金属類が除去され清浄化される。そして分離された金属類は排液とともに排出される。したがって、ガスタービン４に供給される燃焼ガスの中にはガスタービン４のブレードの腐食や付着による効率低下を引き起こす金属の酸化物や塩がなくなり、ガスタービン４や排熱回収ボイラ６の信頼性や運用効率を向上させることができる。

$$Fm = V \times \mu o \times M \times \nabla H$$

【００１８】

【数１】

$$M = \frac{9(xp - xf)}{(3 + xp)(3 + xf)} \times H \qquad \cdots (2)$$

ここで、各パラメータは以下の通りである。

Ｆｍ：分散質に働く磁気力

Ｖ　：分散質の体積

μｏ：真空の透磁率

Ｍ　：分散質と分散媒の相対磁比

Ｈ　：外部磁界

▽Ｈ：外部磁界の傾き

ｘｐ：分散質の体積磁化率

ｘｆ：分散媒の体積磁化率

このようにして分離した分散質に働く磁気力Ｆｍを利用して、分散媒からの分離を行うことができる。磁気分離では、磁気力Ｆｍを大きくしてより分離性能を上げるため、超電導率電磁石を用いて外部磁界Ｈを大きくすることにより、分散質が強磁性体のみならず常磁性体や反磁性体であっても分離が可能である。

【００１９】上記磁気分離装置としては、例えば線径数１０～１００μｍ程度のステンレス強磁性細線に外部磁界を垂直に印加する方法等がある。

【００２０】ところで、上記外部磁界の傾き▽Ｈを大きくするためには、磁性体の細いフィラメント状のメッシュを分散媒中に入れたり、酸化鉄などの強磁性体を添加して分散質と結合させ、分散質を強磁性体化させるなどの手法があり、従来法である化学的分離法や遠心分離法では除去不可能な燃料中の金属類を除去することができる。

【００２１】図２は、本発明の他の実施の形態を示す図であり、燃料供給管路１１には多段の磁気分離装置１２ａ，１２ｂ，１２ｃが設けられている。

【００２２】磁気分離装置によって分離可能な金属類は、（１），（２）式からも明らかなように、印加する外部磁界強度Ｈ、メッシュ状フィラメントを使って作る磁界の傾斜度▽Ｈによって変化する。そのため、図２に示すように磁気分離システムを多段化し、印加する磁界Ｈ、および磁界傾斜▽Ｈを各段の磁気分離装置１２ａ，１２ｂ，１２ｃ毎に変化させることにより、効率よく金属類の除去ができるばかりでなく、除去可能な金属や金属錯体の種類が限定されることから、各磁気分離装置からの排液中に含まれる金属が限定され、特定金属の回収を容易に行うことができる。

【００１６】上記磁気分離装置１２は、溶媒（以下分散媒）中に分散する微粒子（以下分散質）を磁気力によって選別或はろ過する技術であり、従来化学的性質が似ている物質同士や化学的に安定で強固な結合をしている物質の分解や分離が化学的には難しいもの、また溶液中に錯体をなして溶け込み、遠心分離では分離が不可能であった金属や金属化合物・金属錯体を、磁気的な性質の違いを利用して分離するものである。

【００１７】上記分散媒に分散する分散質を選別する磁気力は下記の（１），（２）式で表わされる。

$$\cdots (1)$$

【００２３】図３は本発明のさらに他の実施の形態を示す図であり、磁気分離装置１２の上流側に燃料中の金属類を強磁性体化および大粒径化させることにより分離性能を向上させる反応処理槽１３が設けられている。上記反応処理槽１３には添加剤源１４から添加剤が供給されるようにしてあり、その反応処理槽１３内で燃料に対して添加剤が混入されさらに反応が行われる。これにより、燃料中の金属類が強磁性化および大粒径化され、分散媒からの分離性能・速度が向上される。

【００２４】図４は本発明のさらに他の実施の形態を示す図であり、磁気分離装置１２の上流側に遠心分離機１５が設けられている。しかして、上記遠心分離機１５においては磁気分離で原理的に分離機能がない油水分離や汚泥除去等が行われる。このように分離機能の違うものをハイブリッド化して使用することで、より広範囲に不要分の燃料中よりの除去が可能となる。さらに装置を多段化・ハイブリッド化して分離機能を分けることにより、排出される排液中には特定の金属類のみが含まれ、バナジウム等のレアーメタルなど付加価値の高い金属類については、その回収を効率よく行うことができる。

【００２５】なお、上記各実施の形態においては、燃料供給管路１１に磁気分離装置１２を設けたものを示したが、図５に示すように、磁気分離のもつ分離機能を燃焼ガスに対して適用するため、ガスタービン４に燃焼ガスを供給する燃焼ガス供給管路１６に磁気分離装置１２を設けてもよい。

【００２６】すなわち、磁気分離装置はその分離原理により、分離機能は被分離対象物が必ずしも液体である必要がないことから、これを燃焼ガスに適用したものである。しかして、液体状態では分離が難しい金属錯体なども磁気分離装置を用いることにより、燃焼後の酸化物として燃焼ガスから除去することができる。

【００２７】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は燃料供給

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1282

管路または燃焼ガス供給管路に磁気分離装置を設けたので、低質の石油燃料直焚きのコンバインドサイクル発電プラントの問題点であったガスタービンへの金属酸化物や塩の付着による効率低下やブレードの腐食および排熱回収ボイラの性能劣化を防ぐことができる。したがって、従来補助運転的に使用されていた石油や重油等の直炊きコンバインドサイクル発電プラントが運転効率や信頼性の向上により液化天然ガスを使用するものと同様に主機としての役割を担うことができる。さらに、LNGに比べ低価格である重油等を燃料とすることができ発電コストを大幅に下げることもできる等の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコンバインドサイクル発電プラントの概略系統図。

【図2】本発明のコンバインドサイクル発電プラントの他の実施の形態を示す図。

【図3】本発明のコンバインドサイクル発電プラントのさらに他の実施の形態を示す図。

【図4】本発明の他の実施の形態を示す図。

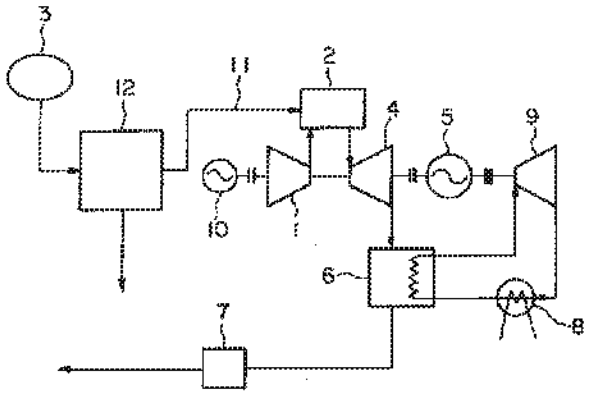
【図5】本発明のさらに他の実施の形態を示す図。

【図6】従来のコンバインドサイクル発電プラントの概略系統図。

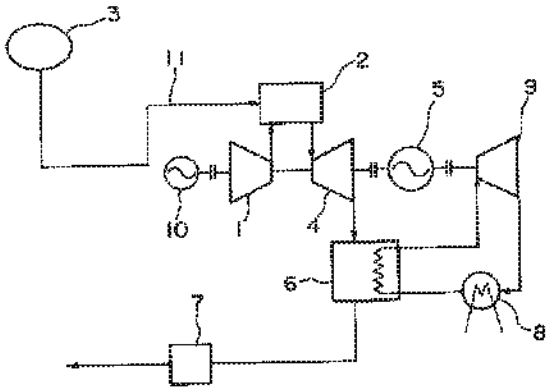
【符号の説明】

1　圧縮機
2　燃焼器
4　ガスタービン
5　発電機
6　排熱回収ボイラ
9　蒸気タービン
11　燃料供給管路
12　磁気分離装置
13　反応処理槽
15　遠心分離機

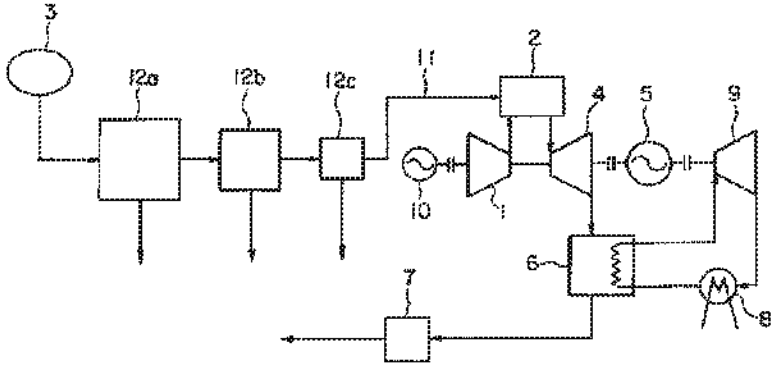
【図1】



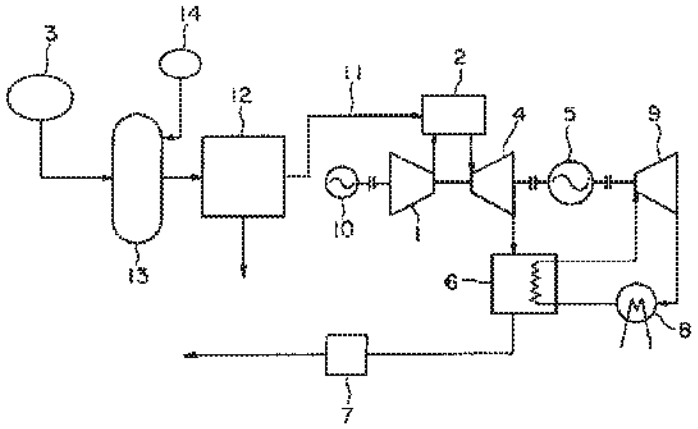
【図6】



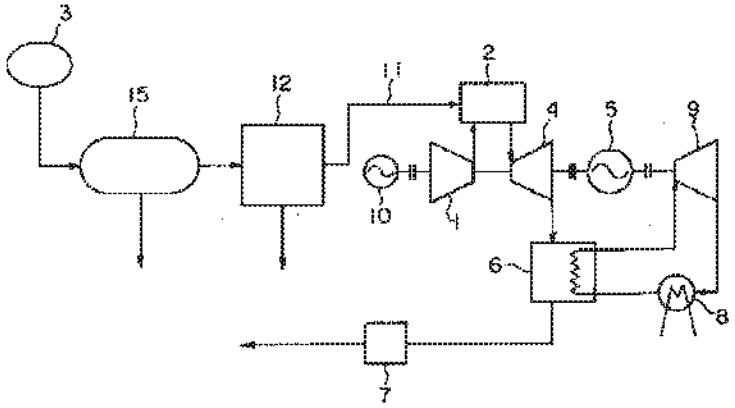
【図2】



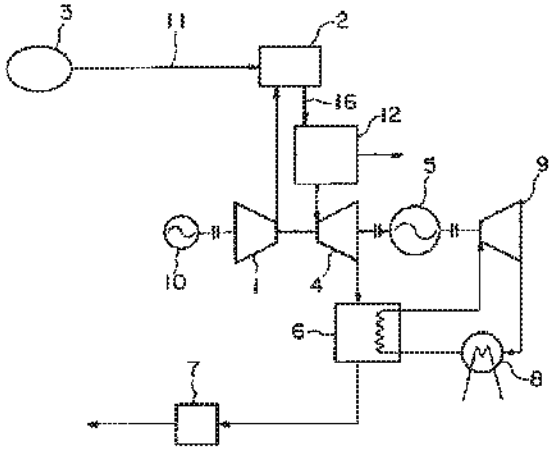
【図3】


3
14
12
11
2
4
5
9
10
1
13
6
8
7

【図4】


3
15
12
11
2
4
5
9
10
1
6
8
7

【図5】


3
11
2
16
12
5
9
10
1
4
6
8
7

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
F22B 1/18			F22B 1/18	

(72)発明者　松谷 欧也
東京都港区芝浦一丁目1番1号　株式会社東芝本社事務所内

(72)発明者　本村 信一
神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地　株式会社東芝京浜事業所内

(72)発明者　塙 伸一
神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地　株式会社東芝京浜事業所内

Bibliographic Information

Removal of mercury from a gas. Yokota, Noriyuki; Tokuda, Shingo; Ito, Yoshiro; Takatomi, Hiroshi. (Osaka Soda Co., Ltd.). Jpn. Tokkyo Koho (1974), 3 pp. CODEN: JAXXAD JP 49043197 19741119 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 70-124108 19701229. CAN 82:144527 AN 1975:144527 CAPLUS (Copyright 2005 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
JP 49043197	B4	19741119	JP 1970-124108	19701229

Priority Application		
JP 1970-124108	A	19701229

Abstract

Hg can be removed from a gas by treating with an absorbent comprising a metal (Li, Na, K, Ca, Mg, Zn, Al, Fe, Ni, Co) iodide or a compd. of the general formula R4NI (where R = H or a C1-4 alkyl) and an inorg. reducing agent on a carrier such as zeolite or silica gel. The reducing agent may be a hydrazonium salt, phosphorous acid salt, thiosulfuric acid, sulfurous acid salt, or stannous compds. Hg is present in H in alkali salt electrolysis. In an example, when a gas contg. Hg 1000-40,000 ±g/m3 is passed over a packed layer of the absorbent at a space velocity of 200-4000 hr-1, the amt. of Hg in the exit gas is reduced to <10 μg/m3.

⑤Int.Cl.　⑤日本分類
B 01 d 53/02　13(8) F 2
B 01 d 53/04　13(7) B 62
B 01 d 53/34　13(7) A 11

⑨日本国特許庁

特許公報

⑩特許出願公告
昭49—43197
⑪公告　昭和49年(1974)11月19日
発明の数　1
(全3頁)

1

⑭ガス中の水銀除去方法

⑫特願　昭45—124108
⑬出願　昭45(1970)12月29日
⑭発明者　横田敏之
芦屋市平田町3の3
同　徳田晋悟
西宮市北口町19の9
同　伊藤義郎
尼崎市元浜町2の81
同　高峯広志
大阪市西淀川区大和田東3の16
⑪出願人　大阪曹達株式会社
大阪市西区江戸堀1の55
⑫代理人　弁理士　門多進
(公害防止関連技術)

発明の詳細な説明

本発明はガス中に含まれる微量の水銀を除去する方法に関する。

例えば水銀法アルカリ塩電解で得られる水素ガス中には水銀を含み、これは微量でも有機化合物の接触還元等に水素を使用する際、触媒毒となるため、あらかじめ実質的に除去しておくことが要求される。このような場合、水銀の除去方法としては水素を液体アンモニアの真空蒸発により−40℃に冷却してある塩酸の循環冷却器に送り冷却し、水銀を微粒子に凝縮して除く深冷凝縮法、或いは水銀蒸気を含むガスを3～5kg/cm²の圧力の下に−30℃以下に冷却して除去する方法があるが、いずれも蒸発冷却のため膨大な冷凍設備を必要とする。

さらにモレキュラーシーブ又は活性炭により選択的に吸着させる方法、あるいは水銀を含むガスを活性炭または酸化アルミニウム上で臭化水銀と臭素の混合物と接触せしめる方法があるが、前者は比較的能率の悪い欠点があり又後者は微量な水

2

銀分が完全には吸着されない欠点がある。

又化学的方法として塩素水と水銀含有水素ガスを接触させて、水銀塩化物として除去する方法が知られているが操作時の調節が難かしく余分の塩素によりガスを再汚染する欠点がある。

又オゾン処理による除去方法も考案されているが処理器の設備分絵、又は機械的ろ過に難点がある。さらにヨウ素を活性炭に吸着せしめた担体で除去方法があるが、ヨウ素が昇華する為に連続使用の点に難点があつた。

本発明者らは以上の問題点を解決するために検討をかさねた結果、水銀との反応性に富んだ遊離ヨウ素を含有しないヨウ素化合物および還元剤を利用してきわめて効果的にガス中の水銀を除去することに成功したものである。すなわち本発明はガス中の水銀を除去するに当り遊離ヨウ素を含有しないリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄、ニッケル、コバルトより選ばれた金属ヨウ化物、あるいは一般式R_4NI(但しRはHまたはC_1～C_4のアルキル基)で示される化合物を活性炭担体、ゼオライト、シリカゲルのいづれかに吸着させた吸着剤担体に無機還元剤を1種または2種以上共存せしめて水銀を含むガスを接触させることを特徴とするガス中の水銀除去方法である。

このようなヨウ素化合物としてはヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化亜鉛、ヨウ化アルミニウム、ヨウ化鉄、ヨウ化ニッケル、ヨウ化コバルト、ヨウ化テトラエチルアンモニウムなどが挙げられる。また共存させる無機還元剤としてはヒドラジニウム塩、ヒドロキシルアンモニウム塩、亜リン酸及びその塩、チオ硫酸、次亜燐酸、亜硫酸及びその塩、鉄1価化合物などが挙げられる。

また本発明に用いられる吸着剤担体の粒度は約6～100メッシュが適当である。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1287

3

本発明方法を実施するためには あらかじめ該ヨウ素化合物を水に溶解させて、吸着剤担体の充填層に滴下させることにより充分担体表面にヨウ素化合物を吸着せしめるか、あるいは該ヨウ素化合物を溶解させたアルコール溶液に吸着剤担体に加えて充分接触後、アルコールを蒸散せしめて担体表面にヨウ素化合物を吸着せしめる。さらに無機還元剤を共存させるために、その水溶液を同様にして担体表面に吸着させた後水銀を含むガスを通すればよい。本発明方法は水素以外のガス、たとえば空気、窒素、燃焼ガスなどにも適用しうるものである。またガスの種類によつて耐用性が劣化を来したり、あるいはガス中の水銀の形態は通常水銀蒸気であるがガスの種類によつてそのごく一部が塩化水銀のごとき水銀化合物になつていることもあり、本発明法のごとく還元剤を共存せしめることにより効果的に水銀を除去しうるものである。

なおヨウ素化合物の吸着量はヨウ素分として吸着剤担体の重量の2～25重量%程度、無機還元剤の吸着量は担体重量の0.1～5重量%程度が適当である。

このようにして水銀含量約1000～40000 μg/m³（μgは㎎の1000分の1）のガスを空間速度200～4000 l/Hrで充填層に流通せしめると、排ガス中の水銀は10 μg/m³以下に減少する。

ガス中におけるヨウ素化合物と水銀との反応機構は明らかではないが、最終的には吸着もしくは担持せしめたヨウ素化合物が水銀と反応してこれを捕捉するものと思われる。

又還元剤を共存させることによる反応機構は明らかではないが最終的には担体に存在するヨウ素化合物が水銀と反応してこれを捕捉すると同時に共存せしめた還元剤により耐用性がよくなりさらに酸化水銀の如き水銀化合物も還元されてより効果的に水銀を除去しうるものと思われる。

4

なお還元剤としては種々知られているが本発明方法に用いられる還元剤はこれらのうちで特に還元力にとみ、又耐用性を助長することが大で、実用化に適しているものである。

参考例　1

6～20メッシュの活性炭40gを内径20㎜のガラス管に充填し水銀含量12000 μg/m³の水素ガスを空間速度1500 l/Hrで流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は1時間後で150 μg/m³、20時間後で3200 μg/m³、90時間後で11700 μg/m³であつた。

参考例　2

20～30メッシュのゼオライト30gを内径20㎜のガラス管に充填し水銀含量9700 μg/m³の水素ガスを空間速度1000 l/Hrで流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は1時間後で9600 μg/m³であつた。

実施例　1

10～40メッシュの活性炭40gを内径20㎜のガラス管に充填しあらかじめヨウ化ナトリウム10gを溶解しているエタノール150 m/を流下せしめて担体に充分吸着せしめたのち風乾し、溶媒を充分除去する。さらに硫酸第一鉄2gを含む水溶液50 m/を流下せしめて硫酸第一鉄を共存せしめた後、水銀含量250 μg/m³の塩素ガスを空間速度1500 l/Hrで流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は10時間後で2 μg/m³、90時間後で3 μg/m³、250時間後で5 μg/m³、500時間後で9 μg/m³であつた。

実施例　2～4

実施例1と同様の方法でヨウ素化合物、担体および還元剤の種類をかえた実験結果を下表に示す。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1288

実施例	ヨウ素化合物	溶媒	担体			還元剤			対象ガス		ガス中の水銀濃度（μg/m³）		
			種類	担持量	ヨウ素化合物担持量	種類	共存量	種類	流量空間速度	入口	出口		
				g	重量%		重量%		1／Hr		10時間後	250時間後	500時間後
5													
2.	ヨウ化亜鉛	水	活性炭	40	約 4.5	塩化第一錫	約2.0	H_2	1500	14000	2	4	9
3.	ヨウ化アルミニウム	水	活性炭	40	約10.0	硫酸ヒドロキシルアミン＋硫酸第一錫	約2.0	H_2	1500	15000	3	4	10
4.	ヨウ化テトラエチルアンモニウム	水	ゼオライト	50	約 8.5	硫酸ヒドラジン	約1.5	H_2	600	9200	4	5	10

6

◎特許請求の範囲

1　ガス中の水銀を除去するにあたり遊離ヨウ素を含有しないリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄、ニッケル、コバルトより選ばれた金属ヨウ化物、あるいは一般式 R_4NI（但しRはHまたはC_1～C_4のアルキル基）で示される化合物を炭素系担体、ゼオライト、シリカゲルのいづれかに吸着させた吸着剤担体に無機還元剤を1種または2種以上共存せしめて、水銀を含むガスを接触させることを特徴とするガス中の水銀除去方法。

◎引用文献

特　公　昭47－44135
米国特許　3194629

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1289

JP 49053590 – Derwent Patent Family & English Abstract

4/9/3
DIALOG(R)File 351: Derwent WPI
(c) 2013 Thomson Reuters. All rights reserved.
0000681273
WPI Acc no: 1974-86196V/197450

Activated carbon contg. halides for mercury extn. - from air or gases, with excellent adsorptivity

Patent Assignee: NIPPON SODA CO (NIPS)

Patent Family (2 patents, 1 countries)							
Patent Number	**Kind**	**Date**	**Application Number**	**Kind**	**Date**	**Update**	**Type**
JP 49053590	A	19740524	JP 197297142	A	19720929	197450	B
JP 1980033375	B	19800830				198039	E

Priority Applications (no., kind, date): JP 197297142 A 19720929
Alerting Abstract JP A
Activated carbon contg. halides of Group III-VIII metals has excellent adsorptive capacity for Hg and is useful for removal of Hg from air or gases. The activated carbon is prepd. by immersing ordinary activated carbon in a soln. of the halides in water or an org. solvent. Thus, 50 parts activated carbon (20-50 mesh) was immersed in 200 parts aq. 10% FeCl3 soln. for 30 min and dried at 105-100 degrees after removing excess soln. Then, the activated carbon was packed in a glass tube and air contg. 10 mg Hg/m3 was passed through the tube at 1.1 l./min. Even after 10 hr, the activated carbon actively adsorbed Hg and the air from the tube contained <0.005 mg Hg/m3.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: ACTIVATE; CARBON; CONTAIN; MERCURY; EXTRACT; AIR; GAS; ADSORB

Class Codes

International Patent Classification					
IPC	**Class Level**	**Scope**	**Position**	**Status**	**Version Date**
B01D-0053/34	A	J		R	20060101
B01D-0053/64	A	J	F	R	20060101
B01J-0020/20	A	I	L	R	20060101
C01B-0031/08	A	I	L	R	20060101
B01D-0053/34	C	I		R	20060101
B01D-0053/46	C	I	F	R	20060101
B01J-0020/20	C	I	L	R	20060101
C01B-0031/00	C	I	L	R	20060101

Japan National Classification FI Terms			
FI Term	**Facet**	**Rank**	**Type**
B01D-053/34 136 A			
B01J-020/20 D			
C01B-031/08 Z			
B01J-020/20 D	BCM		

Japan National Classification F Terms		
Theme	**ViewPoint + Figure**	**Additional Code**
4D002		
4G046		
4G066		
4G146		
4G066	AA05	B
4G146	AA06	
4G146	AA16	
4D002	AA29	
4G066	AA37	B
4G146	AC02	B
4G066	AC07	A
4G146	AC28	B
4D002	BA04	
4G066	BA20	
4G146	BA31	
4D002	CA07	
4D002	CA08	
4D002	CA09	
4D002	CA11	
4G066	CA47	
4G146	CB11	
4G146	CB12	
4G146	CB34	
4G066	DA03	
4D002	DA41	
4D002	DA70	
4D002	GA02	
4D002	GB02	
4G046	HA08	
4G046	HB02	
4G046	HC14	

File Segment: CPI
DWPI Class: J01
Manual Codes (CPI/A-N): J01-E01

Original Publication Data by Authority

Japan

Publication No. JP 49053590 A (Update 197450 B)
Publication Date: 19740524
Assignee: NIPPON SODA CO (NIPS)
Language: JA
Application: JP 197297142 A 19720929
Priority: JP 197297142 A 19720929
Original IPC: B01D-53/34 B01J-20/20
Current IPC: B01D-53/34(R,I,M,EP,20060101,20051110,A) B01D-53/34(R,I,M,EP,20060101,20051110,C) B01D-53/46(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,F) B01D-53/64(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,F) B01J-20/20(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) B01J-20/20(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) C01B-31/00(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) C01B-31/08(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L)
Current JP FI-Terms: B01D-53/34 136 A B01J-20/20 D C01B-31/08 Z B01J-20/20 D (BCM)
Current JP F-Terms: 4D002 4G046 4G066 4G146 4G066AA05B 4G146AA06 4G146AA16 4D002AA29 4G066AA37B 4G146AC02B 4G066AC07A 4G146AC28B 4D002BA04 4G066BA20 4G146BA31 4D002CA07 4D002CA08 4D002CA09 4D002CA11 4G066CA47 4G146CB11 4G146CB12 4G146CB34 4G066DA03 4D002DA41 4D002DA70 4D002GA02 4D002GB02 4G046HA08 4G046HB02 4G046HC14

Publication No. JP 1980033375 B (Update 198039 E)
Publication Date: 19800830
Language: JA

⑲ 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49－53590
④公開日 昭49.(1974) 5. 24
②特願昭 47－97142
②出願日 昭47.(1972) 9. 29
審査請求 未請求 （全4頁）

庁内整理番号	⑤2日本分類
6646 41	14 E33
6415 44	130 F2

特許庁
昭和47年9月29日
特許庁長官 三宅幸夫 殿
1. 発明の名称
活性炭
2. 発明者
住所 富山県高岡市野村
氏名 小笹伸勝 (ほか2名)
3. 特許出願人
住所 〒100 東京都千代田区大手町2丁目3番1号
氏名 (430) 日本曹達株式会社
4. 代理人
代表者 鹿田琢雄
〒100 東京都千代田区大手町2丁目3番1号
日本曹達株式会社内
電話 (211) 5111
(6286) 伊藤昭之 (ほか1名)
5. 添付書類の目録
(1) 明細書 1通
(2) 委任状 1通
(3) 願書副本 1通
(4) 公開用副本 1通

明細書

1. 発明の名称

活性炭

2. 特許請求の範囲

活性炭に周期律表の3族より8族までの金属元素のハロゲン化物を担持したことを特長とする活性炭。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ガス中に存在する水銀に適用する新規な水銀吸着用の活性炭及びその製造方法に係わるものである。

大気中に含まれる水銀は従来から労働衛生的立場より許容値（0.1 mg/m³）以下に管理することが必要であつたが、昨今の公害規制の強化に伴つて、環境衛生的立場からも次第に厳しい管理が必要とされるようになつてきている。同様に、又化学工業製品の原料となる各種の気体、例えば水素ガスなどに含まれる水銀に対しても厳しい規制と管理が必要になつている。

この様な大気中の水銀又は各種気体中の水銀の除去に関しては従来既にいくつかの方法が提案されている。例えば、高濃度の水銀に対しては、冷却して凝縮させる方法、又低濃度の水銀に対しては、酸化剤を含む溶液に吸収させる方法や活性炭などの吸着剤に吸着させる方法などが夫々提案されている。

これらの方法のうち、吸着剤を用いる方法は操作が簡単で、ある程度大容量のガスにも適用でき、又除去下限も割合い低いなどの利点を有しているようであるが、ただ吸着剤として吸着能力の高い優れたものを必要とする。しかし乍ら、現在この様な条件に適するものが見当らず、一部に使用されている活性炭もその性能持続期間（ライフ）が短かく工業的な使用に対しては不適当である。

本発明者らは大気中、あるいは各種の製品気体中の水銀を除去するために、上記の優れた特長をもつ吸着法を採用することとし、それに適する優れた吸着剤を得ることを目的として鋭意

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1293

くの実験研究を行なった結果、吸着剤として活性炭に、周期律表の第3族から第8族までの金属元素のハロゲン化物、特に2価もしくは3価の鉄の塩化物が、各種気体中の水銀の吸着除去に著しく優れた性能をもつことを見出し、更に種々検討の結果、本発明を完成したものである。

本発明に云う周期律表第3族より8族までの金属元素のハロゲン化物とは、例えば、アルミニウム、アンチモン（3価、5価）、インジウム、クロム、コバルト、すず（2価、4価）、チタニウム（3価、4価）、鉄（2価、3価）、銅、ニッケル、バナジウム、マンガンなどの各金属の夫々の塩化物、臭化物、沃化物及び弗化物である。又、これらの金属元素のハロゲン化物を担持させるための活性炭は、一般の活性炭でよいが、特にヤシガラ炭が適当であり、又その形状は普通粒状が用いられるが、粉末粉末も使用できる。

本発明の吸着剤の製造法は上記の如き周期律表の第3族より第8族までの金属元素の塩化物、臭化物、沃化物又は弗化物の1種又は2種以上の混合物を水溶液又は適宜の不活性なる有機溶媒の溶液、例えばエタノール、メタノール、プロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、その他の揮発有機溶媒の溶液とし、この溶液を浸漬、噴霧、その他の方法を用いて活性炭に含浸させ、乾燥させるものである。この場合、溶液中の金属元素のハロゲン化物の濃度は活性炭にこれらの化合物が均一に含浸される程度のものであればよく、一般には0.1～40%、好ましくは1～30%が適当である。又、浸漬の場合、浸漬する時間は均一含浸に必要な時間でよく、又、減圧下で含浸する場合には更に短時間ですむ。更に乾燥温度及びその時間は含浸した化合物が熱分解を起さない程度であればよく、一般には常圧下、50～110℃、3～10時間が適当であるが、減圧状態下では更に低温、短時間の乾燥が可能である。活性炭中のハロゲン化物の量は特に限定されず少量でも効果があるが通常0.01%～40%（重量）、好ましくは0.1%～20%程度が採用される。

本発明の活性炭は吸着剤成はその主成分として使用され、一般のガス用吸着剤と同様に、各種の単一固定床による吸着方式の何んといずれをも使用することが可能である。例えば、固定床方式、移動床方式、流動床方式、気体輸送方式などの各種の方式にて被処理気体と接触せしめることができるが、勿論、本発明はその使用法によって制限されることはない。

本発明の活性炭からなる吸着剤の性能を公知の吸着剤である活性炭と比較してみると表1の通りである。これより本発明の吸着剤は通常の活性炭に比較して著しく高い吸着性能を有していることが認められる。尚この場合の試験方法は実施例1に示した方法と同じである。

表1

空気中の水銀濃度	吸着までの時間	
	本発明の活性炭（下ベニ剤含）	通常の活性炭
約10mg/m³	20時間以上	1時以下
約250 〃	340 分	〃

この様な本発明の活性炭からなる吸着剤における著しい性能向上の機構は必ずしも明らかではないが、この様な効果は活性炭以外の多孔性吸着剤、例えば活性アルミナ、シリカ、ゼオライト、オイルコークス、パーライト、けいそう土などには見られないことであることから、活性炭独特のものとみられ、活性炭表面の水銀吸着のための活性点又はミクロやマクロな細孔が、これらの第3族から第8族迄の金属元素のハロゲン化物によって影響され、水銀吸着速度が増加すると共に、吸着量も増加したことによるものと考えられる。

本発明の方法を更に詳細な実施例で示すと以下の様になるが、本発明は以下の実施例により制限されることはない。

実施例1

ヤシガラ活性炭（20～50メッシュ）50部を秤取し、塩化第二鉄の10%溶液200部中に浸漬し、充分に攪拌させ約30分後にとりだし、過剰の溶液を減圧濾過して乾燥器に

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1294

入れ、105～110℃にて10時間乾燥させた。

かくして得られた活性炭である吸着剤の重量は517部であり、17部の増量を認めた。次にこのものを内径6mmのガラス管中に充填し（充填長さ20cm，充填重量350mg）約30mlの水銀を入れた二口の300mlの三角フラスコに取付け（他の口は解放）、カラムの他端を水銀蒸気計（ベックマン製、モデル73型）に連結したのち、先端にエアーポンプをとりつけて流量1l/minで作動させた。従ってフラスコ内を通る空気は水銀蒸気（約10mg/m³）を伴ってカラムに入り、カラム内の吸着剤層を通る間に水銀は吸着され、水銀の減少したガスは水銀蒸気計を通して外に排出された。ここで蒸気計のペンはガス中の残存水銀量を示し、これをレコーダーで記録することにより、カラムに含まれる吸着剤の水銀吸着挙動を知り得た。この記録図よりその条件における活性炭の吸着剤の破過時間を読みとり、これを吸着剤の性能の尺度とした。その結果、本実施例の活性炭は20時間の通気によっても破過に至らなかった。そして、カラムを通過してでてきた空気中の水銀濃度は、カラムが破過に達する迄は0.005mg/m³（5μg/m³）以下であった。一方活性炭の場合は、1秒以下の通気によって破過に達した。そしてカラムを通過してでてきた空気中の水銀濃度は0.005mg/m³以上であった。

実施例2

実施例1に準じヤシガラ活性炭（20～50メッシュ）に、表2に示す第3族から第8族迄の種々の金属元素のハロゲン化物の溶液を含浸させ、乾燥させた。

かくして得られた吸着剤につき実施例1と同様な試験方法により吸着能力の測定を行なった。又、金属水銀を入れた三角フラスコは恒温槽中に入れて加熱し、通気用空気中の水銀濃度を高くして（約250μg/m³）同様に試験を行なった。得られた結果は表2の通りである。

表2

担持物	破過迄の時間	
	1通気中Hg 10mg/m³の場合	1通気中Hg 250mg/m³の場合
塩化アルミニウム ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)	10時間以上	130分
塩化インジウム ($InCl_3$)	〃	100
塩化クロム ($CrCl_3$)	〃	150
塩化第一すず ($SnCl_2$)	20時間以上	190
塩化第二すず ($SnCl_4$)	10時間以上	210
塩化第一鉄 ($FeCl_2$)	20時間以上	340
塩化第二鉄 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)	〃	320
塩化鉛 ($PbCl_2$)	10時間以上	50
塩化ニッケル ($NiCl_2$)	〃	195
塩化マンガン ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)	〃	80
臭化アルミニウム ($AlBr_3$)	〃	105
臭化すず ($SnBr_2$)	〃	120
臭化第二鉄 ($FeBr_3$)	〃	310
臭化ニッケル ($NiBr_2$)	〃	170
よう化アルミニウム (AlI_3)	〃	250
よう化コバルト (CoI_2)	〃	230
よう化すず (SnI_4)	〃	270
よう化鉄 (FeI_2)	〃	380
よう化ニッケル (NiI_2)	〃	130
弗化鉄 (FeF_3)	5時間以上	50
弗化すず (SnF_2)	〃	45
弗化アルミニウム (AlF_3)	〃	70
なし（活性炭のみ）	1秒以内	1秒以内

実施例3

実施例1で作成した活性炭（吸着剤）を径6mmのガラス管に29mmの長さに充填（約350mg）し、これに水素ガス（Hg約1mg/m³を含む）を流速1l/minで通じ、実施例1と同様な装置によりカラムを通って出てきた水素ガス中の水銀の分析を行なった。その結果、20時間の通気によっても本実施例の吸着剤は破過に至らなかったが、一方通常の活性炭単独の場合は1秒以内に破過に達した。尚カラムを通過した水素ガス中の水銀の濃度は、本実施例の吸着剤の場合は0.005mg/m³（5μg/m³）であったが、通常の活性炭単独の場合は時間が短かく、不安定で0.005mg/m³以下までは低下しなかった。

出願人　日本曹達株式会社
代理人　伊藤晴之
　　横山吉美

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1295

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

富山県高岡市荻布本町[illegible]

[illegible] 義勇

富山県高岡市中川上町[illegible]

井戸原 満

(2) 代理人

東京都千代田区大手町2丁目3番1号

日本曹達株式会社内

(7125) 横山吉美

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1296

JP 49066592 – Derwent Patent Family & English Abstract

4/9/2
DIALOG(R)File 351: Derwent WPI
(c) 2013 Thomson Reuters. All rights reserved.
0000818888
WPI Acc no: 1975-06408W/197504

Carbon adsorbent for removing mercury vapour from air - carrying at least one chloride of alkali or transition metal

Patent Assignee: SUMITOMO CHEM CO LTD (SUMO)

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 49066592	A	19740627	JP 1972110054	A	19721101	197504	B

Priority Applications (no., kind, date): JP 1972110054 A 19691027

Alerting Abstract JP A
An activated C carrying >=1 chlorides of Li, Na, K, Mg, Ba, Zn, Al, Sn, Mn, Fe, Co, Ni, and NH4 is used as a collector for Hg vapour. In an example, activated C 4-6 mesh) was soaked in aq. 10% BaCl2 for 10 min, and dried at 100 degrees for 10 hr to yield a collector for Hg vapour. Air (5 l./min) contg. 31 mg H/m3 was passed through a column (diam. 2, height 0, packed height 10 cm) packed with the activated C. After 5 hr, the air from the column contained 0.0003 mg Hg/m3, as compared to 0.42 mg/m3 for an untreated activated C after passing air (37 mg Hg/m3) for 1 hr.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: CARBON; ADSORB; REMOVE; MERCURY; VAPOUR; AIR ; CARRY; ONE; CHLORIDE; ALKALI; TRANSITION; METAL

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
B01D-0053/64	A	I	L	R	20060101
C25B-0001/36	A	I	F	R	20060101

File Segment: CPI
DWPI Class: J01
Manual Codes (CPI/A-N): J01-E01

Original Publication Data by Authority

Japan

Publication No. JP 49066592 A (Update 197504 B)
Publication Date: 19740627
Assignee: SUMITOMO CHEM CO LTD (SUMO)
Language: JA
Application: JP 1972110054 A 19721101
Priority: JP 1972110054 A 19721101
Current IPC: B01D-53/64(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) C25B-1/36(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,F)

⑲ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-66592
⑬公開日 昭49.(1974) 6. 27
⑳特願昭 47-110054
㉒出願日 昭47.(1972)11.1
審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号	㊧日本分類
6415 4A	13(9)F2
7305 4A	13(7)A11
6415 4A	13(9)B62
6518 4A	15 F212.123

特 許 願 ◈

昭和47年11月1日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発明の名称
水銀蒸気捕集剤

2. 発 明 者
住 所 愛媛県新居浜市一宮町3丁目8番30号
氏 名 [redacted] (ほか2名)

3. 特許出願人
住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地
名 称 (209) 住友化学工業株式会社
代表者 長谷川 周重

特許庁 47.11.4 出願第二課

4. 代 理 人
住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地
住友化学工業株式会社内
氏 名 弁理士 (5819) 澤 護 男

明 細 書

1. 発明の名称
水銀蒸気捕集剤

2. 特許請求の範囲
Li, Na, K, Mg, Ba, Zn, Al, Sn, Mn, Fe, Co, Ni, NH_3 の塩化物の中から選ばれた少なくとも3ノ種の塩化物を担持した活性炭を有効成分としてなる水銀蒸気捕集剤。

3. 発明の詳細な説明
本発明は水銀蒸気捕集剤に関する。更に詳細には Li, Na, K, Mg, Ba, Zn, Al, Sn, Mn, Fe, Co, Ni, NH_3 の塩化物の中から選ばれた少なくとも3ノ種の塩化物を担持した活性炭を有効成分としてなる水銀蒸気捕集剤に関する。

ガス中の水銀蒸気の捕集は衛生上また水銀損失の点から水銀を使用するプロセスにおいては極めて重要である。

従来、ガス中の水銀蒸気除去方法としては、水銀含有ガスを圧縮、冷却して、水銀蒸気の分圧を下げ、凝縮分離させる方法(特公昭38-2716号公報)、特殊な還元剤、例えばモレキュラーシーブス(ジャーナル・オブ・アプライド・ケミストリー、16号、Oct. 283頁)、SO_2 ガスを吸着させた活性炭(特公昭47-2300号公報)、$CuCl_2$ を担持せしめた活性炭(特公昭48-2233号公報)、Au あるいは Cu のような金属を担持せしめた活性炭(米国特許第3,773,737号明細書)、Ag を担持せしめたアルミナ(米国特許第3,257,776号明細書)などを用いる方法や、適当な酸化剤例えば次亜塩素酸ソーダ水溶液(米国特許第3,647,337号明細書)や過マンガン酸カリー塩酸溶液(特公昭47-22999号公報)などで洗浄する方法などが提案されている。

本発明者らは、水銀蒸気捕集方法としては、酸化剤溶液洗浄法よりも乾式法が適当であると考え水銀蒸気吸着能の大きな担持剤を見出すべく鋭意研究の結果、上記塩化物を担持させた活性炭が著しく優れた水銀蒸気吸着能を有することを見出し、本発明に至ったものである。すな

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1299

わち、高価な貴金属を使用したり、有害な SO_2 を使用しないで低廉で無害な処理剤を活性炭に含浸させた優れた水銀吸着能を有する水銀捕集剤である。上記塩化物の中から選ばれた少なくとも一種の塩化物を担持させることにより水銀に対する吸着力が増大するために水銀蒸気を著しく吸着するものと推察される。

すなわち、本発明は Li, Na, K, Mg, Ba, Zn, Al, Sn, Mn, Fe, Co, Ni, NH_3 の塩化物の中から選ばれた少なくとも一種の塩化物を担持せしめた活性炭を有効成分としてなる水銀蒸気の捕集剤を提供するものである。

原料活性炭の種類，粒度，形状等は特に限定されるものではない。

活性炭と上記塩化物の担持は上記塩化物の中から選ばれた少なくとも一種の塩化物の水溶液中へ活性炭を浸漬する等の方法により施こし得る。担持に用いる塩化物の水溶液は約 1 重量％～飽和濃度であり，担持時間は一般に数分以上，望ましくは，3 分以上である。

塩化物を担持させた活性炭は通常 100 ℃で 1 0 時間程度乾燥すればよい。

このようにして得られた水銀蒸気の捕集剤は未処理の活性炭に比し 10^3 倍以上の水銀蒸気捕集能を有し，ガス中の水銀濃度を約 10 γ/Nm³ 以下にすることが可能である。

また，活性炭製造時に賦活のために塩化亜鉛等が使用されているが，この賦活剤は水銀蒸気捕集剤の性能を全く損なわない。従って，本発明にいう上記塩化物の活性炭への担持は，活性炭製造中の塩化亜鉛等の残存状態はさす，活性炭製造後の活性炭の塩化物処理を意味する。

上記捕集剤を用い，水銀蒸気を捕集するにあたり，ガス中に含まれるミストや水分を出来るだけ除去しておくのが捕集剤の寿命を延ばし，活性を維持する上から好ましい。例えば，水銀電解工場より発生する含水銀蒸気ガスから本発明の水銀蒸気捕集剤により，水銀蒸気を除去する場合には，含水銀蒸気含有ガスを先ず水洗塔を通し，ミストを除去し，ダライン等により水銀濃度を約 1 ／ 3 ～ 1 ／ 1 0 とし，更にミストセパレーターでミストを除去し，次いで本発明の水銀蒸気捕集剤と接触させる方法によって行うのが望ましい。

本発明の水銀蒸気捕集剤は一般の廃ガス中の水銀の除去の他，特に水銀法食塩電解工場より発生する水素中の水銀の除去に極めて有効である。

以下本発明を実施例により説明するが本発明は実施例によって限定されるものではない。

実施例 1

8～6 メッシュの粒状活性炭を 1 0 %の塩化バリウム，塩化亜鉛，塩化アルミニウム，塩化第二鉄，塩化アンモニウム，塩化マグネシウム，塩化マンガンのそれぞれの水溶液中に 1 0 分間浸漬したのち 100 ℃で 1 0 時間乾燥し水銀蒸気捕集剤を得た。この捕集剤を内径 2 cm の通管で充填し，水銀蒸気を含有する空気を 3 l / 分の速度で通した。

上記水銀蒸気含有空気の捕集剤通過前後のガス中の水銀濃度を原子吸光光度計で測定した。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表

実施例	活性炭に担持された塩化物	通気時間（時間）	水銀濃度（mg/m³）	
			通過前	通過後
1	塩化バリウム	5	37	0.0003
		10	34	0.0038
		20	39	0.0045
		50	32	0.010
		70	35	0.16
2	塩化亜鉛	10	28	0.0094
		30	32	0.016
		50	29	0.083
		70	28	0.078
		100	37	0.23
3	塩化アルミニウム	5	30	0.027
		10	30	0.0049
		15	30	0.0037
4	塩化第二鉄	10	41	0.0034
		20	32	0.041
		45	29	0.080
		70	31	0.13
5	塩化アンモニウム	4	43	0.0035
		8	43	0.0039
		12	43	0.0043
6	塩化マグネシウム	3	28	0.030
		6	25	0.013
7	塩化マンガン	3	32	0.019
		5	32	0.019

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1300

実施例2

ノ0～ノ5メッシュの粒状活性炭をノ0%の塩化コバルト、塩化鉛、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化ニッケル、塩化ナトリウムのそれぞれの水溶液に10分間浸漬した後、100℃で10時間乾燥して水銀蒸気捕集剤を製造した。この捕集剤を用いて実施例1と同様にして水銀吸着能力を調べた。その結果を第2表に示す。

第 2 表

実験No.	活性炭に担持された塩化物	通気時間（時間）	水銀濃度（mg/m³）	
			通気前	通気後
8	塩化コバルト	5	41	0.0068
		10	33	0.0051
		15	39	0.0039
9	塩化鉛	2	38	0.016
		4	36	0.014
		6	38	0.013
10	塩化リチウム	2	35	0.020
		4	37	0.023
		6	37	0.023
11	塩化カリウム	10	36	0.023
		20	40	0.030
		30	38	0.029
12	塩化ニッケル	4	41	0.0092
		8	36	0.0056
		12	38	0.0039
13	塩化ナトリウム	4	33	0.0038
		8	33	0.0038
		12	36	0.0056
		16	36	0.0044

比較例

未処理の活性炭を用いて実施例1と同様にして水銀吸着能力を調べた。結果を第3表に示す。

第 3 表

実験No.	通気時間（時間）	水銀濃度（mg/m³）	
		通気前	通気後
14	1	37	0.93
	2	37	1.1

実施例1～2および比較例より本発明の水銀蒸気捕集剤は未処理の活性炭に比し、著しく水銀蒸気吸着能が優れていることが明らかである。

5. 添付書類の目録

(1) 明細書　1通 ／ 以上
(2) 委任状　1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所　愛媛県新居浜市一宮町4丁目4番525号
氏名　[redacted]

住所　愛媛県新居浜市星越町30番1号
氏名　[redacted]

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1301

⑲ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-145324
⑬公開日 昭50.(1975)11.21
㉑特願昭 49-53593
㉒出願日 昭49.(1974)5.14
審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号
6769 39
7225 39

㉜日本分類
11 B091
11 C1

㉛Int.Cl²
B22D 11/10
B22D 39/00
B22D 41/08

(正)

(1)
(2)
(3)

特 許 願

昭和49年5月14日

特許庁長官殿

1. 発明の名称 連続鋳造における鋳型内介在物浮上法
2. 発明者
住所(居所) 山口県光市光井3204番地の2
氏名 池 嶽 繁 允 (ほか2名)
3. 特許出願人
住所(居所) 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
氏名(名称) (665) 新日本製鉄株式会社
代表者 平 井 富三郎
国籍 (ほか0名)
4. 代理人
住所 東京都中央区日本橋兜町2丁目6番地 兜町ビル
電話(666)6563
氏名 (6792) 秋 沢 政 光
(ほか2名)
5. 添附書類の目録
(1) 明細書 1通
(2) 図面 1通
(3) 委任状 1通
(4) 願書副本 1通
(5) 出願審査請求書 1通
(6) 願書副本 1通
(7)
(8) 委任状

明 細 書

1. 発明の名称

連続鋳造における鋳型内介在物浮上法

2. 特許請求の範囲

狭め上向きの鋳造吐出口をもつ浸漬ノズルを用いて連続鋳造を行うに際し浸漬ノズル吐出口からの鋳造吐出速度を下記範囲で鋳造することを特徴とする連続鋳造における鋳型内介在物浮上法。

$100V \cdot S + 150 \geq V \geq 100V \cdot S + 20$

V－鋳片の引抜速度（m／min）

S－鋳型断面積（m^2）

v－吐出速度（m／min）

3. 発明の詳細な説明

本発明は連続鋳造において鋳型内で溶鋼中の介在物を浮上させる方法に関するものである。

従来連続鋳造においては鋳造用ノズルを鋳型内溶鋼に浸漬させて、且つ溶鋼の吐出口を第1図の如く角度θだけ斜下向きに設けて溶鋼をできる丈け静かに鋳造していた。この場合溶鋼は浸漬ノズル1の溶鋼吐出口2から矢印イの方向へ吐出され鋳型3の下端部のシェル4に衝突して強い下向きの流れ（矢印ハ）と極めて強い速度を持つ上昇流（矢印ロ）とに分かれる。このため溶鋼中の介在物はシェル4に捕捉されシェルに捕捉されず又シェルに衝突後の溶鋼の上昇流は極めて強いため介在物は浮上せず、加えて鋳型上部の溶鋼は停滞しているため絶えず巻き込まれる。これは湯面が低いための粘性が高く介在物の分離浮上をさまたげていた。

本発明は連続鋳造におけるこのような鋳型内の湯流れを改善し、積極的に溶鋼とパウダーを強撹拌しめ溶鋼中の介在物をパウダー中へ捕捉させんとする鋳型内介在物浮上法でその特徴は狭め上向きの溶鋼吐出口をもつ浸漬ノズルを用いて連続鋳造を行うに際し浸漬ノズル吐出口からの溶鋼吐出速度を特定範囲で鋳造することにある。

本発明によれば、第2図に示す如く溶鋼の吐出孔は角度θだけ上向とされ且つ浸漬ノズルからの溶鋼の吐出速度は従来の概念を破つて速くされる。

以下、本発明を図面によつて詳細に説明する。

第2図において溶鋼は吐出口2から矢印ロの方

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1302

内へ吐出されベクダー㎜の下端に衝突する。このため溶湯中の介在物は溶湯ベクダーに接触してベクダー中へ捕捉される。しかも鋳型上部は常に流速が早い高温の溶鋼が流れてゆき高い温度が保たれているため介在物の浮上速度に増して効果がある。

ところで従来鋳型上部の溶鋼流速があまり大きいと溶鋼にベクダーが巻込まれるという考え方があり、従つて溶鋼流がパウダを巻込まない最適流速をみさえるよう吐出口の断面積，角度及び浸漬深さ等を選択していた。

本発明はこのような従来の考え方を根本的にくつ返し，吐出速度を速くすることによりベクダーと溶鋼の界面の動きが活発となつて溶湯中の介在物がベクダー中へ移行するのを促進し介在物の浮上効果に著しい好結果をもたらすとの知見を得，種々実験によつて最適の溶鋼流速度を見出しその条件を規定したものである。

即ち，吐出口の溶鋼流速を鋳片の引抜速度と鋳型断面積との関係において下記式の通りとするものである。

$$100V \cdot S + 150 \geqq v \geqq 100V \cdot S + 20 \quad \cdots (1)$$

ここでV＝鋳片の引抜速度（m/min）

S＝鋳型断面積（m^2）

v＝吐出流速（m/min）

なお，吐出流速vの下限は介在物の浮上促進に効果が出始める点であり，上限は流速が速いことにより鋳片の揺れ等の欠陥が発生する限界点である。

本発明の実施に当つてはまず浸漬ノズルの吐出口の断面積を決定する必要があるが断面積は吐出口における溶鋼の流速，と溶鋼の鋳込量との関係において次式によつて求まる。

即ち，

$$S = \frac{W \times 10^3}{\rho V_p} \quad \cdots (2)$$

W＝溶鋼の鋳込量（Kg/min）

V_p＝〃の吐出速度（m/min）

ρ＝〃の比重　（g/cm^3）

S＝吐出口断面積（mm^2）

なお，S は吐出口の全断面積であるから、例えば吐出口が2個の場合は1個当りの吐出口断面積は $S/2$ となる。

次に吐出口断面積の巾と幅の寸法を決める。吐出流はベクダー壁にできるだけ多く溶鋼を接触させるためできるだけ偏平にすることが望ましい。

従つて吐出口の幅は浸漬ノズルの内径の許す範囲内に於て最大とすべきである。即ち，内径Dの浸漬ノズルを用いたとすると2個の吐出口の全巾の長さδは次式によつて求まる。

$$D\delta = \frac{S}{2}$$

$$\therefore \delta = \frac{S}{2D}$$

$$\therefore \delta = \frac{W \times 10^3}{2D \rho V_p} \quad \cdots (3)$$

D＝浸漬ノズル内径（㎜）

δ＝吐出口の巾の長さ（㎜）

ここで例えば溶鋼の鋳込量（W）＝1000 Kg/min

〃　比　重（ρ）＝7.6

吐出口速度　（V_p）＝70m/min

浸漬ノズル内径（D）＝80㎜

とするとδ＝19㎜となる。よつて2個の各吐出口の断面寸法は巾19㎜、幅80㎜となる。

本発明を実施するには浸漬ノズルの溶鋼吐出口を上向きとなし，鋳片の引抜速度と鋳型断面積の関係式(1)から鋳型出孔からの溶鋼流速を求め，求めた溶鋼流速と鋳込量との関係式(2)から浸漬ノズルの溶鋼吐出孔の断面積を求め，更に吐出孔の断面積と浸漬ノズル内径の関係式(3)から吐出孔の巾の長さを求め吐出孔の寸法を決定すればよい。

なお，溶鋼吐出孔の上向き角度及び浸漬深さは鋳型内全面の溶鋼が均等に移動するように適宜決定する。

第3図はSUS 321 の連続鋳造において S＝0.14 m^2，V＝1.0 m/min，F＝15°（上向）の場合の実施例に於ける本法の効果を示すグラフであり，斜線で示した範囲が本発明により設定した最適吐出流速である。なお，鋳片介在物評点は鋳片表面下2㎜に於ける面積100 mm^2中，巾を20μ以上の介在物個数であり，6評点の介在物模様は評点5の場合3～4個，評点10の場合6～8

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1303

組、好ましくは9～12である。

図から明らかなように転の欠陥が生じなければ速度は早い方が好ましい。

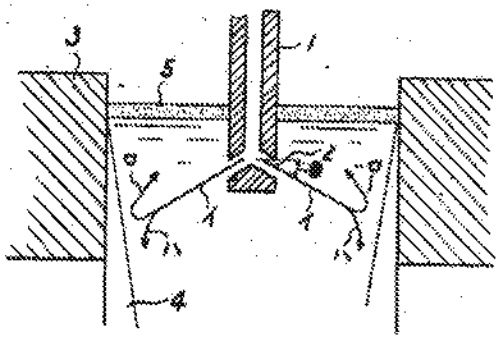
本発明はAl,Ti等窒化物及び酸化物等の介在物を作りやすい元素を含む鋼において従来の鋳造法では介在物が製品の表面に現われ表面性状を著しく悪くしていたが、本発明は特にこのような鋼において極めて顕著な効果を発揮するものである。

4.図面の簡単な説明

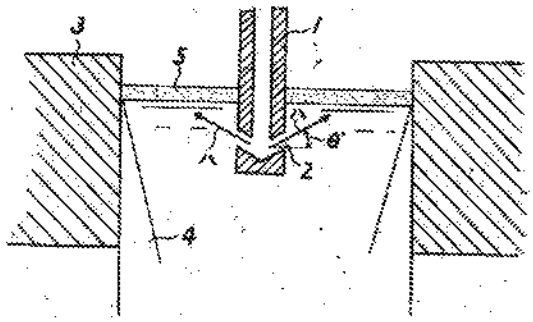
第1図は従来法による例を示す略線的断面図、第2図は本発明方法による例を示す略線的断面図、第3図は本発明方法の効果を示すグラフである。図中、1は浸漬ノズル，2は溶鋼吐出口，3は鋳型，4はシエル，5はパウダー，である。

代理人弁理士　秋　沢　政　光

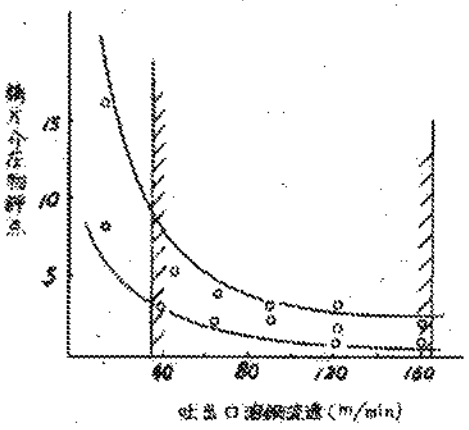
外2名



第1図



第2図



第3図

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者・考案者

住所(現住所) 山口県光市島田4丁目10番地

氏名 [illegible]

住所(現住所) 山口県光市大字島田竹字島田5570番地の3

氏名 [illegible]

住所(現住所)

氏名

住所(現住所)

氏名

(2) 特許出願人・実用新案登録出願人

住所(現住所)

氏名(名称)

代表者

国籍

住所(現住所)

氏名(名称)

代表者

国籍

(3) 代理人

住所 東京都中央区日本橋室町3丁目2番地 室町ビル 電話(666)5563

氏名 (6724) 佐竹 泰

住所 同上

氏名 (7081) 井口定雄

住所 同上

氏名 (　　)

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1304

受入印紙

(省略)

手続補正書

昭和49年6月17日

特許庁長官殿

1. 事件の表示
   特願昭49-第53893号
2. 発明の名称
   連続鋳造における鋳型内介在物浮上装置
3. 補正をする者
   事件との関係 出願人
   住所(居所) 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
   氏名(名称) (683) 新日本製鉄株式会社
4. 代理人
   居所 東京都中央区日本橋兜町2丁目38番地 兜町ビル(仮)
   氏名 (5792) 秋元政光 (ほか1名)
5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日(発送)
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象 明細書(発明の詳細な説明)
8. 補正の内容 別紙の通り

(特許庁 49.6.18 長官室)

補正の内容

(1) 明細書第2頁第5行「鋳塊止栓」を「鋳塊上栓」とする。

(2) 同第2頁第7行「…冷却される。これは溶鋼が低いため」を「…冷却されて溶鋼が低いため」とする。

2番目 (3) 同第7頁第6行「…表面は覆われ…」を「…表面に覆われ…」とする。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1305

Patent Translate
Powered by EPO and Google

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

DESCRIPTION JPS50145324

3, patent application 1 person 40 agent - :::; two =! Ki, m @: s: 4 * Bay 0 Open Patent Publication "■ Special - Crystal 50-145324 - Specification 1, Name of Invention

---

３、特許出願１人４０代理人ー：：：；二＝！ ニー、ｍ＠：ｓ：４＊ベー０公開特許公報“■特ー暈５０－１４５３２４ー明細書１、発明の名称

, In-situ inclusion slag method in continuous casting -

、連続鋳造における鋳蓋内介在物滓上法ー

3, Detailed Description of the Invention The present invention relates to a method for floating inclusions in molten steel in a casting mold in continuous casting. Conventionally continuous casting K> - the casting nozzle is immersed in the mold 1111 c so as to be 1. And as casting molten steel, just drop the molten steel in an oblique downward direction by an angle I as shown in Fig. 1 - え. In this case, it is ejected from the molten steel discharge port 2 of the molten steel immersion nozzle 1 in the direction of the arrow A and casts into the cast l 11 O tin go sieve 4 and the lll - downward flow (arrow c) and the extremely lift And flow (arrow calculation). O inclusions in this rolled molten steel II inclusions When in contact with the shell 4 Collide on shell She collides with WaS steel upward flow Ili Extremely fine # - 9 Incident does not float, additionally the molten steel in the stationary part of the equipment stagnates The - rum is constantly cooled. This is because the temperature is low% /% Rounding viscosity is high so that inclusions are not levitated. The present invention is directed to a continuous mold in which continuous flow in the casting lid is adhered and a molten steel and a powder are brought into contact with each other in order to trap inclusions in the powder in the powder Internal inclusions! In the upper method, the% mold is dipped immersed in a diagonally upward molten

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1306

steel discharge port.) When performing continuous casting using a dip, cast the molten steel discharge speed from the immersion nozzle discharge port in a specific range. According to the present invention, as shown in FIG. 2, the discharge hole of the molten steel is directed to the corner gF, and the discharge speed of the molten steel from the single nozzle is increased by breaking the conventional concept. Hereinafter, the present invention will be described in detail with reference to the drawings. Age 211K> SSW is discharged from the discharge port 2 in the arrow direction EndPage: 1 direction discharged powder 4 w or lower m *. The inclusions in the rolled molten steel are directly caught in the powder and trapped in the powder. Moreover, the casting - upper part always has high flow velocity O #! Steel flowing and snow · It is effective to promote the levitation of inclusions because the temperature is kept high. By the way, as far as tSS express delivery in the upper part of the mold is large, it is thought that when the molten steel KA, wadder is rolled in), so that the Sa flow does not blow the powder, Increase the product, angle and immersion depth etc.% fh mourning. The present invention responds to such an idea of

thought root roughly and thoroughly, by accelerating discharge 1 degree - movement of the interface between Ripau · Gou and molten steel becomes active and intervening in molten steel · We got the finding that the thing promotes the transition to powder, into the effect of levitating on the inclusions, and it gets good results, and we have found the optimum molten steel flow charcoal by various examinations It specifies that condition. .

３、発明の詳細な説明本発明は連続鋳造におーで鋳型内で溶鋼中の介在物を浮上させる方法に関する４のであ′る。従来連続鋳造Ｋ＞一ては鋳造用ノズルを鋳型内°浴１１１１ｃ浸漬させて１．且つ溶鋼の吐ｔＨｏｒ矛１図の一如く角度Ｉだけ斜下向きに設けて溶鋼をでぎるだけ、ｉかに鋳造して一え。この場合溶鋼紘浸漬ノズル１の溶鋼吐出口２から矢印イの方向へ吐出され鋳１１１Ｏ下錫ｇｏシエに４に衝央して１１１一下向きの流れ（矢印ハ）と極めて１１一速度を持つ上昇流（矢印算）とに分かれる。この丸め溶鋼中Ｏ介在物ＩＩｉシェル４に接触時シェルに捕捉さし叉シェルに衝突ＷａＳ鋼の上昇流ＩＩｉ極めて＃一九め介在物は浮上せず、加えて装置止部の溶鋼は停滞して一るえめ絶えず冷却される。これは温度が低％／％丸めの粘性が高く介在物の公離浮上をさｔ九けていえ。本発明は連続１造における一このような鋳蓋内の連流れを被着し、＠極的に溶鋼とパウダーを接触せしめ＃１■中の介在物をパウダー中へ捕捉させんとする鋳型内介在物！上法でその％徽は斜め上向きの溶鋼吐出口をもつえ浸漬）ズルを用いて連続鋳造を行うに際し浸漬ノズル吐出口からの溶鋼吐出速度を特定範囲で鋳造することＫあ　る。本発明によれば、矛２図に示す如く溶鋼の吐出孔は角ｇＦにけ′上　向とされ且ら浸１ノズルからの溶鋼の吐出速度は従来の概念を破って速くされる。以下、本発明を図面によって詳細に説明する。才２１１Ｋ＞いてＳＳＷは吐出口２から矢印ハＯ方ＥｎｄＰａｇｅ：１向へ吐出されパウダー４ｗや下ｍＫ＊＊す畢。この丸め溶鋼中の介在物は直接づクダ二に接触してパウダー中へ捕捉される。しかも鋳一上部は常に流速が早い高温Ｏ＃！鋼が流れて・ゆき高一温度ダ保九れてーるため介在物の浮上促進に著して効果かあ・る。ところで従来鋳型上部のｔＳＳ速達あま）大きいと溶鋼ＫＡ、ウダーが捲込まれるとーう考え方があ）、従ってＳａ流がパウダを捲込、まない程度流速一をおさえるよう吐出口の４断面、積、角度及び浸漬深さ等を加減して％ｆｈ喪。本発明はこのような従　来の考え方を根~本的に↘ぐつ返し、吐出１度を速くすることによーリパウ・グーと溶鋼の界面の動きが活発となって溶鋼中の介在・物がパウダ、一中へ移行するのを促進し介

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1307

在物の浮上効果に著しニ好結果をも九らすとの知見を得、種々裏験によって最適の溶鋼流達炭を見出　しその条件を規定しえものである。。

In other words, the flow velocity of the discharge port 0 # l is O, which is the passage of the f expression in relation to the withdrawing speed of the cast piece and the mold cross sectional area. (M / mis) 8 - Mold cross - sectional area (-) Mass flow rate discharged (- m / min) - Note that discharge The lower limit of the flow velocity mark is the point at which the effect starts to rise and fall of the inclusions, and the upper limit is the limit that the defect such as multiple casting O cracking occurs, so that the castle gate is fast. In order to implement zero explosion, it is necessary to first decide the sectional area of the discharge port of the immersion nozzle, but the cross sectional area is the relationship between the flow velocity of the molten steel at the discharge port and the casting amount of the molten metal, K $ Pvh is obtained by the following equation. W - The casting amount of molten steel (/ man). V, - 1 outgoing velocity (m / min) of #. For example, 'd dual discharge ports are used because the total area of 1 - # of the discharge ports is the area of 1 - specific gravity - (P / -) - no discharge port cross section (-3) -' Is 4 per day for Ilm. Next, the discharge port cross-sectional area OjI and the lateral dimension are determined. It is recommended that the discharge flow be as flat as possible to round the molten steel as much as possible to the powder layer. Therefore, the width of the discharge port is maximum and within the allowable range of the inner diameter of the immersion nozzle. Inside! It is! DO! Using a picking nozzle and setting it to 9, each of the two outlets is vertical. Is obtained by the following equation. D - Immersion nozzle inner diameter (Ilm). (W) of molten steel = 1000 Np / m 1 n 1 specific gravity (#) - 7, discharge flow velocity (V) = 70 m / min Immersion nozzle inner diameter (D) 750 ss, it becomes p - l 11 -. The resolved dimensions of each of the two discharge ports are 19 m in length and 50 cm in width. In order to carry out the present invention, the molten steel discharge port of the immersion nozzle is directed upward, and the molten steel flow velocity from the discharge hole is obtained from the relationship formula of the casting piece O drawing speed and the mold cross-sectional area (i) Sectional area of one ejection hole of the immersion nozzle from the relational expression (2) of the casting amount and the casting amount and further from the relational expression (3) between the cross-sectional area of the ejection hole and the immersion nozzle inner diameter, the longitudinal length Please check the size and determine the size of the discharge hole. Furthermore, #! Steel Steel Volume Upward Upward angular change and immersion depth are appropriately determined so that the molten steel on the entire surface in the mold will move evenly. Age 3 is a graph showing the effect of the nature in the embodiment in the case of continuous casting of 81 JS 321 in the case of 8-0.14 m ", Vsml, Om / min, # 'ml 5 ° (upward), indicated by hatching The optimum discharge flow rate determined according to the present invention is set in the area.

即ち、吐出　口０＃１鋼流速を鋳片の引抜速度と鋳型断面積との関係においてｆ記式の通ヲとするもＯである。・、７－ノ１００Ｖ、８＋１５ｅｊｖｊ１ＯＯＶ、８＋２０・・・Ｉ１１こむでＶ－鋳片の引抜速度（ｍ／ｍｉｓ）８－鋳型断面積（－）　マ－吐出流速（－ｍ／ｍｉｎ）－な

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1308

お、吐出流速マの下限は介在物の浮上一進に効果が出始める点であり、上限は城門が速いことに一よ多鋳片Ｏ割れ等の欠陥・が発生、する限界返である。 零発一明の実施に当うてはまず浸漬ノズルの吐出口の断面積を決定する必要があるが該断面積は吐出口における溶鋼の流速、と溶一の鋳込量との関係、Ｋ＄Ｐｖｈて次式によって求まる。 Ｗ－溶鋼の鋳込量（す／ｍａｎ）。Ｖ、一＃の１出流速（ｍ／ｍｉｎ）。 Ｉ一々の比重一（Ｐ／一）一ノ一吐出口断面積（－３）一’なシ、ノは吐出口の全１＃を面積であるから、例え’ｄ吐出口が２個の場合はＩｌｍ当りの吐出　日新面積はル４と一なる。 次に吐出口断面積Ｏｊ Ｉと横の寸法、を決める。吐出流はパウダ一層にできるだけ多く溶鋼を接触させる丸めできるにけ偏平にすることがＳま・しい。 従って吐出口の幅は浸漬ノズルの内径の許す限度内に於て最大とすべ龍である。 即ち、内！！ ＤＯ！ 漬ノズルを用い九とすると２個の吐出口の各縦。 の長さ１は次式によって求まる。Ｄ一浸漬ノズル内径（Ｉｌｍ）。 １一吐出口の縦の長さくＷ）ここで例えば溶鋼の鋳込量（Ｗ）＝１０００Ｎｐ／ｍｌｎｌ比重（＃）－７，６吐出口流速（Ｖ）＝７０ｍ／ｍｉｎ浸漬ノズル内径（Ｄ）７５０ｓｓとするとｐ－ｌｌｌ－となる。 よりて２個の各吐出口の断固寸法は縦１９ｍ、横５０－となる。 本発明を実施するには浸漬ノズルの溶鋼吐出口を上向きとなし、鋳片Ｏ引抜速度と鋳型断面積の関係式（ｉ塾から該吐出孔からの溶鋼流速を求め、求めルＳ＊流達と鋳込量との関係式（２）から浸漬ノズルの一一吐出孔の断面積’を求め、更に吐出孔の断一面積と浸漬ノズル内径の関係式（３）から吐出孔の縦の長ざを求め吐出孔の寸法を決定、すれによ一’。 なお、＃！ 鋼鋼量出孔上向き角変及び浸漬深さは鋳型内全面の溶鋼が均等に移動するように適宜決定する。 才３図は８１ＪＳ３２１の連続鋳造において８－０．１４ｍ”、Ｖｓｍｌ、Ｏｍ／ｍｉｎ、＃’ｍｌ５°（上向）の場合の実施例に於ける本性の効果を示すグラフであり、斜線で示しえｉ囲が本発明によ１定した最適吐出流速である。

In addition, - the number of inclusions exceeding the number of 20 voices in the area IQQ 1111 'in cast iron inclusion jurisdiction surface y 2 -, the inclusion score of each grade is 3 in the case of rating 5 4, when the score is 10 6 - 8 EndPage: 2, the score 15 of the score 15 9 - "12. As obvious from the figure, unless other defects occur, the flow rate is preferably at most 10, the present invention is 4 J, the steel type which contains one element easy to produce inclusions such as Ti · isoelectric substances and oxides In the conventional casting method, the inclusions showed the compliment of the product and the surface quality was markedly worsened, but the present invention is one which exhibits extremely remarkable effect in i like this kind in 41 .

なお、一鋳片介在物評点轄鋳片表面ｙ２一におけ一る面積ＩＱＱ１１１１’中、号さ２０声以上の介在物個数であり、各評点の介在物個敬は評点５の場合３へ４個、評点１０の場合６～８ＥｎｄＰａｇｅ：２個、評点１５の揚台９一”１２である。 図から明らかなように他の欠陥が生じなければ流速は早一方が好まし一〇、本発明は４Ｊ、Ｔｉ・等電化物及び酸化物等の介在物を作ヲやす一元素を含む鋼種にお一で従来の鋳造法では介在物が製品の褒面は表われ表面性状を一著しく悪くしていたが、本発明は４１にこのような一種におｉで極めて顕著な効果を発揮するものである。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1309

4, Brief Description of the Drawing FIG. 1 is a schematic sectional view showing an example according to a conventional method, It-1 immersion nozzle in the figure, 2 is a molten steel discharge port, 3 is a mold, 4 is a shell, and 5 is a powder is there. Attorney Attorney Aki Tsuya, Masamitsu 2 juices 1 group 'Mujutsu mouth refinement (to m / mi) Juice 3 groups 6, Other than 1 = Person, Venge □ Niche Applicant or Agent Name, Address Name of applicant / applicant for utility model registration WrC residence Name (name) representative nationality address (residence j 91) name (name) representative nationality (3) representative name (6724) extractability Chief residence □ Same as above ____ 4 Full name (7031) Atsuo Iguchi - residence ____ ____ 0 Name (-) EndPage: 3, 1. Display of the case - Patent application 49 - No. 5: HO No. 2 "Knee, Levitation method of inclusions in foundry in continuous casting 3, Persons who make corrections - Relationship with the case Applicant's name (name) <6 @ S) New Japan Steel Stock Investigation Company 4, Agent <j) Specifications O 2 pages Contradicted to 6 lines "Mold stop" as "Cast - Top". The Q official line off "2 rows ..." It is compressed. This is temperature <3) lie off page, IF 6 line "... show the surface ..." · · · Table 1iiK! I ... ". EndPage: 4

４、図面の簡単な説明矛１図は従来法による例を示す路線的断面図、図中、Ｉｔ－１浸漬ノズル、２は溶鋼吐出口、３は鋳型、４はシェル、５はパウダー、である。 代理人弁理士秋沢、政光外２名汁１団′吐忠口細充途（ｍ／ｍｉへ）汁３団６、前記以外の１＝者、讐□ニジ出願人または代理人氏、名住所（居所）氏名（２）特許出願人・実用新案登録出願人任ＷｒＣ居所）氏名（名称）代表者国籍住所（居ｊ９１）氏名（名称）代表者国籍（３）代理人氏名（６７２４）抜性章居所□同上一一　－４氏名（７０３１）井口定雄一居所同上氏名（一）ＥｎｄＰａｇｅ：３、１．事件の表示一特願昭４９一第５：ＨＯ２号”ニー、連続鋳造における鋳鷹内介在物浮上法３、補正をする者一事件との関係出願人氏名（名称）＜６＠Ｓ）新日本製鉄株式査社４、代理人＜ｊ）明細書オ２頁矛６行「鋳型止部」を「鋳ー上部」とする。　Ｑ）　同オ２頁オフ行「・・・冷却　される。これは温度＜３）ｌｉｅオフ頁、ＩＦ６行「・・・表面は表われ・・・」を「・・・表１ｉｉＫ！！われ・・・」とする。ＥｎｄＰａｇｅ：４

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1310

Bibliographic Information

Removal of mercury contained in gas. Yokota, Noriyuki; Tokuda, Shingo; Ito, Yoshiro; Matsushita, Hiroshi. (Osaka Soda Co., Ltd., Japan). Jpn. Tokkyo Koho (1975), 3 pp. CODEN: JAXXAD JP 50006438 19750313 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 70-124107 19701229. CAN 83:168162 AN 1975:568162 CAPLUS (Copyright 2005 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
JP 50006438	B4	19750313	JP 1970-124107	19701229

Priority Application		
JP 1970-124107	A	19701229

Abstract

An I-contg. compd. and/or I mixt. is adsorbed on an anion exchange resin. The resulting compd. is used to remove Hg from a gas by contact. Thus, a 500 ml aq. soln. contg. 43 g NaI was introduced into a 20 mm-diam. glass column packed with 50 g 15-50 mesh anion exchange resin having the functional group NMe3+ Cl-. The amt. of I adsorbed on the resin was 17 wt.%. H contg. 7500 mg Hg/m3 was passed through the column at 800 l./hr and the Hg concns. after 10, 90, and 250 hr were 2, 4, and 10 mg Hg/m3.

⑲Int.Cl.²　　⑳日本分類　　⑲日本国特許庁　　⑪特許出願公告

B 01 J 1/06
B 01 D 53/00
C 25 B 1/36

13(9) F 112
13(7) A 11
15 F 212.123

特許公報

昭50－6438

⑳公告　昭和50年(1975) 3月13日

発明の数 1

(全 3 頁)

1

㉔ガス中の水銀除去方法

㉑特　願　昭45－124107
㉒出　願　昭45(1970)12月29日

㉓発明者　横田敏之
声器市平田町3の3
同　徳田晋吾
西宮市北口町19の9
同　伊藤嘉朗
尼崎市元浜町2の81
同　松下宏輔
尼崎市西大島字城作676の1

㉕出願人　大阪曹達株式会社
大阪市西区江戸堀1の53

（公害防止関連技術）

発明の詳細な説明

本発明はガス中に含まれる微量の水銀を除去する方法に関する。

例えば水銀法アルカリ塩電解で得られる水素ガス中には水銀を含み、これは微量でも有機化合物の接触還元等に水素を使用する際、触媒毒となるため、あらかじめ実質的に除去しておくことが要求される。

このような場合、水銀の除去方法としては水素を液体アンモニアの真空蒸発により－40℃に冷却してある金属の管状冷却器に送り冷却し、水銀を微粒子に凝縮して除く深冷凝縮法、あるいは水銀蒸気を含むガスを3～5kg/cm²の圧力の下に－30℃以下に冷却して除去する方法があるが、いずれも気体冷却のため膨大な冷媒設備を必要とする。さらにモレキュラーシーブ又は活性炭により選択的に吸着させる方法、あるいは水銀を含むガスを活性炭または塩化アルミニウム上で塩化水銀と硫黄の混合物と接触させる方法があるが前者は比較的能率の悪い欠点があり、又後者は微量な水銀分が完全には吸着されない欠点がある。又化学

2

的方法として塩素水と水銀含有水素ガスを接触させて、水銀塩化物として除去する方法が知られているが操作時の調節が難かしく余分の塩素によりガスを再汚染する欠点がある。又オゾン処理による除去方法も考案されているが後処理の静電分離又は機械的ろ過に難点がある。

本発明は以上の難点を解決するものであつて水銀との反応性に富むヨウ素化合物単独あるいはこれとヨウ素を利用し、加うるにそれらの特異な吸着性を示す陰イオン交換樹脂を併用して、容易にかつ有効にガス中の水銀を除去する方法を提供するものである。

すなわち本発明は、ヨウ素化合物、又はこれらとヨウ素の混合物を吸着せしめた陰イオン交換樹脂に水銀を含むガスを接触せしめることを特徴とするガス中の水銀除去方法である。

このようなヨウ素化合物としては、ヨウ化アルミニウム、ヨウ化亜鉛、ヨウ化カリウム、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化コバルト、ヨウ化ストロンチウム、ヨウ化鉄(II)、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化ニッケル、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化メチレン、α－ヨードナフタリン、β－ヨードフェノール、ヨードベンゼンなどが上げられる。

又本発明に用いられる陰イオン交換樹脂としては、その母体に、$-N(CH_3)_3^+X^-$，$-N(CH_3)_2(C_2H_4OH)^+X^-$，$-N(R)_2$ $-NHR$，$-NH_2$ と$-N(CH_3)_2$，（XはCl^-，OH^-などの陰イオンを表わし，RはCH_3，C_2H_5などのアルキル基を表わす）の如き交換基を有するものが適当である。

本発明に用いる陰イオン交換樹脂は水溶媒系、非水溶媒系のいずれにおいても吸着能を有するものが用いられる。

本発明方法を実施するためには、あらかじめ上記ヨウ素化合物、又はこれらとヨウ素の混合物を

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1312

3

水又は有機溶媒に溶解させて、陰イオン交換樹脂の充填層に流下させることにより充分樹脂にヨウ素化合物、又はこれらとヨウ素の混合物を吸着させて後水銀を含むガスを通ずればよい。本来陰イオン交換樹脂には水溶液系においてヨウ素イオンとして吸着されるものであるが、エタノールの如き有止溶媒には前記ヨウ素化合物のうち例えばヨウ化ナトリウム、ヨウ化メチレンなどはよく溶解し、陰イオン交換樹脂に吸着される、このような場合を含めて、本発明方法におけるヨウ素化合物とはヨウ素イオンになりえて陰イオン交換樹脂にイオン吸着されるものである。

本発明方法は水素以外のガス、たとえば空気、窒素、炭酸ガスなどにも適用しうる。

なおヨウ素分の陰イオン交換樹脂に対する吸着量は樹脂重量の8～95%が適当である。

ここで云うヨウ素分とは、例えばヨウ化カリウムのみを含む溶液、あるいはヨウ素とヨウ化カリウムとの混合溶液中で陰イオン交換樹脂にそれらを吸着せしめた場合、吸着された全ヨウ素を意味するものである。又実施例において重量当りに対し吸着されたヨウ素分が大きい値を示している場合があるが、これは単にヨウ素イオンの吸着量が大きいのみでなく、例えばヨウ素とヨウ化カリウムの混合溶液中では、下記に示す反応式の如きポリヨウ素イオンが生成し、よく吸着されるものである。

$$nI + I^{+} \rightarrow I_{n}^{-} \quad (n : 3, 5\text{など})$$

このようにして、水銀約1,000～40,000 μg/m³（μgは㎎の1,000分の1）を含むガスを空間速度200～4,000 l/Hr で充填層に流通せしめると排出ガス中の水銀濃度は10 μg/m³以下に減少する。

ヨウ素化合物、又はこれらとヨウ素の混合物を吸着した陰イオン交換樹脂とガス中における水銀との反応機構は明らかではないが、最終的には陰イオン交換樹脂上に吸着されたヨウ素分が水銀と反応してこれを捕捉するものと思われる。

本発明に使用する、ヨウ素イオンを吸着した陰イオン交換樹脂はきわめてその製法が簡単であり、かつヨウ素分としてきわめて多く吸着するために水銀に対する吸着能もすぐれ、長時間の連続使用に耐えうるものである。

以下示す比較例および実施例において水銀濃度の測定方法は次の如くである。すなわち充填層の通過前のガス中の水銀濃度（100～10,000 μg/m³）の分析は、北川式ガス検知管（ヨウ化第一銅を吸着せしめたシリカゲル粉を入れたガラス管に被検ガスを流し、そのシリカゲル粉の変色域の長さにより水銀濃度を測定する）により行つた。また充填層通過後のガス中の微量水銀濃度（1～10 μg/m³）の分析は、蒸留一調マンガン酸カリ混合水溶液中に被検ガスを導き、水銀分を吸収せしめ、その吸収液に塩化第一錫を加えて空気でバブリングを行い、水銀を金属蒸気として気化せしめ253.7 mμの紫外線での吸光光度を測定した。

4

比較例　1

粒度15～50メッシュの－N（CH_3）$_3^+$ Cl^-基を有する陰イオン交換樹脂（商品名DIAION・SA11A・三菱化成社製）50 gを内径20 m/mのガラス管に充填し、水銀12,000 μg/m³の水銀ガスを空間速度460 l/Hr で流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度を1時間後に測定したところ12,000 μg/m³であつた。

実施例　1

粒度15～50メッシュの－N（CH_3）$_3^+$ Cl^-基を有する陰イオン交換樹脂（商品名DIAION・SA11A・三菱化成社製）50 gを内径20 m/mのガラス管に充填し、ヨウ化ナトリウム43 gを溶解した水溶液500 mlを流下せしめて陰イオン交換樹脂に充分吸着せしめたところ、樹脂重量当りのヨウ素分の吸着量は約17%であつた。このヨウ化ナトリウム吸着陰イオン交換樹脂に水銀含量7,500 μg/m³の水素ガスを空間速度803 l/Hr で流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は10時間後で2 μg/m³，90時間後で4 μg/m³，230時間後で10 μg/m³であつた。

実施例　2

粒度15～50メッシュの－N（CH_3）$_2$（C_2H_4OH）$^+$ Cl^-基を有する陰イオン交換樹脂（商品名DIAION・SA21A三菱化成社製）50 gを内径20 m/mのガラス管に充填し、ヨウ化カリウム90 gとヨウ素60 gを溶解した水溶液1,200 mlを流下せしめて陰イオン交換樹脂に充分吸着せしめたところ樹脂重量当りのヨウ素分の吸着量は約90%であつた。

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1313

5

このヨウ素分を吸着した陰イオン交換樹脂に水銀含量5,500μg／m³の水素空間速度1,500 l／hrで流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は10時間後で3μg／m³，90時間後で5μg／m³，250時間後で9μg／m³であつた。

実施例　3

粒度15～40メッシュの－N（CH_3）₂（C_2H_4OH）⁺Cl⁻基を有する陰イオン交換樹脂（商品名DIAION・SA21A三菱化成社製）50gを内径20m／mのガラス管に充填し、ヨウ化コバルト50gとヨウ化テトラエチルアンモニウム10gを溶解した水溶液50mlを流下せしめて陰イオン交換樹脂に充分吸着せしめたところ樹脂重量当りのヨウ素分の吸着量は約15%であつた。このヨウ素分を吸着した陰イオン交換樹脂に水銀含量6,000μg／m³の水素を空間速度700 l／Hrで流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は10時間後で4μg／m³，90時間後で5μg／m³，250時間後で9μg／m³であつた。

実施例　4

粒度15～60メッシュの－N（CH_3）₂基を有する陰イオン交換樹脂（商品名Dowex-3ダウケミカル社製）60gを内径20m／mのガラス管に充填し、ヨウ化ナトリウム60gとヨウ素40gを溶解したエタノール1,000mlを流下せしめて陰イオン交換樹脂に充分吸着せしめたところ樹脂重量当りのヨウ素分の吸着量は約68%であつた。このヨウ素分を吸着した陰イオン交換樹脂に水銀含量400μg／m³の塩素ガスを空間速度3501／Hrで流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は10時間後で4μg／m³，90時間後で7μg／m³，250時間後で10μg／m³であつた。

6

⑧特許請求の範囲

1　ヨウ素化合物、又はこれらとヨウ素の混合物を吸着せしめた陰イオン交換樹脂に水銀を含むガスを接触せしめることを特徴とするガス中の水銀除去方法。

⑧引用文献

米国特許　3194629

Chemical Abstracts 67巻　39763j

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1314

JP 51003386 – Derwent Patent Family & English Abstract

4/9/1
DIALOG(R)File 351: Derwent WPI
(c) 2013 Thomson Reuters. All rights reserved.
0001054530
WPI Acc no: 1976-15461X/197609

Heavy metal adsorption agent - comprising hydrohalogenic acid salt of amino deriv activated carbon
Patent Assignee: TOKUYAMA SODA KK (TOKU)

Patent Family (2 patents, 1 countries)							
Patent Number	**Kind**	**Date**	**Application Number**	**Kind**	**Date**	**Update**	**Type**
JP 51003386	A	19760112	JP 197473430	A	19740628	197609	B
JP 1979008474	B	19790416				197919	E

Priority Applications (no., kind, date): JP 197473430 A 19740628
Alerting Abstract JP A
An agent for adsorbing heavy metal and exhibiting a low break-through value and large adsorption capacity, esp. an agent for adsorbing mercury which exhibits long stable adsorption activity is prepd. The agent comprises a hydrogen halide salt of cpd. (I) having >=1 of -NH2, -NH- and N-, gps. and activated carbon. (I) may be inorganic amino cpds., aliphatic amines, alicyclic amines, heterocyclic amines, aromatic amines, amino acids, amides or hydrazides.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: HEAVY; METAL; ADSORB; AGENT; COMPRISE; HYDROHALOGENATION; ACID; SALT; AMINO; DERIVATIVE; ACTIVATE; CARBON

Class Codes

International Patent Classification					
IPC	**Class Level**	**Scope**	**Position**	**Status**	**Version Date**
B01D-0015/00	A	I		R	20060101
B01D-0053/64	A	I	L	R	20060101
B01J-0020/20	A	I	L	R	20060101
B01J-0020/22	A	J	L	R	20060101
C02F-0001/28	A	J	L	R	20060101
C09K-0003/00	A	I	F	R	20060101
B01D-0015/00	C	I		R	20060101
B01D-0053/46	C	I	L	R	20060101
B01J-0020/20	C	I	L	R	20060101
B01J-0020/22	C	I	L	R	20060101
C02F-0001/28	C	J	L	R	20060101
C09K-0003/00	C	J	F	R	20060101

Japan National Classification FI Terms			
FI Term	Facet	Rank	Type
B01D-053/34 136 A			
B01J-020/20 D			
B01J-020/22 B			
C02F-001/28 B			
C09K-003/00 106			
C09K-003/00 108			
C09K-003/00 108 B			
C09K-003/00 108 C			
C09K-003/00 108 D			

Japan National Classification F Terms		
Theme	ViewPoint + Figure	Additional Code
4D002		
4D024		
4D624		
4G066		
4H016		
4G066	AA05	B
4D024	AA09	
4D624	AA09	
4D002	AA28	
4D002	AA29	
4G066	AA33	B
4G066	AA34	B
4G066	AA51	B
4G066	AB07	B
4G066	AB10	B
4G066	AB12	B
4G066	AB13	B
4G066	AB15	B
4D024	AB16	
4D624	AB16	
4D024	AB18	
4D624	AB18	
4H016	AE00	
4H016	AE02	
4H016	AE03	
4H016	AE04	
4D024	BA01	
4D624	BA01	
4D024	BA02	
4D624	BA02	
4D002	BA04	

4D024	BA16
4D624	BA16
4G066	BA20
4D024	BB01
4D624	BB01
4D024	BB08
4D624	BB08
4D024	CA01
4D624	CA01
4D002	CA07
4G066	CA46
4G066	CA47
4G066	DA03
4D002	DA31
4D002	DA32
4D002	DA41
4D002	DA61
4D002	DA70

File Segment: CPI; EngPI
DWPI Class: D15; J01; P34
Manual Codes (CPI/A-N): D04-B02; J01-D01

Original Publication Data by Authority

Japan

Publication No. JP 51003386 A (Update 197609 B)
Publication Date: 19760112
Assignee: TOKUYAMA SODA KK (TOKU)
Language: JA
Application: JP 197473430 A 19740628
Priority: JP 197473430 A 19740628
Original IPC: A61L-9/00 B01D-15/00 B01D-53/02 C02C-5/02
Current IPC: B01D-15/00(R,I,M,EP,20060101,20051110,A) B01D-15/00(R,I,M,EP,20060101,20051110,C) B01D-53/46(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) B01D-53/64(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) B01J-20/20(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) B01J-20/20(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) B01J-20/22(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) B01J-20/22(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) C02F-1/28(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) C02F-1/28(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) C09K-3/00(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,F) C09K-3/00(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,F)
Current JP FI-Terms: B01D-53/34 136 A B01J-20/20 D B01J-20/22 B C02F-1/28 B C09K-3/00 106 C09K-3/00 108 C09K-3/00 108 B C09K-3/00 108 C C09K-3/00 108 D
Current JP F-Terms: 4D002 4D024 4D624 4G066 4H016 4G066AA05B 4D024AA09 4D624AA09 4D002AA28 4D002AA29 4G066AA33B 4G066AA34B 4G066AA51B 4G066AB07B 4G066AB10B 4G066AB12B 4G066AB13B 4G066AB15B 4D024AB16

4D624AB16 4D024AB18 4D624AB18 4H016AE00 4H016AE02 4H016AE03 4H016AE04
4D024BA01 4D624BA01 4D024BA02 4D624BA02 4D002BA04 4D024BA16 4D624BA16
4G066BA20 4D024BB01 4D624BB01 4D024BB08 4D624BB08 4D024CA01 4D624CA01
4D002CA07 4G066CA46 4G066CA47 4G066DA03 4D002DA31 4D002DA32 4D002DA41
4D002DA61 4D002DA70

Publication No. JP 1979008474 B (Update 197919 E)
Publication Date: 19790416
Language: JA

⑲ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-3386
⑬公開日 昭51.(1976) 1.12
⑳特願昭 49-73430
㉒出願日 昭49.(1974) 6.28
審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 7506 46
6939 4A
7433 4A
6947 4A

㉒日本分類
13(1)F2
13(1)F1
13(1)A21
91 C91

㉑Int.Cl²
B01D 15/00
C02C 5/02

特 許 願 (Ⓐ)

昭和49年6月28日

特許庁長官 斉藤英雄殿

1. 発明の名称 新金属吸着剤

2. 発明者
住所 山口県徳山市大字徳山6113番地の14
氏名 藤谷 健介
(他かる)

3. 特許出願人
郵便番号 745
住所 山口県徳山市御影町1番1号
名称 (340) 徳山曹達株式会社
代表者 藤川一郎

4. 添付書類の目録
(1) 明細書 1通
(2) 委任状 1通

明 細 書

1. 発明の名称
新金属吸着剤

2. 特許請求の範囲
$-NH_2$, $-NH-$, および$\rangle N-$, で表わされる原子団の内、少なくとも一種を有する化合物のヘテロ化水素錯塩と活性炭とよりなる新金属吸着剤。

3. 発明の詳細な説明
本発明は新規な金属の吸着剤に係る。詳しくは、極めて高い新金属吸着能力を有する吸着剤であつて、$-NH_2$, $-NH-$, および$\rangle N-$ で表わされる原子団の内、少なくとも一種を有する化合物のヘテロ化水素錯塩と活性炭とよりなる新金属吸着剤である。

従来水銀の吸着剤として、活性炭を用いる試みはなされているが、吸着能が低く、また気体中又は液体中の水銀を極めて低濃度まで除去することはできなかつた。また、活性炭に金属、塩化アンモニウム等の塩化物を添加して、活性炭の吸着能を向上させる試みもなされている。このような試みによつては、まだ本発明の目的とする効果は達成し得ない。

即ち、本発明の目的は、高い吸着能を示し、しかも吸着容量の大きい新金属吸着剤を得ることであり、また、長時間にわたつて安定した吸着活性を示す水銀吸着剤を提供するにある。

更に本発明の目的は、酸性又は塩化性雰囲気中にあつても安定で、吸着活性の低下しない水銀吸着剤を提供するにある。

本発明は、上述の目的及び以下に述べる種々の作用効果を達成するために、$-NH_2$, $-NH-$, および$\rangle N-$ で表わされる原子団（但し、$-NH_2$ 等の如く、一で示した結合手は水素以外の原子と結合しているものとする）の内少なくとも一種を有する化合物のヘテロ化水素錯塩と活性炭とよりなる新金属吸着剤であつて、例えば、新金属吸着剤の製造中に本発明の吸着剤の前駆体（例えばテオセミカルバゾン錯塩と活性炭）を100

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1319

[illegible]

の水準し、5 ppm の水酸イオンを含む水溶液を 3 ml／hr で通液することにより、水酸濃度 1 ppb 以下にまで低下させることができるのである。しかも、このような低い濃度にまで水酸を除去する能力の持続性が極めて大きく、例えば 2 ppb 以下にまで除去する能力は、実験室で 4 0 0 時間も続けることができるのである。

従来から水酸の除去に対しては、種々キレート化剤の用いられることが知られており、例えば、窒素及び硫黄原子を同一分子中に有するキレート剤、特に窒素と炭素原子上の隣接水素等に用いられている。これらのキレート剤は、有効十分な効果効果を有するものもあるがその作業に難点があったり、経時的劣化が大きく、高価となる等の欠点があり、更に、イオン状の水酸に対しては有効であっても、金属との結合の結合力が小さい等の問題もある。また単独又はアルミナ等の担体類にキレート化剤を付着させた吸着剤による空中の水酸基の除去力も報告されている。これらもすでに述べたごく、経時的劣化が大きいという欠点がある。

このような経時的な劣化の原因を調査研究したところ、従来用いられているキレート化合物のほとんどは、窒素原子を持つ化合物であり、これが保存又は使用中に何等かの影響を受けるのではないかという結論を得た。かくして、更にこの窒素原子を含む基礎について、検討を進めた結果、これをハロゲン化水素酸の塩とすることにより、単に経時的な劣化を防止するのみならず、水酸の除去効率を向上し、しかも窒素原子上の水酸基等を飛躍的に増大させ得ることを見出した。それ故本発明は、－NH_2，－NH－，及び－N＜ で表わされる原子団を有する化合物、具体的には一級アミン類、二級アミン類、アミド類、ヒドラジド類，アミノ酸類等よりなる化合物の塩酸塩，臭化水素酸塩，ヨウ化水素酸塩等のハロゲン化水素酸塩と活性炭とよりなる水酸吸着剤である。本発明において、上記－NH_2，－NH－，及び－N＜ で表わされる原子団を少なくとも一個有する化合物のハロゲン化水素酸塩であればよく。該化合物が更に、例えば水酸，酸素，その他の原子又は原子団を有せ持っていてもさしつかえない。従つて、N－H 型，N－C 型等のキレート化剤であつても、それがハロゲン化水素酸と塩を形成する能力があれば本発明の目的に使用することができる。このようにハロゲン化水素酸と塩を形成すると、金属イオン及びイオン状の水酸に対する吸着性能が向上し更に吸着剤の安定性が向上するという効果は、従来全くなく、極めて驚くべきことである。

本発明において、ハロゲン化水素酸の塩の形成させ方は、特に制限とはならない。一般に化学者が通常行っているアミン類のハロゲン化水素酸塩を形成させる方法で十分であり、特に当該技術者にとつて、これ以上の説明は必要としないであろう。

本発明に使用する－NH_2，－NH－，及び－N＜ で表わされる原子団の内少なくとも一個を有する化合物を例示すると、例えば、メドラジン，ヒドロキシールアミン，モノヒドラジンホルメート等の脂肪アミノ化合物（但し、アンモニアは本発明に包含されない）；メチルアミン，ジメチルアミン，トリメチルアミン，エチルアミン，ジエチルアミン，トリエチルアミン，エタノールアミン，ジエタノールアミン，トリエタノールアミン，プロピルアミン，ブチルアミン，エチレンジアミン，N－メチルエチレンジアミン，N,N－ジメチルエチレンジアミン，N,N'－ジメチルエチレンジアミン，N,N,N'－トリメチルエチレンジアミン，N,N,N',N'－テトラメチルエチレンジアミン，ジエチレントリアミン，トリエチレンテトラミン，テトラエチレンペンタミン，ペンタエチレンヘキサミン，ポリエチレンイミン，グアニジン，エチレンジアミン四酢酸，イミノ二酢酸，メチルヒドラジン，ジメチルヒドラジン，テトラメチルヒドラジン等の脂肪族アミン類；ピリジン，ピコリン，ピペリジン，ピペラジン，テトラハイドロイミダゾール，ジクロヘキシルアミン，モルフォリン等

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1320

の複素式アミン類；ピロール，ピリジン，キノリン，オキシン，チオキシン，ピリミジン，ピラジン，ピリダジン，アクリジン，ピピリジル，イミダゾール，イミダゾリン，インドール，プアルン，チミン，シトシン，カフェル，イマチオン等のヘテロ環アミン類；アルリン，フェニレンジアミン，トルイジン，α又はβナフチルアミン，ジフェニルアミン，フェニルヒドラジン等の芳香族アミン類；グリシン，ラクミン，フェニルアラニン，リジン，バスチン，シスチイン，トリプトファン，バリン，メイシン，イソロイシン，メチオニン，チロシン，プロリン，セリン，スレオニン，アルギニン，アスパラギン，グルタミン酸，ヒスチジン，グルタチオン，等のアミノ酸類；尿素，チオ尿素，チオセミカルバイド，アセトアミド，酢酸ヒドラジッド，チオアセトアミド，等のアミド又はヒドラジッド誘導体である。

以上の如く、$-NH_2$，$-NH-$，及び$-N<$で表わされる基中の内，少なくとも一種を1種以上有する化合物のハロゲン化水素酸塩とは或るを混合する方法は、次のように行ってもよい。例えば、水に溶解であれば、ブレンダーを用いてドライブレンドしてもよいし、また、水その他の揮発溶媒の存在下に混合してもよい。また、窒素化合物のハロゲン化水素酸塩が水その他の溶媒に可溶であれば（多くの場合水に可溶である）、これらの水等の溶媒中に窒素を接触して、水その他の溶媒を蒸発乾燥する方法も採用しうる。また接触剤はガス状であっても、粒、液状であってもよいし、更に接触の接触に供する装置によっては、溶融した後、窒素化水素のハロゲン酸塩と混合するとがましい場合がある。この場、窒素化合物を先に活性炭と混合した後、ハロゲン化水素酸塩とすることもできる。本発明によるがましい接触剤の接触は、活性炭に窒素化合物のハロゲン化水素酸塩が均等に担持した状態のものである。また本発明においては、窒素化合物のハロゲン化水素酸塩と活性炭との割合は特に問題とはならず、接触接触がある程度に応じて、適宜決定すればよいが、一般に窒素化合物のハロゲン化水素酸塩の重量割合（例えば0.1％重量）から、後の重量割合で、これを活性炭に十分含ませた後、乾燥することにより得られる程度の含有割合で十分である。この場、窒素化合物のハロゲン化水素酸塩の割合が高にあく、例えば、50％のものを混合物とすることもできるが、一般にこれらの高割は高価であるから、活性炭中の吸着活性点の数パーセントにこれらの高割が吸着した状態で使用するのが有利となる。

以下実施例及び使用例を示す。

実施例　1

二塩酸ヒドラジンの1％重量水400ccに、10～20メッシュの活性炭（クラレケミカル製；商品名「クラレコール10／20」）100gを浸漬し、水切り水分蒸発して吸着剤を製造した。

この吸着剤を、径12cmの筒状管に2cmの高さにわたって充填し（容積約2.3ℓ），管の一端より水蒸を飽和させた空気を3ℓ／minの速さで流入させた。後端より出るガスは、これを冷却分離（東芝ーベックマン型）にかけて、残存する水蒸の濃度を定量した。ここで用いた水蒸飽和蒸気は、空気を水蒸中にバブルさせてあたもので、15mg／ℓ程度の水蒸を含んでいた。

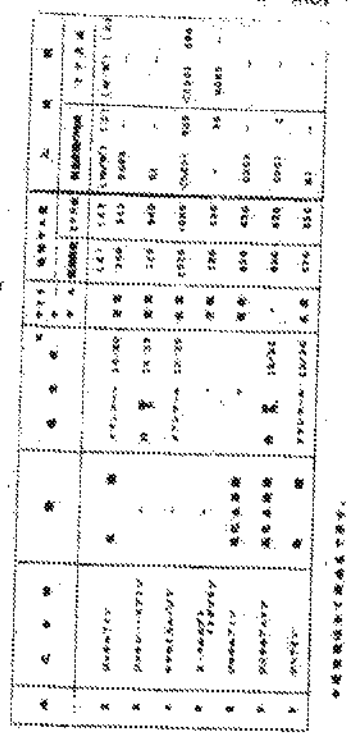
通時の分析結果からみると、吸着剤が有効に働いている間は、出口ガスの水蒸濃度は0.001mg／ℓ以下に保たれるが、吸着剤の能力が衰えるに従い、水蒸濃度は可成り急激に上昇する。本例の吸着剤では、出口水蒸濃度が0.01mg／ℓを超えるまでに通過、常圧で1004ℓの水蒸飽和空気を処理することが出来た。

更に、本例の吸着剤（未使用）を空気中にそのまま2ケ月及び4ケ月保存した後の吸着容量はそれぞれ1050ℓ及び1004ℓであって殆ど変化なかつた。

比較例　1

実施例1において、二塩酸ヒドラジンの代り

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1321



水素水ヒドラジンを用いた所，初めて水洗で当初から0.002㎎／ℓ程度の出口水銀濃度を示し，通気量402で，0.02㎎／ℓに達してしまつた。

又，装填中に3ケ月放置してあいたものは，初めから0.01㎎／ℓの出口濃度を示した。

実施例2～8及び比較例2～6

実施例1と同様にして，化合物，液を異にしたハロゲン化水素酸，硫酸及びキャリヤーガスの種類を変えて行つた結果を第1表に示す。表中(d)の値は，0.001㎎／ℓ以下の水銀濃度を得つた通気量である。

又，表中の比較例は，ハロゲン化水素酸を用いなかつた場合の結果である。比較例の値の㎎／ℓは，通気の初期における水銀濃度をす。

実施例 9

実施例4と同様にして通過した飲食液1.0㎖を，蒸留後1㎖の純水に充填し，水銀濃度5 ppm，食塩濃度2％の標準溶液を5㎖／hrの速さで通過した。流出する液中の水銀濃度は原子吸光度計にかけ，濃度が0.002 ppmを超えるまでに通過した4000倍の液を処理することが出来た。

実施例 10

実施例3に於けるジエチルアミンに代りオキシンを用いた以外は実施例3と同様にして通過した飲食液を実施例9と同様な装置に充填し，銅濃度5 ppmを含む水溶液を流下した結果，純水管下端より流出する液中の銅濃度（実測値）は0.08 ppm以下であつた。

同様に亜鉛について測定した結果実測値は0.05 ppm以下であつた。

特許出願人

横山貿通株式会社

その他以外の発明者

住所　山口県徳山市大字徳山6,229番地
氏名　山本敏宏

住所　山口県徳山市大字徳山6,229番地
氏名　中原勝彦

住所　山口県大島郡大島町鎧作松ケ崎60-12
氏名　原田政文

住所　山口県徳山市大字徳山6,564番地
氏名　倉元信行

以上

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1322

Espacenet

Bibliographic data: JPS544868 (A) — 1979-01-13

CLEANING METHOD FOR AIR

Inventor(s): SEKI MICHIHARU; SAKURAI HIROSHI

Applicant(s): HITACHI LTD

Classification: - International: ***B01D53/02; B01D53/04; B01D53/34; B01D53/50; B01D53/60; B01D53/74; B01D53/81;*** (IPC1-7): B01D53/02; B01D53/04; B01D53/34

- cooperative:

Application number: JP19770069843 19770615

Priority number(s): JP19770069843 19770615

Abstract of JPS544868 (A)

PURPOSE:To remove the harmful substances in air, especially NO2, with a high removing rate and a long life, by contacting the air containing NOx and SOx to the active carbon on which at least one kind out of NH4I, NH4Br and NH4Cl has been supported.

⑲日本国特許庁　　⑪特許出願公開

公開特許公報　　昭54—4868

⑤Int. Cl.²	識別記号	⑫日本分類	庁内整理番号
B 01 D 53/34	108	13(7) A 11	6675—4D
B 01 D 53/02	BAV	13(7) B 6	6675—4D
	104	13(9) F 2	
B 01 D 53/04	BAV	13(9) F 27	6675—4D

⑬公開　昭和54年(1979)1月13日

発明の数　1
審査請求　未請求

(全5頁)

⑭空気浄化法

⑳特　　願　昭52—69843
㉒出　　願　昭52(1977)6月15日

⑰発　明　者　関道治
国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地　株式会社日立製作所中央研究所内

⑰発　明　者　桜井洋
国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地　株式会社日立製作所中央研究所内

⑪出　願　人　株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

⑭代　理　人　弁理士　薄田利幸

明　細　書

発明の名称　空気浄化法

特許請求の範囲

1．ヨウ化アンモニウム、臭化アンモニウム、塩化アンモニウムの少なくとも一種を担持した炭素系物質に窒素酸化物、硫黄酸化物の少なくとも一種を含有する空気を接触して、空気中の有害物質を除去することを特徴とする空気浄化法。

発明の詳細な説明

本発明は、汚染された空気中の窒素酸化物、硫黄酸化物等を除去する空気浄化法に関するものである。

近年、産業文明の発展にともない、工場、自動車などからの排煙、排気などによつて大気が汚染され、有害ガスの濃度は、ますます増大しつつある。

一方、ビルなどの建物の内部の空気は、たばこや事務機械などから出る有害ガスなどによつて、大気よりもさらに汚染されている場合が多い。大気汚染物質の中には、二酸化硫黄、一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物、オキシダント、鉛、粉じんなどがある。

本発明は、これらの汚染物質のうち、窒素酸化物及び又は硫黄酸化物を対象としたものであるが、窒素酸化物及び硫黄酸化物は、それ自身、人体および動植物に対して有害であり、これらを除去することは重要なことである。特に窒素酸化物については大気中の炭化水素と光化学反応を起して、オゾンやPAN(Peroxy acetyl nitrate)などの過酸化物を二次的に生成するので、この窒素酸化物の除去は重要な意味をもつている。なお、常温での空気中の窒素酸化物成分は、主にNOおよびNO₂であるが、このNO₂は、低温で燃料などを燃焼したときに生じたもの、および高温燃焼で発生したNOが、空気中の酸素とさらに結合して生成したものであり、この酸化反応は低温程ど進行しやすく、常温での空気中の全窒素酸化物中にしめるNO₂の割合は大である。さらに、NO₂の毒性はNOの5倍、あるいは10倍ともいわれており、窒素酸化物の中でもNO₂を除去

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1324

することは重要な意味をもつている。

この有害な空気中の窒素酸化物及び硫黄酸化物を除去する方法として、従来一般に行なわれている方法は、活性炭を吸着剤として用いる方法である。この方法は簡便という利点はあるが、除去の機構が単純な吸着のために寿命が短かいという欠点をもつている。

本発明は、この欠点を改良するためになされたものであり、具体的には、ヨウ化アンモニウム、臭化アンモニウム、あるいは塩化アンモニウムを添着した活性炭を用いるものであり、これによつてNO$_2$の除去率と寿命を著しく増大することができる。われわれは、さきに、本発明のごときハロゲン化アンモニウムを添着した活性炭に前記窒素酸化物等を含む排ガスとアンモニアとを接触させて、排ガス中の窒素酸化物を除去する方法を見出した（特公、昭50－4622）。このように、この技術では排ガスにアンモニアを同時に添加することが排ガス中窒素酸化物除去に必要であるが、本発明は、窒素酸化物硫黄酸化物の少なくとも一

(3)

分解されることによつて、除去される。しかし、排ガス中の窒素酸化物濃度が150～400ppmと高いためにアンモニアを供給しなければ、除去率、および寿命を維持することはできない。

$$NO+NH_3+\frac{1}{4}O_2 \rightarrow N_2+\frac{3}{2}H_2O \quad (1)$$

$$NO_2+\frac{4}{3}NH_3 \rightarrow \frac{7}{6}N_2+2H_2O \quad (2)$$

このように、窒素酸化物の除去機構が、本発明では触媒への吸着であり、一方先の特公昭50－4622の場合は、触媒上での分解反応である。ここで除去機構が異なる結果として、活性炭に添着するハロゲン化アンモニウムの種類の違いによる除去性能が本願の室温脱硝と、先の特許発明の場合とで異にしていることは興味深いことである。つまり、本願ではヨウ素が最も効果が大で、つぎが、塩素、臭素の順であるのに対して、先の特許発明の場合は臭素が最も効果大で、つぎが塩素、ヨウ素の順である。

つぎに、これらのハロゲン化アンモニウム添着活性炭を用いた空気中窒素酸化物除去特性を実施例によつて説明する。

(5)

種を含む空気を、アンモニアと共存させることなしに、ハロゲン化アンモニウム添着活性炭と接触させることによつて、空気中の窒素酸化物を除去するものである。

本発明において、アンモニアを共存させることなしに除去できる理由は、反応が前記特公昭50－4622の場合と本質的にことなるためであり、これは反応温度、および窒素酸化物の濃度の違いが関与している。すなわち、本発明では、対象にしている温度が室温で、比較的低温のために、NO$_2$が活性炭に添着されたハロゲン化アンモニウムと結合することによつて除去され、しかも、NO$_2$濃度が0.003～0.2ppmと低いために、活性炭に添着された比較的少ない量のハロゲン化アンモニウムであつても除去率と寿命を十分維持することができる。一方、先の特公、昭50－4622では対象のガスがボイラー排ガスのために温度が130℃付近と比較的高いので、触媒上でハロゲン化アンモニウムから遊離されたアンモニアと窒素酸化物とが反応し、下式(1)、(2)のように窒素に

(4)

以下、本発明を実施例を参照して詳細に説明する。

1．NH$_4$I添着活性炭を用いたNO$_2$除去活性炭として、ヤシガラを水蒸気賦活した破砕状活性炭の4～8メッシュ（4.76～2.39mm）の粒度のものを用い、この活性炭にその充填容積に対して$\frac{1}{2}$の容積のNH$_4$I水溶液を含浸し、130℃、2時間、乾燥器中で乾燥してNH$_4$I添着活性炭を作つた。活性炭に対するNH$_4$Iの添着量は5重量％である。

このNH$_4$I添着活性炭の1.5ccを内径13mmの反応管に充填し、相対湿度55％の水蒸気とNO$_2$濃度1.0ppmを含む空気を反応管に流入し、温度18℃、SV（空間速度）100,000h^{-1}の条件で行なつたNO$_2$除去率の経時変化の結果を第1図の曲線1に示す。

比較のために上記と同様の条件下で行なつた上記活性炭のみの場合のNO$_2$除去率の経時変化の結果を第1図の曲線2に示す。

この結果から、明らかに本発明によるハロゲ

(6)

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1325

ン化アンモニウム添着活性炭が、活性炭のみの場合にくらべて、すぐれたNO₂除去性能をもつていることがわかる。なお本実験はNO₂濃度が実際の環境濃度（環境基準はNO₂濃度の一時間値の一日平均が0.02ppm以下）にくらべ著しく高い加速寿命実験である。

2．NH_4Br添着活性炭を用いたNO₂除去

NH_4Br添着活性炭の製作、およびこれを用いたNO₂の除去率の経時変化実験を、前1項のNH_4Iの場合と同様な方法で行ない、実施例1のヨウ化アンモニウムに比較すれば若干劣るが、活性炭のみの曲線2に比較して著しくすぐれた結果（第1図の曲線3）をえた。

3．NH_4Cl添着活性炭を用いたNO₂除去NH_4Cl添着活性炭の製作、およびNO₂除去率の経時変化実験を、前記1項のNH_4Iの場合と同様な方法で行ない、ヨウ化アンモニウムには若干劣るが臭化アンモニウムよりもより優れた結果（第1図の4）をえた。

4．上述1～3項はハロゲン化アンモニウム添着

(7)

ついて主に述べたが、NOについても一部はNO₂と同様に本発明の実施に用いた触媒で吸着除去され、その吸着能は活性炭に較べて大であることが実験で確かめられている。

前記の説明では窒素酸化物の除去方法についてのみ述べたが、本発明では窒素酸化物の他硫黄酸化物或いは前記二者の混入されたものについても除去が可能なものであり、次に硫黄酸化物の除去方法についても説明する。

5．NH_4I添着活性炭を用いたSO₂除去活性炭として、ヤシガラを水蒸気賦活した破砕状活性炭の4～8メッシュ（4.76～2.39㎜）の粒度のものを用い、この活性炭に、その充填容積に対して$\frac{1}{2}$の容積のNH_4I水溶液を含浸し、130℃、2時間、乾燥器中で乾燥してNH_4I添着活性炭を作つた。活性炭に対するNH_4I添着量は5重量%である。

このNH_4I添着活性炭の1.5ccを内径13㎜の反応管に装填し、相対湿度55%の水蒸気とSO₂濃度5.0ppmを含む空気を反応管

(9)

活性炭の製作法として、ハロゲン化アンモニウム水溶液を活性炭に含浸し、後乾燥する方法を行なつたが、活性炭にハロゲン、あるいはハロゲン化水素を吸着後、さらにアンモニアを接触させて処理したものもハロゲン化アンモニウム添着活性炭と同様のNO₂除去性能をうることがわかつた。

さて、以上の実施例の測定条件はNO₂の濃度10ppmと実際の環境基準濃度0.02ppm以下にくらべて著るしく高い。したがつて第1図に示した寿命は実際には著るしく延長される。

第2図にNO₂濃度1.0ppm、0.1ppm（他の空間速度等の諸条件は前記実施例と同じ）で実施した場合のNO₂除去率を示す。これによると環境基準濃度の数倍程度のガス濃度では極めて可使用時間を長くすることができることが明らかである。

第2図において曲線5は1.0ppm、曲線6は0.1ppmの場合を表わす。

また、実施例では窒素酸化物としてNO₂に

(8)

に流入し、温度20℃、SV（空間速度）100,000h^{-1}の条件で行なつたSO₂除去率の経時変化の結果を第3図の7に示す。

比較のために上記と同様の条件下で行なつた上記活性炭のみの場合のSO₂除去率の経時変化の結果を第3図の曲線8に示す。この結果から明らかに本発明によるハロゲン化アンモニウム添着活性炭が活性炭のみの場合にくらべて、すぐれたSO₂除去性能をもつていることがわかる。なお、本実験はSO₂の濃度が、実際の環境濃度（環境基準は0.04ppm）にくらべ著しく高い加速寿命実験である。

6．NH_4Br添着活性炭を用いたSO₂除去

NH_4Br添着活性炭の製作、およびこれを用いたときのSO₂除去率の経時変化実験について、前記実施例第1項と同様の方法で実施し、ヨウ化アンモニウムの場合には若干劣るが、活性炭のみの場合に比較して著るしく優れた結果（第3図の曲線9）を得た。

7．NH_4Cl添着活性炭を用いたSO₂除去。

(10)

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1326

NH_4Cl添着活性炭の製作、およびSO_2除去率の経時変化実験を、前1項のNH_4Iの場合と同様な方法で行ない、臭化アンモニウムより若干劣るが活性炭のみのものよりもより優れた結果（第3図の曲線10）をえた。

8．上述の実施例5～7ではハロゲン化アンモニウム添着活性炭製作法として、ハロゲン化アンモニウム水溶液を活性炭に含浸し、後乾燥する方法を行なつたが、活性炭にハロゲン、あるいはハロゲン化水素を吸着後さらに、これにアンモニアを接触させて処理したものも、ハロゲン化アンモニウム添着活性炭の場合と同様のSO_2除去性能をうることがわかつた。

なお、以上の実施例では窒素酸化物と硫黄酸化物が単独のもので示したが、混合されて空気中に含まれている場合でも勿論除去しうるものであり、室内空気浄化法としては装置等も簡単なもので済み、極めて有効なものである。

以上説明したように本発明のハロゲン化アンモニウム添着活性炭を空気中の窒素酸化物並びに硫

(11)

ある。

代理人　弁理士　~~毒後明夫~~

黄酸化物の除去用フイルタに用いることにより、従来用いられている活性炭フイルタにくらべて著しく除去性能を高めることができ、その効果は大である。

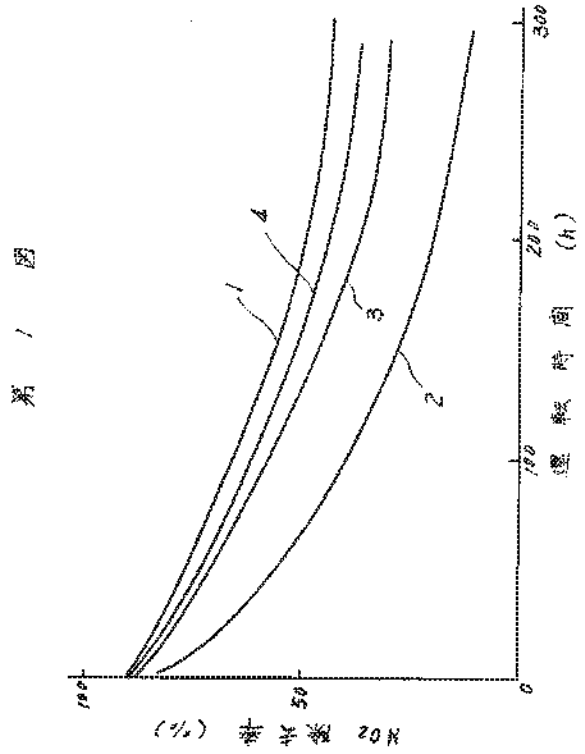
図面の簡単な説明

第1図は、本発明のハロゲン化アンモニウム添着活性炭のNO_2除去率の経時変化を示すものであり、1はヨウ化アンモニウム添着活性炭、2は、活性炭のみ、3は臭化アンモニウム添着活性炭、4は塩化アンモニウム添着活性炭をフイルタとして用いた場合の特性である。なお、流通ガス組成は、NO_2 1.0ppm、H_2O相対湿度で55%を含む空気であり、実験条件は、温度18℃、SV 100,000h^{-1}である。

第2図は、第1図1（NO_2濃度1ppmの場合）と同一条件のデータにNO_2濃度が0.1ppmの場合のNO_2除去率の経時変化を示したものである。

第3図は本発明のハロゲン化アンモニウム添着活性炭の二酸化硫黄除去率の経時変化を示す図で

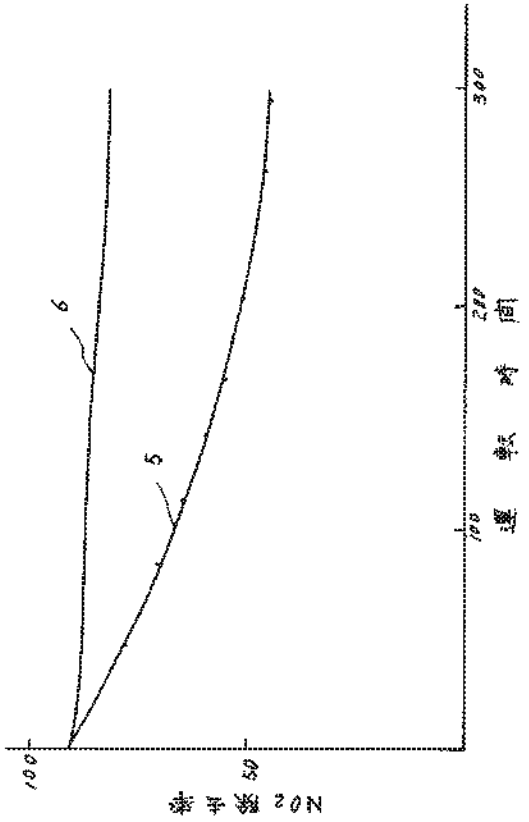
(12)



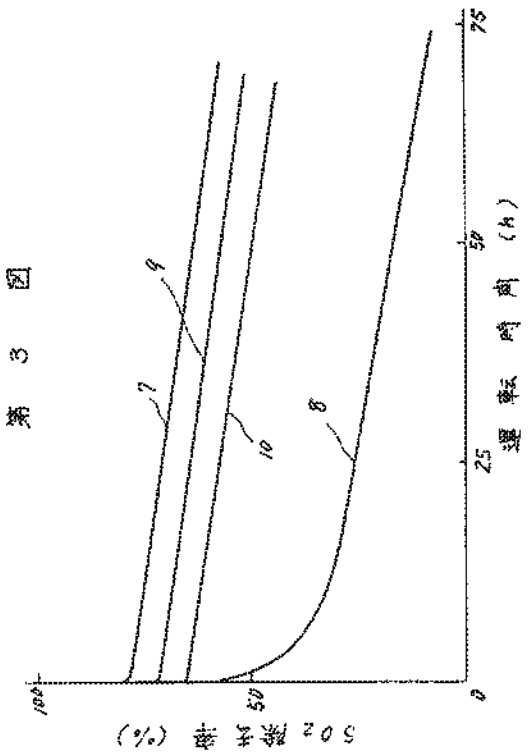
(13)

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1327

第2図



第3図



PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1328

Document under Articles 201 and 203 of Patent Act

◎ Right Classification	Patent.
◎ Receiver	Commissioner of KIPO.
◎ Reference Number	2426
◎ Application Date	2002.05.14
◎ International Patent Classification International Patent Classification International Patent Classification	C10G 67/16 C10G 45/00 F02C 7/22
◎ Korean Title of Invention	SYSTEM AND METHOD FOR OIL FUEL BURNING INTEGRATEDCOMBINED CYCLE POWER GENERATION
◎ English Title of Invention	SYSTEM AND METHOD FOR OIL FUEL BURNING INTEGRATEDCOMBINED CYCLE POWER GENERATION
◎ Applicant	
Organization name	JGC CORPORATION
Patent Customer Number	5-1998-095866-2
◎ Agent	
Person name	Su-Gil Jang
Agent's Code	9-1998-000482-8
Registration Number of General Power of Attorney	2001-022043-0
Person name	Guk-Chan Ahn
Agent's Code	9-1998-000382-0
Registration Number of General Power of Attorney	2001-022046-1
◎ Inventor	
Name in Korean	OKADA,Tsuyoshi
English person name	OKADA,Tsuyoshi
Address	Secure Information
Nationality	JP
Name in Korean	MASHIKO,Yoshinori
English person name	MASHIKO,Yoshinori
Address	Secure Information
Nationality	JP
Name in Korean	SASAKI,Tomoyoshi
English person name	SASAKI,Tomoyoshi
Address	Secure Information
Nationality	JP
Name in Korean	INOMATA,Makoto

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

English person name	INOMATA,Makoto
Address	Secure Information
Nationality	JP

◎ Indication of International Application

International Application Number	PCT/JP2000/07988
Date of International Application	2000.11.13

◎ Claim of Priority

Application Country	JP
Application kind	Patent.
Priority - Application Number	JP-P-1999-00323504
Priority - Filing Date	1999.11.15
Certificate	Unattached.

◎ Purport

We submit the present document under article 201 and 203 of Patent Act. Agent Su-Gil Jang (Signature) Agent Guk-Chan Ahn (Signature)

◎ Official Fee

Application Fee	20 page(s) 29,000 won.
Additional Application Fee	11 page(s) 11,000 won.
Priority Fee	26,000 1 case the won.
Examination Fee	0 claim 0 won.
Total	66,000 won.

◎ Status of Designated Contracting Party

EP	DE,ES,FR,GB,IT
Country Patent	IN,KR,SG,US

◎ Attached Documents

Secure Information

PCT Patent Specification

◎ Specification

Title of Invention(Device)

SYSTEM AND METHOD FOR OIL FUEL BURNING INTEGRATEDCOMBINED CYCLE POWER GENERATION{SYSTEM AND METHOD FOR OIL FUEL BURNING INTEGRATEDCOMBINED CYCLE POWER GENERATION}

Technical Field

The invention relates to petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation system and method.

Background Art

By rotating the gas turbine using the combustion gas which puts the fuel gas in the fire and in which the power generation is obtained for the power generation in the burnt combined-cycle power generation the petroleum fuel is performed and by rotating the steam turbine at the steam which is manufactured by collecting the waste heat from the high temperature exhaust gas in which moreover, the power generation is ejected from the gas turbine it is performed. The thermal efficiency of about 49 % is achieved and the unique combined-cycle power generation of such form can realize the efficient use of energy with the total calorific value.

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

KIPO

The technology binding the electric power system for performing such unique combined-cycle power generation and the fuel manufacturing system for producing the gas turbine fuel oil is disclosed in JP9-189206 A moat. For example, in JP9-189206 A is the fuel manufacturing system, it is distilled so that the stock (crude oil) is separated into the low ratio equivalence point part and high temperature boiling part and the base boiling point part is supplied to the fuel oil tank using the pump and whereas the fuel oil is sent to the combustor of the gas turbine system within the electric power system through the transfer line from tank and the gas turbine the thereafter is operated the high temperature boiling part is used as the boiler fuel for operating the steam turbine.

In the meantime, it to produce the electricity of being possibly many from the daily basis calorie of the raw material oil is necessary to extract the light oil for the gas turbine in the rate of being high from the raw material oil. But if the light oil is extracted with the rate of being high in the residual oil, the high-viscosity is and moreover, amount of the impurity like the heavy metal like vanadium and sulfur increases.

When the residual oil containing many heavy metal of the amount is used as the boiler fuel , it rises to about 1300 ℃ of exceeding the melting point of the impurity like the vanadium in which the flame temperature of the burner within the boiler is contained in the residual oil. The fused vanadium which is adhered to the metal surface of the inner side of the boiler among fused impurities causes the high-temperature corrosion. Therefore, for example, when the high doping residual oil including at least 100ppm vanadium is used as the boiler fuel , the volume is enough large and the boiler furnace (boiler combustion furnace) preventing the generation of the ultra-high temperature part and is equipped with the structure of being particular of to adding the neutralizing agent like magnesium in and, the boiler fuel combustion need to be prepared for. Therefore, it has the cost problem of ascent like the increase of the running cost and construction cost.

Moreover, the efficiency of the boiler pedestal total using the residual oil is 40 % or less lower than the efficiency of the general gas turbine power generation. Therefore, the light oil obtained from the raw material oil is used as the fuel for the gas turbine power generation and the residual oil (heavy oil) is used as the fuel for the boiler pedestal total. So the total efficiency is decreased to about 44 % ~ 48 %.

Detailed Description of Invention(Device)

Therefore, the improved petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system which efficiently can use the raw material oil so that the object of the present invention perform the power generation is provided.

Another object of the invention is to provide the improved petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method for efficiently using the raw material oil it performs the power generation.

According to one aspect of the present invention, to produce the synthetic gas containing the division means for separating the raw material oil consisting of stock and/or the heavy oil into the hard part (light portion) and heavy fraction (heavy portion) and the fuel manufacturing system, equipped with the refining means for refining the hard part in order to obtain the fuel oil, and hydrogen gas and carbon monoxide gas, the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system including the gasification system, gasifying the heavy fraction and the gas turbine electric power system, it is to do and for operating the gas turbine as fuel using the fuel oil and synthetic gas and the steam turbine electric power system it is to do and for operating the steam turbine using the steam manufactured by the heat collected from the exhaust gas of the gas turbine is provided.

The tank in which the fuel manufacturing system stores the fuel oil is included and the supply of the fuel oil is configured to be additionally required as the supplementary fuel for the gas turbine electric power system requiring the successive supply of the synthetic gas as the basic fuel in the gasification system and controlling the generated energy according to the power demand from tank.

The division means includes the distillation means and the hydrotreating unit it includes solvent atrophy means (the solvent deasphalting means, and the solvent deasphalting means) and for refining the hard part so that the refining means satisfies the specification for gas turbine fuel.

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

In order to produce the compressed air in which the gas turbine electric power system is supplied to the combustor of the gas turbine, the compression turbine connected to the gas turbine is included and the partial oxidation of the heavy fraction is configured to be performed using the compressed air in which the gasification system is supplied from the compression turbine.

The oxygen separation unit in which the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system is provided between the gas turbine electric power system and gasification system further is included and in order to produce the compressed air in which the gas turbine electric power system is supplied to the combustor of the gas turbine, the compression turbine connected to the gas turbine is included and the low temperature separation of oxygen is performed from the part of the compressed air in which the oxygen separation unit is supplied from the compression turbine and the partial oxidation of the heavy fraction is configured to be performed using the oxygen in which the gasification system is supplied from the oxygen separation unit.

The oxygen assembly unit in which the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system separates oxygen from air using the pressure swing adsorption method further is included and the partial oxidation of the heavy fraction is configured to be performed using the oxygen in which the gasification system is supplied from the oxygen assembly unit.

The division means includes the distillation means and solvent atrophy means and it is the residue separated from the heavy fraction of the raw material oil in which the heavy fraction supplied to the gasification system is obtained with the distillation means by the solvent atrophy means and the residue is uniformly dispersed in water and water is configured to be supplied to the water slurry fuel to the gasification system.

It is configured to have the power generation capacity which is greater than the generated energy can obtain using the total amount of the synthetic gas in which the gas turbine electric power system is comprised of the gasification system.

The mixed firing of the synthetic gas which is the gas phase and the fuel oil in which the gas turbine electric power system is the liquid state is configured to be performed.

The gas turbine electric power system includes the gas turbine respectively driven with the synthetic gas and the multiple gas turbines having the gas turbine respectively driven with the fuel oil.

The regularly the synthetic gas is supplied to the action gas turbine as the basic fuel and it is configured to be supplied to the action gas turbine as the supplementary fuel so that the fuel oil control the generated energy according to the power demand.

According to another aspect of the present invention, to produce the synthetic gas containing the hard part which is substantially the specification for gas turbine fuel all amounts satisfied of the raw material oil consisting of stock and/or the heavy oil and the fuel manufacturing step, of separating according to the heavy fraction which is the residue of the raw material oil after separating the hard part and hydrogen gas and carbon monoxide gas, the petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method including the gas turbine stage of development, of performing the power generation based on the hard part supplied to the supplementary fuel in order to substantially perform the power generation based on all amounts and control the generated energy according to moreover, the power generation demand, of the gasification stage of the substantially gasifying all amounts of the heavy fraction and the synthetic gas supplied to the basic fuel and the steam turbine stage of development of performing the power generation using the steam manufactured by the exhaust gas of the high temperature obtained in the gas turbine stage of development through the partial oxidation is provided.

When having the dilatometric softening temperature in which the heavy fraction in which the gasification stage is obtained in the fuel manufacturing step exceeds 140 ℃, the heavy fraction is uniformly dispersed into water and the water slurry fuel is formed and to produce the synthetic gas the water slurry fuel is gasified when being 140 ℃ or less, the heavy fraction is formed into the emulsion fuel, the emulsion fuel to produce synthetic gas is gasified with the thereafter and when the dilatometric softening temperature is 110 ℃ or less, is configured to maintain the heavy fraction

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

in the state of the high temperature and the heavy fraction to produce synthetic gas is configured to be gasified with the thereafter.

The fuel manufacturing step comprises the distillative separation step, and the solvent atrophy separating step, the distillative separation step, and the refining step of refining the hard part obtained through the solvent atrophy separating step through the hydrotreating (hydrotreatment).

So that the gasification stage perform the partial oxidation, the compressed air manufactured in the gas turbine stage of development is configured to be used.

The step of manufacturing oxygen from the compressed air in which the petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method is comprised of the gas turbine stage of development through the low temperature separation further is included and the partial oxidation is configured to be performed using the oxygen in which the gasification stage is made.

The step that the petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method manufactures oxygen using the pressure swing adsorption method further is included and the partial oxidation is configured to be performed using the oxygen in which the gasification stage is made.

The fuel manufacturing step includes the distillative separation step separating the raw material oil according to the first hard part and the first heavy fraction, and the solvent atrophy separating step of separating the first heavy fraction according to the second heavy fraction and the gasification stage uniformly disperses the second heavy fraction into water and the water slurry fuel is configured to be manufactured and the water slurry fuel be gasified with the thereafter through the part combustion. As to the solvent atrophy, the second hard part and pitch dilatometric softening temperature exceed 140 ℃.

At the same time, in order to put the hard part in which the gas turbine stage of development is the liquid state and the synthetic gas which is the gas phase in the fire, the mixed firing is configured to be performed.

The power generation in which the gas turbine stage of development uses the synthetic gas and the power generation using the hard part are separately performed and it for the auxiliary power generation in which the power generation using the synthetic gas is performed to the basis power generation and the power generation using the hard part supplements the basis power generation is configured to be performed.

Brief Description of the Drawings

Figure 1 is a schematic diagram showing the overall structure of the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system according to the preferred embodiment of the invention.

Figure 2 is a schematic diagram the structure of the part oxidation unit included in the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system illustrated in Figure 1 is shown.

Figure 3 is a schematic diagram an example of the included electric power system is shown within the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system illustrated in Figure 1.

Figure 4 is a schematic diagram the dissimilar example of the electric power system included within the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system illustrated in Figure 1 is shown.

Embodiment

It will be explained in less than in which the preferred embodiment of the invention is attached.

Figure 1 is a schematic diagram showing the overall structure of the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system according to the preferred embodiment of the invention.

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

KIPO

Raw material oils (1, feed oil) in fig. 1 is divided into the hard part in the system for splitting (2) of the fuel oil manufacturing system (20) and the heavy fraction. Fuel oil (the refined light oil, and 30) are obtained from the hard part in the hydrotreating unit (31). After the fuel oil (30) is temporarily stored in the intermediate tank (32) if necessary, it is supplied to the gas turbine electric power system (5, refer to Figure 3) of the electric power system (7) as the gas turbine fuel. In the meantime, the heavy fraction is gasified in the gasification system (4) and synthetic gases (50, syngas) are obtained. The synthetic gas (50) is used as moreover, the gas turbine fuel. Therefore, in this preferred embodiment, to produce the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system is the gas turbine fuel, the raw material oil of all amounts can be substantially used.

The raw material oil (1) can be the mixture of stock or the heavy oil or stock and heavy oil. Moreover, the heavy oil includes the atmospheric pressure residual oil or the vacuum residual oil. The defect the raw material oil like the sinus medii acid superhard stock (Aribian extra light crude oil) collecting the gas turbine fuel having many with the impurity which is less of the amount is used for the raw material oil (1) in the subsequent description. The raw material oil firstly salt removing is processed in (is not illustrated) desalting section. In the salt removal treatment, the raw material oil and water are together mixed in order to convert salinity and clay ingredient into the water solution condition and the alkali metal influencing the bad effect on the gas turbine is removed. Thereafter the raw material oil (1) which is salt manufactured is sent to the system for splitting (2).

In the system for splitting (2), the raw material oil (1) is supplied to the atmospheric pressure distillation top (21) as the distillation means in which firstly the raw material oil (1) is separated into light oil (the atmospheric pressure light oil, and 22) having for example, the boiling point less than 340 ℃ ~ 370 ℃ and the atmospheric pressure residual oil (23) having the higher boiling point. Thereafter, in the atmospheric pressure residual oil (23) is furnace (the heating furnace, and the Figures are omitted), the predetermined temperature is heated and thereafter it is supplied to the vacuum distillation tower (24) which is the distillation means in which the atmospheric pressure residual oil (23) has for example, the atmospheric pressure boiling point less than 565 ℃ and which is separated into the vacuum light oil (25), which is the light component within the atmospheric pressure residual oil (23) and vacuum residual oil (the heavy fraction, and 26) which are the heavy component.

As been aforementioned in this preferred embodiment, because the raw material oil of the relative high quality is used the vacuum residual oil (26) can be more separated from the solvent atrophy unit (27) as the solvent extracting means from the heavy fraction (29) which is the residue and the atrophy oil (28) which is the hard part. According to difference of the solubility about the solvent for example, the vacuum residual oil (26) and solvent are provided to the ruling office and bottom side of top, it is performed as the vacuum residual oil (26) been separated according to the hard part and heavy fraction. The atrophy oil (28) which is the hard part obtained in this way is mixed with the vacuum light oil (25) to the light oil (22) and it is supplied to the hydrotreating unit (31) as the refining means. In order to collect the possibly many hard part, the preceding operation performed in the system for splitting (2) is called as for example, the deep-drawing (deep drawing) which nearly collects the hard part which is 80 volume % (vol%) in the system for splitting (2) to the fuel oil of the raw material oil (1). Therefore, after most of hard parts are collected the heavy fraction (29) which is the residue is the high-viscosity and therefore it is obtained as the solid pitch having for example, the pitch dilatometric softening temperature (pitch softening point) more than 140 ℃.

Impurity such as a small amount of metal that the compressed hydrogen sent in the hydrotreating unit (31) from (the vacuum light oil (25) and atrophy oil (28) are mixed) light oil (22) and hydrogen manufacturing plant passes the catalyst bed and is introduced within the hydrocarbon molecules of the light oil (22)., and sulfur and nitrogen are removed. When being the liquid state and being necessary light oil (22, and the refinement light oil) from which the impurity is removed are stored in the room temperature as the fuel oil (30) supplied to the gas turbine electric power system (5) within the intermediate tank (32).

It corresponds to the hard part in which the fuel oil (30) is satisfied the enumerated specification for gas turbine fuel in the gas turbine fuel oil or claim.

In the meantime, the heavy fraction (29) is supplied to the gasification system (4). It is difficult that the heavy fraction (29) does with the handling (in other words, the storage / carrying) when being

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1334

in the normal temperature. Therefore the heavy fraction (29) is formed at the pretreatment unit (41) into slurry. In the pretreatment unit (41), the heavy fraction (29) which is the form of the cooled solid pitch is pulverized and thereafter water and dispersing agent are added and it is changed to the residue – water slurry (40) using the residue – water (residue-water) mixing device for example.

The slurry (40) in which the viscosity is controlled by the residue - water mixing unit is gasified in the part oxidation unit (42). Figure 2 is drawing schematically showing the structure of the part oxidation unit (42). The slurry (40) and high pressure stream (steam) in the part oxidation unit (42) are divided into 1200 ℃ ~ 1500 ℃ firstly it is heated and the H2 (hydrogen), which is the main component through the partial oxidation under the processing condition of 2 ~ 85 kg / ㎠ the gas and the slag including the CO (the carbon monoxide). In the quench (quenching room) in which the gas obtained in this way is provided on the bottom side of the reactor (43), it gets rid of the majority of the carbon which is rapidly cooled by water by for example, 200 ~ 260 ℃ and does not react. It is sent to the dust scrubber (44) in which it completely removes the carbon in which after like this , and the gas a little bit remains and which does not react and it is sent to the heat exchanger (45) in which thereafter the gas is cooled in a room temperature. Thereafter, the H2S in the acidity gas absorption tower (46) comprises the high purity CO gas and H2 gas it is selectively absorbed and the part of the acidic gas like the CO2 is moreover absorbed. And the synthetic gas (50) used as the gas turbine fuel is obtained. Expander (the expander, and the Figures are omitted) for decreasing the pressure of the synthetic gas (50) when being necessary between the gasification system (4) and electric power system (7) are provided.

The oxygen separated from the oxygen separation unit (62) from air may be used in the part oxidation unit (42). For example, when being necessary, the oxygen exceeding 10000 Nm3 / h of the amount of the air low temperature processing unit is used in the part oxidation unit (42) as the oxygen separation unit (62). So that it at low temperature liquidizes to the pole and the air low temperature processing unit separate air into the oxygen (O2) gas and nitrogen (N2) gas, air is and distills classified and the oxygen gas of the high purity is obtained but it is appropriate. As the air used in the oxygen separation unit (62), the compressed air which is later explained and is used in the gas turbine for combustion is used.

Figure 3 is drawing an example of the included electric power system (7) is schematically shown in the petroleum fuel-burning type integrated combination cycle electric power system illustrated in Figure 1.

In fig. 3, the electric power system (7) is the form of the combined cycle power generation system in which gas turbine (71, and the turboexpander) and steam turbine (74) are combined. Air is compacted by the compression turbine (70a) rotating on the gas turbine (71) and coaxial. It is for the gas turbine fuel with the combustion key and the compressed air is supplied to the combustor (70) and the gas turbine is operated with the combustion gas so that electricity is generated in the generator (72).

The compressed air obtained through the compression turbine (70a) is supplied to the oxygen separation unit (62) after the pipe system for spreading at the upper stream of the combustor (70). Particularly, in the compression turbine (70a) is the combustor (70), for example, the compressed air of about 20 ~ 30 kg / ㎠ is supplied for combustion and the part of this compressed air is supplied to moreover, the oxygen separation unit (62).

In the meantime, the exhaust gas of the high temperature ejected from the gas turbine (71) is supplied to the waste-heat boiler (73) and steam is generated to the heat of the exhaust gas. The steam turbine (74) is driven and steam generates electricity in the generator (75). In turbines (71, 74) is fig. 3, it has its own output shaft. However these can be moreover arranged as the coaxial.

In fig. 3, the combustor (70), the compression turbine (70a) , and the gas turbine (71) and generator (72) configure the gas turbine electric power system (5) and the waste-heat boiler (73) , and the steam turbine (74) and generator (75) configure the steam turbine electric power system (5a).

Figure 3 shows the gas turbine electric power system (5), only, one gas turbine (71). In the meantime, according to the multiple gas turbines the number of gas turbine which provided is operated is the demand, it can be formed in order to is controlled to control the generated energy.

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1335

In the example of fig. 3, at the same time the liquid fuel oil (30) and gas synthetic gas (50) can be supplied to the gas turbine (71) for the mixed firing.

Figure 4 is drawing the dissimilar example of the electric power system (7) included in the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system illustrated in Figure 1 is schematically shown.

In fig. 4, the gas turbine electric power system (5) includes the gas turbine (GTA1 ~ GTAm) of the m uses the synthetic gas (50) as fuel and the n-number of the gas turbine (GTB1 ~ GTBn) using the fuel oil (30) as fuel. Was not even if illustrated. However the steam turbine electric power system (5a) is provided like moreover, the example of fig. 3.

In the example of fig. 4, the gas turbine (GTA1 ~ GTAm) is driven for the base load (basic load), in other words, the firm output and it is driven for the auxiliary output in which the gas turbine (GTB1 ~ GTBn) supplements the firm output when the demand is enhanced.

The synthetic gas (50, CO + H2) in which the pressure is adjusted is supplied to the gas turbine (GTA1 ~ GTAm) after the pipe system so that the power generation is performed. The synthetic gas is used as the basic fuel. Therefore the consecutively is supplied to the gas turbine (GTA1 ~ GTAm) for the night time in which for example, the demand is less regardless of the size of the demand. In this preferred embodiment, the raw material oil of about 60 ~ 80 volume % is manufactured with the gas turbine fuel oil. Therefore when the large-scale power generation is requested, the part of the fuel oil is used as the supplementary fuel for controlling the generated energy. In this case, according to the change of the demand, the fuel oil is supplied to at least one gas turbine (GTB1 ~ GTBn) from the intermediate tank (32). In such configuration, the small scale, it can manage to the large-scale and the power supply is guaranteed for the maximum demand.

According to the aforementioned preferred embodiment of the invention, the raw material oil (1) is separated into the hard part and heavy fraction and it is gasified the synthetic gas in which it is used to the hard part obtain the gas turbine fuel oil and the heavy fraction is used as the gas turbine fuel is obtained. Therefore, it can be substantially used without the waste as the gas turbine fuel so that the daily basis calorie of the raw material oil the high generation efficiency is accomplished. Moreover, the waste is not substantially generated. Therefore this is good for the environment.

Moreover, whereas the synthetic gas difficult to store is altogether used for the fuel for the base load electric power generating the example of fig. 4 the fuel is used for the auxiliary power generation in which the gas turbine fuel oil which can be stored in the intermediate tank supplements the power generation based on for example, the synthetic gas like the maximum demand time.

Moreover, the oxygen separation unit (62) supplying oxygen to the part oxidation unit (42) includes the low-temperature process and because the frequent beginning / stop operation is disliked therefore it is appropriate in the sequential operation. Moreover, if the temperature frequently changes, the brick forming reactors (43, reactor) in the part oxidation unit (42) is broken. Thus, it lights and it is the be desirable as the basic fuel to use the synthetic gas (50).

When the gas high dose of oxygen is manufactured , the air low temperature processing unit requires for example, the compressed air of at least about 5 kg / ㎠. In this preferred embodiment, the for supplying the compressed air to moreover, the oxygen separation unit means is not necessary to separately provide the compression means because the compression turbine (70a) for supplying the compressed air to the gas turbine is used in the means. It is advantageous in the cost side because the air compressor is the high price. The oxygen assembly unit using for example, PSA method (the pressure swing adsorption, and the pressure swing adsorption method) can be used separately from the air low temperature processing unit as the oxygen separation unit (62). According to the dioxygen assembly unit is the PSA method, the oxygen gas is separated from air using the nitrogen absorbent absorbing nitrogen and it is appropriate in case amount of the oxygen required for the partial oxidation is 10000 Nm3 or less. The compressed air is moreover necessary. Therefore it is advantageous to use the compression turbine (70a) in order to supply the compressed air to the oxygen assembly unit.

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

KIPO

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1336

In the operation done with the above-described desirable of the invention, the sinus medil acid superhard stock which is the relative high quality is used as the raw material oil (1) and the system for splitting (2) performs the deep-drawing. But the rate of the hard part which the system for splitting (2) is extracted by the system for splitting (2) is changed according to the quality of the raw material oil (1), for example, the content of the impurity like vanadium or nickel. Vanadium injures the gas turbine blade under such condition. Therefore the is obtained through the hydrotreating refined oil is necessary to change the separation rate (the extent of drawing) of the hard part in the raw material oil according to the content of vanadium and suppress the content of the vanadium within the oil which. Moreover, since the property of being the same in the viscosity of the heavy fraction (the residue) changes according to the extent of drawing *** for the residue need to be chosen according to its property. Therefore, according to the kind of the raw material oil, the withdrawal ratio of the hard part from the raw material oil is controlled. Therefore consequently the withdrawal ratio of the heavy fraction like the residue is changed.

The heavy oil obtained in the fuel manufacturing process of being aforementioned is used in the gasification process as fuel. But the preprocessing is performed according to the property of the heavy oil. Particularly, when the pitch dilatometric softening temperature of the heavy oil exceeds 140 ℃, the heavy oil is pulverized and water and dispersing agent are added and water are formed into the water slurry fuel uniformly mixed with the dispersion /. When the pitch dilatometric softening temperature of the heavy oil is 110 ℃ excess 140 ℃ or less, the heavy oil is uniformly mixed to the emulsifier and the dissolved state and the state are formed into the emulsion fuel. Moreover, If the pitch dilatometric softening temperature of the heavy oil is 110 ℃ or less , the preprocessing is not performed and the heavy oil is supplied to the state maintaining mobility in the high temperature state as fuel to the gasification process.

For example, if the sinus medil acid Light crude oil is used as the raw material oil (1) the pitch dilatometric softening temperature of the heavy fraction (29) supplied to the gasification system (4) is 140 ℃ or less over about 110 ℃ (about center drawing). Therefore, the emulsion preprocessing can be performed in order to form the heavy oil (29) into the emulsion fuel. In the meantime, for example, the heavy fraction (29) the sinus medil acid heavy crude is used as the raw material oil (1) has the viscosity less than 30cSt in 300 ℃ and the dilatometric softening temperature (about drawing of being thin) less than 110 ℃. In this case, after the heavy fraction (29) is heated and it is maintained in the high temperature state with maintaining mobility mobility is supplied without the preprocessing illustrated in fig. 1 to the dotted line (A) to the part oxidation unit (42).

In the combustor of the gas turbine of the gas turbine electric power system (5), the fuel oil pencil nozzle and composition gas supplying nozzle are provided and if necessary, the supply of the fuel oil is made on the other hands the supply of the synthetic gas is configured to be taken.

In the aforementioned preferred embodiment, all amounts except for the introspection amount used for the operation of the system itself and the small amount in which "substantially, all amounts" is reduced in the singulation, the purification process, the gasification process etc. are meant.

In the aforementioned preferred embodiment, approximately the pure oxygen having 100 % oxygen content is used in the part oxidation unit (42) for the partial oxidation. The air when it is rich in the air having the oxygen content of 30 % or the oxygen having the center oxygen content between 100 % and 30 % can be used.

When air is used, the expensive oxygen separation unit (62) is not required and the system is structurally simple and cost goes down.

<Example 1>

The atmospheric pressure residual oil 10000 bbl / D of the sinus medil acid superhard stock including the heavy metal of 11 ppm is used as the raw material oil and fuel is recalled to about 84 volume % refining oil if fuel is manufactured using the petroleum fuel-burning type integrated combination cycle electric power system illustrated in Figure 1. The refining oil is temporarily stored in tank and tank is used in the maximum power demand as the gas turbine fuel oil. In the meantime, the dilatometric softening temperature is high (150 ℃) and in order to be used in the gas turbine electric power system as the basic fuel, the therefore oil pitch of 13 volume % obtained from the heavy fraction (residue) is formed with the water slurry gasified at the synthetic gas in the part oxidation unit. When the combined-cycle power generation is taken to the combination type

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

of the steam turbine power generation and gas turbine power generation , the system the basic fuel uses and about 30 MW is developed including because of and the maximum 330 MW can be developed including because of into the gas turbine fuel oil and combination type.

<Example 2>

The atmospheric pressure residual oil 10000 bbl / D of the sinus medil acid Light crude oil including the heavy metal of 32 ppm is used as the raw material oil and fuel is recalled to about 76 volume % refining oil if fuel is manufactured using the petroleum fuel-burning type integrated combination cycle electric power system illustrated in Figure 1. The refining oil is temporarily stored in tank and tank is used in the maximum power demand as the gas turbine fuel oil. In the meantime, the dilatometric softening temperature is unable to be low (130 ℃) and it is formed with the water slurry but therefore oil pitch of 21 volume % obtained from the heavy fraction (residue) is unable to be appropriate. Therefore, so that the mixer be used in the gas turbine electric power system as the basic fuel after the oil pitch is formed by the mixer into the emulsion, it is gasified at the synthetic gas in the part oxidation unit. When it is the combined-cycle power generation performed the example 1 , the system the basic fuel uses and about 50 MW is developed including because of and the maximum 320 MW can be developed including because of into the gas turbine fuel oil and combination type.

<Example 3>

The atmospheric pressure residual oil 10000 bbl / D of the sinus medil acid heavy crude including the heavy metal of 110 ppm is used as the raw material oil and fuel is recalled to about 66 volume % refining oil if fuel is manufactured using the petroleum fuel-burning type integrated combination cycle electric power system illustrated in Figure 1. It is stored in the tank which the refining oil grows and the tank is used in the maximum power demand as the gas turbine fuel oil. In the meantime, since the dilatometric softening temperature is 80 ℃ and the viscosity continues in 300 ℃ with 24cSt oil pitch of 32 volume % obtained from the heavy fraction (residue) can transfer from the high temperature state. Therefore, it is directly sent to the state where the oil pitch maintains the high temperature state to the part oxidation unit and it is gasified at the synthetic gas used for the basic fuel in the gas turbine electric power system. When it is the combined-cycle power generation performed the example 1 , the system the basic fuel uses and about 70 MW is developed including because of and the maximum 310 MW can be developed including because of into the gas turbine fuel oil and combination type.

The invention was explained as the preferred embodiment. However the invention is not thus limited and the technical spirit of the restricted invention can not be deviated from from the attached claims and the invention can be performed to the various method.

◎ Scope of Claim(s)

◎ Claim [1]

As for the gasification system, which to produce the synthetic gas containing the division means for separating the raw material oil consisting of stock and/or the heavy oil as to the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system into the hard part and heavy fraction and the fuel manufacturing system, equipped with the refining means for refining the hard part in order to obtain the fuel oil, and hydrogen gas and carbon monoxide gas gasifies the heavy fraction and fuel it is it does, the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system comprising the gas turbine electric power system, for operating the gas turbine using the fuel oil and synthetic gas and the steam turbine electric power system it is to do and for operating the steam turbine using the steam manufactured by the heat collected from the exhaust gas of the gas turbine.

◎ Claim [2]

The petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system of claim 1, wherein the fuel manufacturing system comprises the tank for storing the fuel oil, and the gas turbine electric power system additionally requires the supply of the fuel oil from tank as the

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

supplementary fuel for requiring the successive supply of the synthetic gas as the basic fuel from the gasification system and controlling the generated energy according to the power demand.

◈ Claim [3]

The petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system of claim 1, wherein the division means comprises the distillation means and solvent atrophy means, and the refining means comprise the hydrotreating unit for refining the hard part in order to satisfy the specification for gas turbine fuel.

◈ Claim [4]

The petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system of claim 1, wherein the gas turbine electric power system comprises the compression turbine which is connected to the gas turbine it produces the compressed air supplied to the combustor of the gas turbine, and the gasification system performs the partial oxidation of the heavy fraction using the compressed air supplied from the compression turbine.

◈ Claim [5]

The petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system of claim 1, wherein the gas turbine electric power system the oxygen separation unit provided between the gas turbine electric power system and gasification system further is included comprise the compression turbine which is connected to the gas turbine it produces the compressed air supplied to the combustor of the gas turbine, and the oxygen separation unit performs the partial oxidation of the heavy fraction using the oxygen in which it performs the low temperature separation of oxygen from the part of the compressed air supplied from the compression turbine : and the gasification system is supplied from the oxygen separation unit.

◈ Claim [6]

As for claim 1, the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system further including the oxygen assembly unit for separating oxygen from air using the pressure swing adsorption method, wherein the gasification system performs the partial oxidation of the heavy fraction using the provided oxygen from the oxygen assembly unit.

◈ Claim [7]

As for claim 1, the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system wherein the division means includes the distillation means and solvent atrophy means, and the heavy fraction supplied to the gasification system is the residue which is separated from the heavy fraction of the raw material oil which is obtained with the distillation means by the solvent atrophy means and the residue is uniformly dispersed in water and is supplied to the water slurry fuel to the gasification system.

◈ Claim [8]

As for claim 1, the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system having the power generation capacity which is greater than the generated energy can obtain using the total amount of the synthetic gas in which the gas turbine electric power system is comprised of the gasification system.

◈ Claim [9]

As for claim 1, the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system performing the mixed firing of the synthetic gas which is the gas phase and the fuel oil in which the gas turbine electric power system is the liquid state.

◈ Claim [10]

As for claim 1, the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system wherein the gas turbine electric power system includes the multiple gas turbines that have the gas turbine respectively driven with the synthetic gas and the gas turbine respectively driven with the fuel oil.

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

KIPO

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1339

◈ Claim [11]

As for claim 10, the petroleum fuel-burning type integrated combined cycle power generation system wherein the synthetic gas is supplied to the action gas turbine as the supplementary fuel to control the fuel oil is the generated energy according to the power demand the regularly is supplied to the action gas turbine as the basic fuel.

◈ Claim [12]

To produce the synthetic gas containing the hard part which is substantially the specification for gas turbine fuel all amounts satisfied of the raw material oil consisting of stock and/or the heavy oil as to the petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method and the fuel manufacturing step, of separating according to the heavy fraction which is the residue of the raw material oil after separating the hard part and hydrogen gas and carbon monoxide gas, the gasification stage of the substantially gasifying all amounts of the heavy fraction through the partial oxidation and the petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method it substantially performs the power generation of the synthetic gas supplied to the basic fuel based on all amounts and comprising the gas turbine stage of development, of performing the power generation based on the hard part supplied to the supplementary fuel in order to control the generated energy according to moreover, the power generation demand, and the steam turbine stage of development of performing the power generation using the steam manufactured by the exhaust gas of the high temperature obtained in the gas turbine stage of development.

◈ Claim [13]

As for claim 12, the petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method wherein the gasification stage gasifies the heavy fraction when having the dilatometric softening temperature, the heavy fraction is uniformly dispersed into water and the water slurry fuel is formed and to produce the synthetic gas the water slurry fuel is gasified when being 140 ℃ or less, the heavy fraction is formed into the emulsion fuel, the emulsion fuel to produce the synthetic gas is gasified with the thereafter that exceeds the obtained heavy fraction is 140 ℃ in the fuel manufacturing step.

◈ Claim [14]

As for claim 12, the petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method wherein the fuel manufacturing step comprises the refining step that is refined through the hydrotreating the distillative separation step, and the solvent atrophy separating step, the distillative separation step and the hard part obtained through the solvent atrophy separating step.

◈ Claim [15]

As for claim 12, the petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method wherein the gasification stage uses the compressed air manufactured in the gas turbine stage of development to perform the partial oxidation.

◈ Claim [16]

As for claim 12, the petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method it further includes the step of manufacturing oxygen from the compressed air manufactured in the gas turbine stage of development through the low temperature separation and for performing the partial oxidation using the oxygen in which the gasification stage is made.

◈ Claim [17]

As for claim 12, the petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method further includes and performing the partial oxidation using the oxygen in which the gasification stage is made manufacturing oxygen using the pressure swing adsorption method.

◈ Claim [18]

The petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method of claim 12, wherein the fuel manufacturing step comprises the distillative separation step separating the raw material oil according to the first hard part and the first heavy fraction, and the solvent atrophy

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

KIPO

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1340

separating step of separating the first heavy fraction according to the second heavy fraction in which the second hard part and pitch dilatometric softening temperature exceed 140 ℃, and the gasification stage gasifies thereafter, the water slurry fuel through the part combustion the second heavy fraction is uniformly dispersed into water and the water slurry fuel is manufactured.

◎ Claim [19]

As for claim 12, the petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method wherein the gas turbine stage of development performs the mixed firing to at the same time, put in the fire the hard part which is the liquid state and the synthetic gas which is the gas phase.

◎ Claim [20]

As for claim 12, the petroleum fuel-burning type integrated combined-cycle power generation method for for the auxiliary power generation in which the power generation supplements the basis power generation being performed wherein the gas turbine stage of development separately performs the power generation using the synthetic gas and the power generation using the hard part, and the power generation using the synthetic gas is performed to the basis power generation and uses the hard part.

◎ Abstract

Abstract

The system for splitting is extracted by the system for splitting from the raw material oil. In order to obtain the fuel oil from which the impurity in which after like this , and the hard part is stored in the intermediate tank is removed, the hydrotreating is passed through. In the residue of the raw material oil after the extraction of the hard part is the electric power system, it is gasified the synthetic gas (H2 gas + CO gas) used as the basic fuel for the power generation is obtained. It is supplied to the electric power system as the supplementary fuel for supplementing the power generation in which the fuel oil is based on the synthetic gas. The electric power system includes the multiple gas turbines and the generator. According to the number of gas turbine driven with the fuel oils is the demand, it is controlled the generated energy is controlled.

◎ Representative Drawing

Drawing 1

Index Term

The combined cycle power generation system, synthetic gas, gas turbine, steam turbine, hydrotreating unit, pressure swing adsorption method.

◎ Drawing

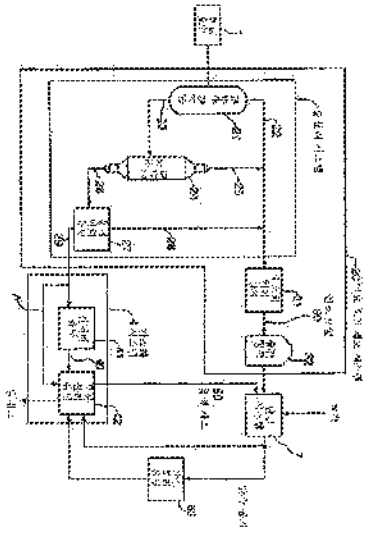
◎

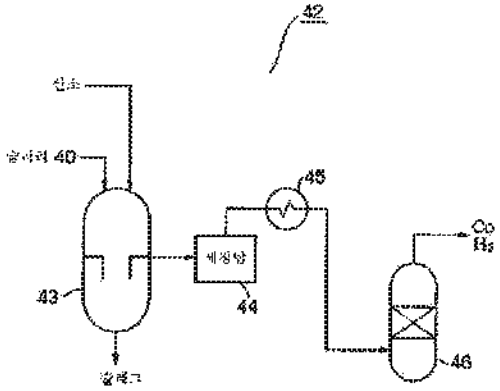
Drawing(s)

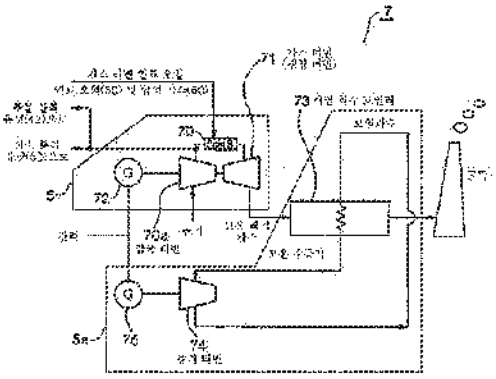
[redacted]

This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1341

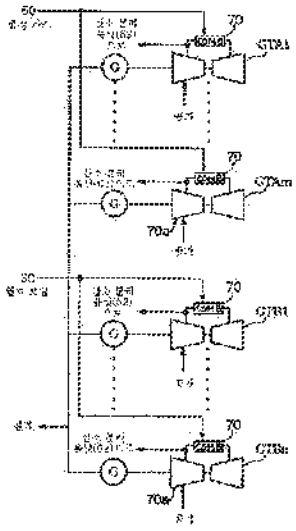






This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

도면3



This document is performed by machine translation, and KIPO is not responsible for the result of translation.

Mercury sepn. from air contg. dust and aerosols

Assignee: BELOZEROV, I M (BELOStandardized Individual)

Inventor: BELOZEROV, I M KALKORIN, B N Kurakin, V I

Publication info: 198603 (First update). 198603 (Last update).
ProQuest document link

Alerting

First section
Mercury is removed from air contg. dusts and aerosols by passage through a layer of activated carbon, then through activated carbon modified with an interhalogen cpd. such as monochloroiodide. The process will reduce Hg concn. to below the max. permitted level of 0.01 mg/m3, and the sorbent will last 300 hr. before requiring replacement.

Air contg. Hg 0.54 mg/g3 and total contaminants of dust and alkaline aerosols 0.15 mg/g3 was passed at 65 l/min. through 10 mm. activated, 30 mm activated carbon impregnated with 15.3% ICl, and 10mm activated carbon. Breakthrough was after 1270 hr. compared to 826 hr. on use of 50 mm impregnated activated carbon alone.

USE/ADVANTAGE
The combined sorbent will remove mercury from air contg. other impurities unlike the previous process in which only one layer of treated carbon was used, and breakthrough time is half as long again as the previous value. Bul.24/30.6.85

Publication number: SU 1163892 A (30 June 1985)

Application number: SU 3584931 A (28 January 1983)

Priority number: SU 3584931 A (28 January 1983)

IPC classification: Version 8:B01D 53/02 (main)

IPC version 8:

Class code	Level	Value	Position	Status	Version
B01D 53/02	A	I	F	B	20060101

Chemical fragment codes unlinked: 2211-U 1669-U

Keyword concept 1: 0: 2211-H-USE

Derwent chemical class: J01: Separation - including evaporation, crystallisation, solvent extraction, chromatography, dialysis, osmosis including drying gases and/or vapours, and separation of solids from gases, liquids and other solids. Isotope separation, filter materials (including molecular sieves for separation), and centrifuges (except where used for analysis)

CPI manual code: J01-E03C

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1344

Publication language: Russian

Number of designated states: 1

Document features: 5 citing patents (examiner)

Update code: DWPI: First updated in 198603; Last updated in 198603 PCI: First updated in 200323; Last updated in 200323 (1986019214)

Source attribution: Derwent World Patents Index, © Publisher specific

Accession number: 1986019214

Document URL: http://search.proquest.com/professional/docview/949045064?accountid=154901

First available: 2012-03-28

Copyright: © 2013 Thomson Reuters. All rights reserved.

Database: Derwent World Patents Index® (1963 - current)

Family members:

Includes: 1 patents; 1 countries

Priority applications: SU 3584931 A (28 January 1983)

Publication number	Kind	Publication date	Application number	Kind	Application date	Update code	Type
SU 1163892	A	19850630	SU 3584931	A	19830128	198603	B

SU 1163892 A:

Assignee: BELOZEROV I M (BELOStandardized Individual)

Inventor: BELOZEROV I M KURAKIN V I KALKORIN B N

Publication number: SU 1163892 A (30 June 1985, Update 198603 B)

Application number: SU 3584931 A (28 January 1983)

IPC classification: Version 8:B01D 53/02 (main) Version 1-7:B01D 53/02 (main)

IPC version 8:

Class code	Level	Value	Position	Status	Version	Action	Source	Office
B01D 53/02	A	I	F	B	20060101	19850630	M	SU

IPC (versions 1-7):

Class code	Rank	Version	Type
B01D 53/02›	A		Main
› Class code is 'As published'			

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1345

Language: Russian

Number of pages: 2

Number of drawings: 0

Contact ProQuest

Copyright © 2014 ProQuest LLC. All rights reserved. - Terms and Conditions

СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1163892 A

(51) B 01 D 53/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3584931/23-26
(22) 28.01.83
(46) 30.06.85. Бюл. № 24
(72) И.М. Белозеров, В.И. Куракин, В.Н. Лескория, В.Д. Малашенко, А.И. Новиков, А.И. Оворнин, А.Д. Рябцев, А.П. Скворцов и В.А. Усольцев
(53) 66.074.327(088.8)
(56) Патент США № 4139354, кл. B 01 D 53/04, 1979.
Патент США № 3662523, кл. B 01 D 53/04, 1972.

(54)(57) СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ РТУТИ путем пропускания через слой активированного угля, модифицированного нежелезным соединением, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью повышения степени очистки воздуха от ртути, содержащего одновременно пыль в аэрозоли, предварительно и дополнительно газ пропускают через слой активированного угля.

SU (11) 1163892 A

Изобретение относится к очистке газов от ртути и может быть использовано в химической и электротехнической промышленности, приборостроении, цветной металлургии и других областях техники, связанных с применением ртути в технологических процессах.

Целью изобретения является повышение степени очистки воздуха от ртути, содержащего одновременно пыль и аэрозоли.

Пример. В колонку из стекла ϕ 37 мм насыпают активный уголь марки КАД до образования слоя толщиной 10 мм, затем насыпают импрегнированный однохлористым иодом (содержание 15,3 вес.%), активированный уголь до образования слоя толщиной 30 мм, сверху помещают сетчатую перегородку и вновь насыпают слой активного угля марки КИД толщиной 10 мм (общая толщина фильтрующего слоя 50 мм, количество однохлористого иода, содержащегося в системе, 2,68 г).

Во вторую колонку (как в прототипе) насыпают импрегнированный однохлористым иодом активный уголь (содержание однохлористого иода в активном угле 9,7 вес.%) до образования слоя толщиной 50 мм (количество однохлористого иода, содержащегося в системе, 2,68 г.).

Далее через колонки сверху вниз пропускают воздух, содержащий 0,54 мг/г^3 ртути, пыль и щелочные аэрозоли в суммарном количестве 0,15 мг/м^3, причем расход воздуха через первую колонку составляет 65 л/мин, а через вторую колонку – 60 л/мин. В процессе проведения опыта верхний слой активного угля в первой колонке периодически заменяют на новый через 300 ч работы. На выходе из колонок постоянно контролируют содержание ртути в очищенных воздушных потоках. Ртуть в очищаемом воздушном потоке, в концентрации, превышающей ПДК (0,01 мг/м^3), появляется на выходе из первой колонки через 1270 ч, на выходе из второй колонки – через 826 ч.

Составитель Н. Строганова
Редактор И. Шмыдкая Техред Л.Коцюбняк Корректор И. Эрдейи

Заказ 4125/5 Тираж 659 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1348

1 of 1 DOCUMENT

SU732207A1 1980-05-05 **METHOD OF PRODUCING ADSORBENT FOR ADSORBING BLOOD TOXINS** (en)

Standardized Assignees: VSESOYUZNYJ NAUCHNO ISSLEDOVATELSKIJ INSTITUT MEDITSINSKIKH POLIMEROV

Original Assignees: VSESOYUZNYJ NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKIJ INSTITUT MEDITSINSKIKH POLIMEROV

Current Assignees: VSESOYUZNYJ NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKIJ INSTITUT MEDITSINSKIKH POLIMEROV

Inventors: VALUEVA SVETLANA PAVLOVNA;
ELTSEFON BORIS SEMENOVICH;
DUBROVSKIJ ANATOLIJ KIRILLOVICH;
MOLODENKOV MIKHAIL NIKOLAEVICH;
SOLNYSHKIN VIKTOR IVANOVICH;
ZEZIN ALEKSANDR BORISOVICH;
ROGACHEVA VALENTINA BORISOVNA;
SURINOVA SOFYA IVANOVNA

Application Number: SU2409772

Application/Filing Date: 1976-10-08

Priority Number and Date: SU2409772 1976-10-08

Classifications:
IPC[5]: 5C01B31/16A 5C01B31#16A 5C01B31/16A
IPC[8]: C01B31/00 (2006-01-01; C, F, I, 1980-05-05; B, M, SU)
IPC[8]: C01B31/16 (2006-01-01; A, F, I, 1980-05-05; B, M, SU)

Patent References Cited-Forward:

Publication Number
US5252321A
EP4566326A1
US7311845B2
US5476715A
EP2978890A1
US5151402A

English Description:

Method consists in disggergirovanii activated coal particles in solution, containing polymer (polyacrylamide, by 1ivin1lovyi alcohol, polyvinylpyrrolidone) and a cross-linking agent (methyl-bis-4-phenyi-isocyanate) and in weight ratio of 20:1, using as solvent mixture of 4 parts dimetipformamida and 1 part of pyridine at weight ratio of activated

coal: polymer from 1:1 to 1:2, with subsequent separation of adsorbent and evaporation of solvent. Deficiency of method is the fact, that for its realization it require introduction in solution of polymer cross-linking agent (metnl -bis-phenyl-isocyanate), which is toxic compound and deteriorate biocompatibility adsorbent, intended for contact with krovyb.

Naiboiee close of known to proposed method by technical essence and made result is method of producing adsorbent with coating representing copolymer of hydro filnogo monomer (is selected from class of carboxylic unsaturated kislotakrilovoi , methacrylic, itaconic, and also of acrylamide, vinilpirollidona , dimetilaminoetilakrilata , hydro sietilmetakrilata and dimetilaminoetilmetakrilaga) and hydro fobnogo monomer (is selected from row of: acrylonitrile, metakrloatril , 2nvinil -pyridine, 2-methyl -5" vinylpyridine, styrene, esters of acrylic, u1etakrilovoi , itaconic acids) at ratio of hydro filnyi monomer: hydro fobnyi monomer, equal 15-40:

.85-60 V3J.

Method of producing adsorbent consists and dispersion activated coal particles in solution of copolymer, of forming coating, with used in as solvent dimethylformamide, following separation adsorbent and evaporation of solvent at heating. Polymer coating sostaviyae by weight from 9.5 to 4% of weight of adsobrenta.

Deficiency izBvstnogo method yavlyaete Your iu absorbing capacity of adsorbent due to the use of toxic, highly fluidized, and consequently difficult to evacuate of solvent (dshyutilformamida), the presence of which whom even in small amounts deteriorate compatibility adsorbent with blood.

For invention is diffusion iu absorbing capacity of adsorbent for cleaning blood with polymer gemosovmestimym coating, which stable in blood, contains no impurities toxic solvent, causes no thrombosis and hemolysis of blood, enhanced mechanical strength, coal, predotvrashaya washed coal dust from adsorbent, and together with the not reduce absorbing capacity of initial activated charcoal on absorption of toxins from blood.

Or-, particles of activated coal is treated with alkaline solutions of polyacrylic acids and polyethylenimine, the obtained suspension podkisi5pot to ph 7-9 and heat treatment is carried out at 130250 with, wherein the weight ratio activated carbon: polanion : prlikation is 5:5:1-10:1:1.

The method is carried out as follows.

Particles of activated coal is treated with solution of polyethyleneimine, then alkaline solution of polyacrylic acid in ratio of activated carbon: polyacrylic acid, : polyethyleneimine 5:5:1-1:1:1. Obtained suspension is treated with acid to ph 7-9 and is subjected to heat treatment at 130-25 0° with.

Example 1. South activated coal, preliminarily washed in running water and dried, is stirred for 30 min at 100 ml of 0.1 n. aqueous solution of polyethyleneimine branched and, continuing to mixing is gradually added 10° ml 0.1 n. solution of sodium and the stirring is continued for another 30 min. Weight ratio of activated carbon: polyacrylic acid, : polyethyleneimine 1:1:1. To solution slowly prikapyvayut hydrochloric acid up to appearance of onalestsentsii , still several minutes the stirring is continued. Coal is decanted, washed several times water n podvergayut thermal treatment at 130135 with absorb cus min.

Example 2. Treatment of aktiviro bath of coal is performed, as in example 1, changing order of addition of polyelectrolytes and temperature of heat treatment,.

Example 3. Treatment of activated coal is carried out, as in example 1.

varying weight ratio of activated carbon: popimetakralovaya acid: polyethyleneimine -5:2:1 and temperatypy heat treatment of 230° with.

Example 4. Treatment of aktiv1fovannogo of coal is performed, as in example 1, changing the weight. ratio of aktivirolannyi coal: polyacrylic acid, : polyethyleneimine -5:5:1.

Absorbing capacity adsorbents, obtained according to this method, was by adsorption of creatinine from

aqueous solutions, 0.6 g adsorbent peryumeshivali in 5° ml of solution creatinine with initial concentration of 4O mg %. After certain intervals of vryumekn was reduced concentration of creatinine, in solution and calculated percentage of adso () birovannogo creatinine. Results of experiments on determination of absorbing capacity of adsorbents, obtained-n described in examples 1-4, are brought in the table.

Number of Claims: 12

ENGLISH CLAIMS:

From results of, given in the table is seen, that adsorbent, obtained method, proposed invention in 2 times more rapidly (30 min.) absorbs creatinine, and consequently, more effective, than adsorbent in the prior art.

Polymer coating, as shown experiments on animals, ensures satisfactory compatibility adsorbent with blood, does not cause thrombosis, hemolysis of erythrocytes and antigenic reactions. In the process of hemosorption is not disturbed integrity of granules of adsorbent and does not exhibit isolation of coal dust, adducting usually to embolism.

Claim

1. Method of producing adsorbent for absorption of blood toxins, kiyuchayushchii treatment of activated coal particles solution of polymers, containing polyacrylic acids, n heat treatment of the obtained product, characterized by, that, with the aim of diffusion condensate absorbing capacity of adsorbent, activated carbon is treated with alkaline solutions of polyacrylic acids and polyethylenimine, obtained suspension is treated with acid to ph 7-9 and thermal treatment osushchest1M1yayut at 130-25 0° with.

7 7322078

2. Method of according to Claim 1, about and tea -4, Frons. vmer. Soc. 3nt Ogaopz

wy and and with th the fact, chtrBfecoBde - sootnosha — 17.246 (4974) Selections

lu aktivironnyiugoiyolakrtlvye2. French form № 2148022

acid: nonHaHni j rti (; " (SdiffletTV 01 d 15/00, opubInk. 1973.

5:5:1-10:1: 1V53. French form № 2235722,

Isgochniki information, cells. In 01 1 15/00, opublik. 07.03.75

received into account at examination (prototype).

Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 732207

(61) Дополнительное к авт. свид-ву –

(22) Заявлено 08.10.76 (21) 2409772/23-26

с присоединением заявки № –

(23) Приоритет –

Опубликовано 05.05.80. Бюллетень № 17

Дата опубликования описания 08.05.80

(51) М. Кл.[2] C 01 B 31/16

(53) УДК 661.183.2 (088.8)

(72) Авторы изобретения: С. П. Валуева, Б. С. Эльцефон, А. К. Дубровский, М. Н. Молоденков, В. И. Солнышкин, С. И. Сурикова, А. Б. Зезин и В. Б. Рогачева

(71) Заявитель: Всесоюзный научно-исследовательский институт медицинских полимеров

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТА ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ТОКСИНОВ КРОВИ

1

Изобретение относится к области получения адсорбентов с полимерным покрытием и может быть использовано в медицинской практике для очистки крови, плазмы и других биологических жидкостей от ядов эндогенного и экзогенного происхождения.

Известны адсорбенты для очистки крови на активированного угля. Такие адсорбенты, обладая эффективностью выведения из крови ряда токсинов, имеют вместе с тем недостаточную механическую прочность в условиях эксплуатации и неудовлетворительную совместимость с кровью. Это приводит к эмболии, образованию тромбов и гемолизу эритроцитов. Применение активированного угля с защитным покрытием из гемосовместимых материалов позволяет устранить эти недостатки. При этом покрытие не должно ухудшать функциональные свойства адсорбента, в частности снижать эффективность адсорбента по поглощению токсинов из крови.

2

Известен способ получения адсорбента с покрытием из синтетического полимера и природного биополимера – альбумина [1].

Способ заключается в обработке активированного угля раствором нитрата целлюлозы в смеси эфира и спирта при весовом соотношении уголь: полимер = 20:1, отделении адсорбента, высушивании растворителя при 50°С и последующей обработке водным раствором альбумина человеческого при температуре не выше 4°С непосредственно в перфузионном устройстве для очистки крови за несколько часов до употребления. Недостатком способа является то, что используемый биополимер (альбумин) не обладает стабильностью свойств при хранении и не выдерживает условий стерилизации (термообработки).

Известен также способ получения адсорбентов с покрытием из синтетических полимеров [2].

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1352

Способ заключается в диспергировании частиц активированного угля в растворе, содержащем полимер (полиакриламид, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) и сшивающий агент (метил-бис-4-фенил-изоцианат) в весовом соотношении 20:1, с использованием в качестве растворителя смеси 4 частей диметилформамида и 1 части пиридина при весовом соотношении активированный уголь: полимер от 1:1 до 1:2, с последующим отделением адсорбента и выпариванием растворителя. Недостатком способа является то, что для своего осуществления он требует введения в раствор полимера сшивающего агента (метил-бис-фенил-изоцианат), который является токсичным соединением и ухудшает биосовместимость адсорбента, предназначенного для контакта с кровью.

Наиболее близким из известных к предлагаемому способу по технической сущности и достигаемому результату является способ получения адсорбента с покрытием представляющим собой сополимер гидрофильного мономера (выбирается из класса карбоновых ненасыщенных кислот-акриловой, метакриловой, итаконовой, а также акриламида, винилпирролидона, диметиламиноэтилакрилата, гидроксиэтилметакрилата и диметиламиноэтилметакрилата) и гидрофобного мономера (выбирается из ряда: акрилонитрил, метакрилонитрил, 2-винил-пиридин, 2-метил-5-винилпиридин, стирол, эфиры акриловой, метакриловой, итаконовой кислот) при соотношении гидрофильный мономер: гидрофобный мономер, равном 15-40: :85-60 [3].

Способ получения адсорбента заключается в диспергировании частиц активированного угля в растворе сополимера, формирующего покрытие, с использованием в качестве растворителя диметилформамида, последующего отделения адсорбента и выпаривания растворителя при нагревании. Полимерное покрытие составляет по весу от 9,5 до 4% от веса адсорбента.

Недостатком известного способа является снижение поглотительной способности адсорбента за счет использования токсичного, высококипящего, а следовательно трудноудаляемого растворителя (диметилформамида), присутствие которого даже в малых количествах ухудшает совместимость адсорбента с кровью.

Целью изобретения является повышение поглотительной способности адсорбента для очистки крови с полимерным гемосовместимым покрытием, которое устойчиво в крови, не содержит примесей токсичного растворителя, не вызывает тромбообразования и гемолиза крови, повышает механическую прочность угля, предотвращая вымывание угольной пыли из адсорбента, и вместе с тем не снижает поглотительной способности исходного активированного угля по поглощению токсинов из крови.

Поставленная цель достигается тем, что частицы активированного угля обрабатывают щелочными растворами полиакриловых кислот и полиэтиленимина, полученную суспензию подкисляют до pH 7-9 и термообработку ведут при 130-250°С, причем весовое соотношение активированный уголь: полианион: поликатион составляет 5:5:1 - 10:1:1.

Способ осуществляют следующим образом.

Частицы активированного угля обрабатывают раствором полиэтиленимина, затем щелочным раствором полиакриловой кислоты в соотношении активированный уголь: полиакриловая кислота: полиэтиленимин 5:5:1 - 10:1:1. Полученную суспензию обрабатывают кислотой до pH 7-9 и подвергают термообработке при 130-250°С.

Пример 1. 10 г активированного угля, предварительно отмытого в проточной воде и высушенного, перемешивают в течение 30 мин со 100 мл 0,1 н. водного раствора полиэтиленимина разветвленного и, продолжая перемешивание, постепенно добавляют 100 мл 0,1 н. раствора полиакрилата натрия и продолжают перемешивание еще 30 мин. Весовое соотношение активированный уголь: полиакриловая кислота: полиэтиленимин - 10:1:1. К раствору медленно прикапывают соляную кислоту до появления опалесценции, еще несколько минут продолжают перемешивание. Уголь декантируют, отмывают несколько раз водой и подвергают термообработке при 130-135°С в течение 30 мин.

Пример 2. Обработку активированного угля проводят, как в примере 1, изменяя порядок добавления полиэлектролитов и температуру термообработки, 180°С.

Пример 3. Обработку активированного угля проводят, как в примере 1.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1353

изменяя весовое соотношение активированный уголь: полиметакриловая кислота: полиэтиленимин – 5:2:1 и температуру термообработки 230°С.

Пример 4. Обработку активированного угля проводят, как в примере 1, изменяя весовое соотношение активированный уголь: полиакриловая кислота: полиэтиленимин – 5:5:1.

Поглотительную способность адсорбентов, полученных по данному способу, определяли по адсорбции креатинина из водных растворов, 0,6 г адсорбента перемешивали в 50 мл раствора креатинина с исходной концентрацией 40 мг%. Через определенные промежутки времени определяли уменьшение концентрации креатинина в растворе и рассчитывали процент адсорбированного креатинина. Результаты опытов по определению поглотительной способности адсорбентов, полученных по предложенному способу и описанных в примерах 1–4, приводятся в таблице.

Поглотительная способность адсорбента	Адсорбент с покрытием, полученный по способу, описанному в прототипе		Адсорбент с покрытием, полученным по предложенному способу	
время адсорбции	адсорбированный креатинин	полимер и уголь	уголь: полианион: поликатион	температура термообработки, °С
1 ч	73	0,5	–	–
1 ч	47	1	–	–
1 ч	12	2,5	–	–
30 мин	72	–	10:1:1	130–135
30 мин	63	–	10:1:1	180
30 мин	40	–	5:2:1	230
30 мин	35	–	5:5:1	130

Из результатов, приведенных в таблице видно, что адсорбент, полученный по способу, предложенному в изобретении, в 2 раза быстрее (30 мин.) поглощает креатинин, а следовательно, более эффективен, чем адсорбент по прототипу.

Полимерное покрытие, как показали опыты на животных, обеспечивает удовлетворительную совместимость адсорбента с кровью, не вызывает тромбообразования, гемолиза эритроцитов и антигенных реакций. В процессе гемосорбции не нарушается целостности гранул адсорбента и не наблюдается выделения угольной пыли, приводящей обычно к эмболии.

Формула изобретения

1. Способ получения адсорбента для поглощения токсинов крови, включающий обработку частиц активированного угля раствором полимеров, содержащим полиакриловые кислоты, и термообработку полученного продукта, отличающийся тем, что, с целью повышения поглотительной способности адсорбента, активированный уголь обрабатывают щелочными растворами полиакриловых кислот и полиэтиленимина, полученную суспензию обрабатывают кислотой до pH 7–9 и термообработку осуществляют при 130–250°С.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1354

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что весовое соотношение активированный уголь: полиакриловые кислоты: полиэтиленимин составляет 5:5:1 – 10:1:1.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Trans. Amer. Soc. Artif Int Organs, 17.246(1971)

2. Французская заявка № 2148022, B 01 D 15/00, опублик. 1973.

3. Французская заявка № 2235722, кл. B 01 D 15/00, опублик. 07.03.75 (прототип).

Составитель В. Виноградова
Редактор Л. Курасова Техред О. Андрейко Корректор Ю. Макаренко

Заказ 1641/14 Тираж 565 Подписное
ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж–35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1355

Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 732207

(61) Дополнительное к авт. свид-ву –

(22) Заявлено 08.10.76 (21) 2409772/23-26

с присоединением заявки № –

(23) Приоритет –

Опубликовано 05.05.80. Бюллетень № 17

Дата опубликования описания 08.05.80

(51) М. Кл.[2] C 01 B 31/16

(53) УДК 661.183.2 (088.8)

(72) Авторы изобретения: С. П. Валуева, Б. С. Эльцефон, А. К. Дубровский, М. Н. Молоденков, В. И. Солнышкин, С. И. Сурикова, А. Б. Зезин и В. Б. Рогачева

(71) Заявитель: Всесоюзный научно-исследовательский институт медицинских полимеров

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТА ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ТОКСИНОВ КРОВИ

1

Изобретение относится к области получения адсорбентов с полимерным покрытием и может быть использовано в медицинской практике для очистки крови, плазмы и других биологических жидкостей от ядов эндогенного и экзогенного происхождения.

Известны адсорбенты для очистки крови на активированного угля. Такие адсорбенты, обладая эффективностью выведения из крови ряда токсинов, имеют вместе с тем недостаточную механическую прочность в условиях эксплуатации и неудовлетворительную совместимость с кровью. Это приводит к эмболии, образованию тромбов и гемолизу эритроцитов. Применение активированного угля с защитным покрытием из гемосовместимых материалов позволяет устранить эти недостатки. При этом покрытие не должно ухудшать функциональные свойства адсорбента, в частности снижать эффективность адсорбента по поглощению токсинов из крови.

2

Известен способ получения адсорбента с покрытием из синтетического полимера и природного биополимера – альбумина [1].

Способ заключается в обработке активированного угля раствором нитрата целлюлозы в смеси эфира и спирта при весовом соотношении уголь: полимер = 20:1, отделении адсорбента, высушивании растворителя при 50°С и последующей обработке водным раствором альбумина человеческого при температуре не выше 4°С непосредственно в перфузионном устройстве для очистки крови за несколько часов до употребления. Недостатком способа является то, что используемый биополимер (альбумин) не обладает стабильностью свойств при хранении и не выдерживает условий стерилизации (термообработки).

Известен также способ получения адсорбентов с покрытием из синтетических полимеров [2].

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1356

Способ заключается в диспергировании частиц активированного угля в растворе, содержащем полимер (полиакриламид, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) и сшивающий агент (метил-бис-4-фенил-изоцианат) в весовом соотношении 20:1, с использованием в качестве растворителя смеси 4 частей диметилформамида и 1 части пиридина при весовом соотношении активированный уголь: полимер от 1:1 до 1:2, с последующим отделением адсорбента и выпариванием растворителя. Недостатком способа является то, что для своего осуществления он требует введения в раствор полимера сшивающего агента (метил-бис-фенил-изоцианат), который является токсичным соединением и ухудшает биосовместимость адсорбента, предназначенного для контакта с кровью.

Наиболее близким из известных к предлагаемому способу по технической сущности и достигаемому результату является способ получения адсорбента с покрытием представляющим собой сополимер гидрофильного мономера (выбирается из класса карбоновых ненасыщенных кислот-акриловой, метакриловой, итаконовой, а также акриламида, винилпирролидона, диметиламиноэтилакрилата, гидроксиэтилметакрилата и диметиламиноэтилметакрилата) и гидрофобного мономера (выбирается из ряда: акрилонитрил, метакрилонитрил, 2-винил-пиридин, 2-метил-5-винилпиридин, стирол, эфиры акриловой, метакриловой, итаконовой кислот) при соотношении гидрофильный мономер: гидрофобный мономер, равном 15-40: :85-60 [3].

Способ получения адсорбента заключается в диспергировании частиц активированного угля в растворе сополимера, формирующего покрытие, с использованием в качестве растворителя диметилформамида, последующего отделения адсорбента и выпаривания растворителя при нагревании. Полимерное покрытие составляет по весу от 9,5 до 4% от веса адсорбента.

Недостатком известного способа является снижение поглотительной способности адсорбента за счет использования токсичного, высококипящего, а следовательно трудноудаляемого растворителя (диметилформамида), присутствие которого даже в малых количествах ухудшает совместимость адсорбента с кровью.

Целью изобретения является повышение поглотительной способности адсорбента для очистки крови с полимерным гемосовместимым покрытием, которое устойчиво в крови, не содержит примесей токсичного растворителя, не вызывает тромбообразования и гемолиза крови, повышает механическую прочность угля, предотвращая вымывание угольной пыли из адсорбента, и вместе с тем не снижает поглотительной способности исходного активированного угля по поглощению токсинов из крови.

Поставленная цель достигается тем, что частицы активированного угля обрабатывают щелочными растворами полиакриловых кислот и полиэтиленимина, полученную суспензию подкисляют до pH 7-9 и термообработку ведут при 130-250°С, причем весовое соотношение активированный уголь: полианион: поликатион составляет 5:5:1 - 10:1:1.

Способ осуществляют следующим образом.

Частицы активированного угля обрабатывают раствором полиэтиленимина, затем щелочным раствором полиакриловой кислоты в соотношении активированный уголь: полиакриловая кислота: полиэтиленимин 5:5:1 - 10:1:1. Полученную суспензию обрабатывают кислотой до pH 7-9 и подвергают термообработке при 130-250°С.

Пример 1. 10 г активированного угля, предварительно отмытого в проточной воде и высушенного, перемешивают в течение 30 мин со 100 мл 0,1 н. водного раствора полиэтиленимина разветвленного и, продолжая перемешивание, постепенно добавляют 100 мл 0,1 н. раствора полиакрилата натрия и продолжают перемешивание еще 30 мин. Весовое соотношение активированный уголь: полиакриловая кислота: полиэтиленимин - 10:1:1. К раствору медленно прикапывают соляную кислоту до появления опалесценции, еще несколько минут продолжают перемешивание. Уголь декантируют, отмывают несколько раз водой и подвергают термообработке при 130-135°С в течение 30 мин.

Пример 2. Обработку активированного угля проводят, как в примере 1, изменяя порядок добавления полиэлектролитов и температуру термообработки, 180°С.

Пример 3. Обработку активированного угля проводят, как в примере 1.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1357

изменяя весовое соотношение активированный уголь: полиметакриловая кислота: полиэтиленимин – 5:2:1 и температуру термообработки 230°С.

Пример 4. Обработку активированного угля проводят, как в примере 1, изменяя весовое соотношение активированный уголь: полиакриловая кислота: полиэтиленимин – 5:5:1.

Поглотительную способность адсорбентов, полученных по данному способу, определяли по адсорбции креатинина из водных растворов, 0,6 г адсорбента перемешивали в 50 мл раствора креатинина с исходной концентрацией 40 мг%. Через определенные промежутки времени определяли уменьшение концентрации креатинина в растворе и рассчитывали процент адсорбированного креатинина. Результаты опытов по определению поглотительной способности адсорбентов, полученных по предложенному способу и описанных в примерах 1–4, приводятся в таблице.

Поглотительная способность адсорбента	Адсорбент с покрытием, полученный по способу, описанному в прототипе		Адсорбент с покрытием, полученным по предложенному способу	
время адсорбции	адсорбированный креатинин	полимер и уголь	уголь: полианион: поликатион	температура термообработки, °С
1 ч	73	0,5	–	–
1 ч	47	1	–	–
1 ч	12	2,5	–	–
30 мин	72	–	10:1:1	130–135
30 мин	63	–	10:1:1	180
30 мин	40	–	5:2:1	230
30 мин	35	–	5:5:1	130

Из результатов, приведенных в таблице видно, что адсорбент, полученный по способу, предложенному в изобретении, в 2 раза быстрее (30 мин.) поглощает креатинин, а следовательно, более эффективен, чем адсорбент по прототипу.

Полимерное покрытие, как показали опыты на животных, обеспечивает удовлетворительную совместимость адсорбента с кровью, не вызывает тромбообразования, гемолиза эритроцитов и антигенных реакций. В процессе гемосорбции не нарушается целостности гранул адсорбента и не наблюдается выделения угольной пыли, приводящей обычно к эмболии.

Формула изобретения

1. Способ получения адсорбента для поглощения токсинов крови, включающий обработку частиц активированного угля раствором полимеров, содержащим полиакриловые кислоты, и термообработку полученного продукта, *отличающийся* тем, что, с целью повышения поглотительной способности адсорбента, активированный уголь обрабатывают щелочными растворами полиакриловых кислот и полиэтиленимина, полученную суспензию обрабатывают кислотой до pH 7–9 и термообработку осуществляют при 130–250°С.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1358

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что весовое соотношение активированный уголь: полиакриловые кислоты: полиэтиленимин составляет 5:5:1 – 10:1:1.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Trans. Amer. Soc. Artif Int Organs, 17.246(1971)

2. Французская заявка № 2148022, B 01 D 15/00, опублик. 1973.

3. Французская заявка № 2235722, кл. B 01 D 15/00, опублик. 07.03.75 (прототип).

Составитель В. Виноградова
Редактор Л. Курасова Техред О. Андрейко Корректор Ю. Макаренко

Заказ 1641/14 Тираж 565 Подписное
ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж–35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1359

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
30 August 2001 (30.08.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/62368 A1

(51) International Patent Classification⁷: B01D 53/04

(21) International Application Number: PCT/US01/05259

(22) International Filing Date: 20 February 2001 (20.02.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/512,409 24 February 2000 (24.02.2000) US

(63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application:
US 09/512,409 (CON)
Filed on 24 February 2000 (24.02.2000)

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **MERCK & CO., INC.** [US/US]; 126 East Lincoln Avenue, Rahway, NJ 07065-0907 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **MAES, Rudy, J.** [US/US]; 126 East Lincoln Avenue, Rahway, NJ 07065-0907 (US). **EL-SHOUBARY, Youssef** [US/US]; 126 East Lincoln Avenue, Rahway, NJ 07065-0907 (US). **SETH, Subash** [US/US]; 126 East Lincoln Avenue, Rahway, NJ 07065-0907 (US).

(74) Common Representative: **MERCK & CO., INC.**; 126 East Lincoln Avenue, Rahway, NJ 07065-0907 (US).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 01/62368 A1

(54) Title: ADSORPTION POWDER FOR REMOVING MERCURY FROM HIGH TEMPERATURE, HIGH MOISTURE GAS STREAMS

(57) Abstract: There is disclosed an adsorption powder effective for capturing mercury from a high temperature, high moisture gas stream comprising: about 1-97% carbon; about 1-97% calcium hydroxide; about 1-97% cupric chloride impregnated carbon, and about 1-60% carbon impregnated with KI3. Additionally, a method of removing mercury from high temperature, high moisture gas streams is disclosed.

ADSORPTION POWDER FOR REMOVING MERCURY FROM HIGH TEMPERATURE, HIGH MOISTURE GAS STREAMS

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates generally to removal of pollutants from high temperature, high moisture gas streams such as those found in devices designed to treat contaminated soil and in hazardous material incinerators. More particularly, the invention relates to the capture of mercury and other metals, dioxins, furans and other organic compounds from high temperature, high moisture gas streams using an adsorption powder containing cupric chloride.

Strict standards exist for particulate and total mercury emissions by coal-fired power plants, petroleum refineries, chemical refineries, coal fired furnaces, trash burning facilities, incinerators, metallurgical operations, thermal treatment units and other particulate and mercury emitting facilities. These same restrictions apply to mercury vapor, which can enter the atmosphere as a result of low temperature thermal desorption (LTTD) treatment of contaminated soils.

These stringent standards exist in order to protect the environment and the community. When mercury-containing gases are released, the gases disperse and mercury is deposited over a wide area. The dispersed mercury can accumulate in the soil or water supplies, where it may be incorporated into the food chain. Mercury is extremely harmful to aquatic life and ultimately to the humans who consume mercury-contaminated plants and animals. It is necessary, therefore, to have a safe and effective method of eliminating mercury from the environment.

The problem of the capture and treatment of mercury vapor, typically in the context of coal-fired power plants and waste incinerators, has been previously considered. For example, U.S. Patent No. 3,193, 987 discloses passing mercury-containing vapor over activated carbon impregnated with a metal which forms an amalgam with mercury. U.S. Patent No. 4,094,777 discloses passing a mercury-containing vapor over an adsorption mass consisting essentially of a support, sulfided

copper and sulfided silver. U.S. Patent No. 3,876,393 discloses passing mercury-containing vapors over activated carbon that has been impregnated with sulfuric acid. Selenium has also been used in the removal of mercury from a vapor. U.S. Patent No. 3,786,619 discloses passing a mercury-containing gas over a mass containing as an active component, selenium, selenium sulfide or other selenium compounds. Electrostatic precipitators and various filters have traditionally been used for mercury removal, although complex apparatus have also been disclosed. (See e.g., U.S. Patent Nos. 5,409,522 and 5,607,496.)

The problem of recapturing mercury from power plant gas streams is analogous to the need for recapturing mercury from incinerators that treat contaminated soils. A process currently in use at soil treatment facilities is known as low temperature thermal desorption (LTTD). LTTD is the main process by which contaminated soils are treated to remove mercury and other contaminants. In this process, contaminated soils are fed into a heating furnace, most commonly a rotary kiln/drum, where the soil is heated by conduction. The heating volatizes the soil components and when a thermal oxidizer is added, the components are oxidized to manageable gases, such as CO_2, Cl_2, NO_x and SO_x, where x is 1-3.

The hot gas stream is subsequently cooled. The stream may be quenched with water, which cools the stream and concurrently increases the moisture content. Although water quenching is a highly effective cooling method, this treatment increases the difficulty of removing mercury from the gas stream. The gas stream is further treated to reduce and remove metals, HCl, NO_x and SO_x using acid scrubbers, carbon beds, condensation units and through the addition of adsorption powders.

When adsorption powders are injected into the gas stream, mercury and other metals bind to moieties present in the powder, precipitating them from the gas stream. The powder-bound mercury is ultimately collected in a bag house for appropriate disposal, while the clean gas stream is exhausted to the outside atmosphere. The problem with standard LTTD methods is that some metals, such as mercury, are not removed from the stream at high efficiency and will move with

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1362

the gas stream, ultimately into the environment. Other methods require the use of complex machinery and expensive adsorption beds. LTTD and other methods also suffer from the limitation that mercury removal from high moisture gas streams is much more difficult than mercury removal from dry streams.

Available adsorption powders remove organics, metals and other contaminants, but they do not effectively remove mercury. For example, one available powder (Sorbalite ™) consisting of carbon, calcium hydroxide and sulfur removes HCl from a gas stream, but removes only about 55-65% of the mercury. Another powder (WUELFRAsorb-C ™) consisting of alcohol saturated lime and activated carbon is also inefficient at removing mercury.

Some powders include sulfur or iodine impregnated carbon. At temperatures of 75°C or less, sulfur or iodine impregnated carbon based powders show a 95% mercury removal efficiency, however, powders formulated with sulfur impregnated carbon require a dry or low moisture gas stream to show this level of removal.

Finally, the mercury removal efficiency of the powders described and other available powders is known to be very temperature dependent, placing an additional limitation on powder formulations.

A pending application describing a process from the same inventors involved the use of solid fine cupric chloride that is not impregnated on carbon. This was found to be more difficult to handle because of the grinding process required to pulverize the cupric chloride which is generally provided in rock sizes. The grinding process requires a great amount of attention due to the dust production and associated heath hazards. Additionally, the powder is very corrosive and results in breakdown of the machinery used in the process.

Accordingly, there is a need in the industry for an adsorption powder that effectively removes metals and other organic compounds, in general, and mercury, in particular, from high temperature, high moisture gas streams generated by the incineration of contaminated soils, treatment of hazardous materials, combustion of coal and other mercury liberating sources. The powder must be inexpensive and

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1363

easy to use. Ideally, such an adsorption powder can be employed at treatment facilities already in place and can take advantage of equipment already in position, without requiring retooling or reconfiguring existing equipment.

SUMMARY OF THE INVENTION

There is disclosed an adsorption powder and method for removing mercury and other metals and contaminants from a high temperature, high moisture gas stream comprising: about 1-97% carbon; about 1-97% calcium hydroxide; about 1-97% cupric chloride impregnated carbon and about 1-60% KI_3 impregnated carbon. A method for removing mercury and other metals, dioxins, furans and other organic compounds from high temperature, high moisture gas streams using the claimed powder is also disclosed.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The instant invention will be more fully understood in the following detailed description, it being understood, however, that the invention is not confined to the precise disclosure. Changes and modifications may be made that do not affect the spirit of the invention, nor exceed the scope thereof, as expressed in the appended claims. Accordingly, the instant invention will now be described with particular reference to the accompanying drawings.

Figure 1 is a schematic diagram illustrating the design of an LTTD facility in which the claimed adsorption powder can be used to remove mercury from gas streams.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

There is disclosed an adsorption powder for removing mercury and other metals from a gas stream comprising:

a) about 1-97% carbon;

b) about 1-97% calcium hydroxide;

c) about 1-97% cupric chloride impregnated carbon; and

d) about 1-60% KI_3 impregnated carbon.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1364

The powder more particularly comprises about 10-70% carbon, about 20-80% calcium hydroxide, about 1-50% cupric chloride impregnated carbon and about 1-50% KI_3 impregnated carbon. A preferred adsorption powder comprises about 20-60% carbon, about 30-70% calcium hydroxide, about 1-30% cupric chloride impregnated carbon and about -30% KI_3 impregnated carbon.

In a more preferred embodiment, the adsorption powder comprises about 25-45% carbon, about 40-60% calcium hydroxide, about 1-15% cupric chloride impregnated carbon and about 1-15% KI_3 impregnated carbon. The most preferred embodiment comprises about 40% carbon, about 40% calcium hydroxide, about 10% cupric chloride impregnated carbon and about 10% KI_3 impregnated carbon.

The use of the KI_3 impregnated carbon has been found to be optional as the powder lacking this component performed equally as well as one containing the KI_3 impregnated carbon.

Thus, in another embodiment of the invention, , the adsorption powder comprises about 10-70% carbon, about 20-80% calcium hydroxide and about 1-50% cupric chloride impregnated carbon.

There is also disclosed a process for removing mercury from a gas stream using the adsorption powder of the invention comprising the steps of:

a) placing a solid phase mercury-containing contaminated soil feed into a rotary kiln/drum;

b) heating said kiln/drum containing said soil feed to form gaseous and solid components of the sample;

c) transferring the gaseous component of said soil feed to an exhaust cleaning unit/afterburner and the solid component of clean soil to a soil cooling unit;

d) heating the gaseous component of said contaminated soil feed in said exhaust cleaning unit/afterburner;

e) cooling the gaseous component of said contaminated soil feed;

f) adding the adsorption powder of Claim 1 to the gaseous component;

g) transferring the powder-containing gaseous component to a baghouse; and

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1365

h) releasing the substantially mercury-free gaseous component of said sample to the atmosphere.

An adsorption powder for the removal of mercury and other metals, dioxins, furans and other organic compounds must be efficient under a range of conditions. Currently available powders do not function well at high temperatures and in high moisture environments, conditions that are favorable to mercury removal.

High temperatures are necessary for effective removal of contaminants from soil. Temperatures of about 1800°F are necessary to volatize organics, metals and other impurities from the contaminated soil. Mercury that is trapped in contaminated soil, however, is most efficiently adsorbed on carbon at about 300-500°F. The most practical method of cooling a gas stream exiting an 1800°F oven is to inject water into the gas stream. Water injection cools the gas stream to a temperature favorable to mercury removal, but also increases the moisture content of the sample, which decreases the efficiency of available mercury adsorption powders. The mercury absorbing properties of available powders suffer dramatically in a high moisture environment. The adsorption powder of the invention, however, operates effectively even in a higher moisture environment.

Experiments with carbon sources showed that coal carbon was superior to wood carbon for mercury adsorption. Many available adsorption powders use wood carbon as a component, rather than coal carbon. Cupric chloride was observed to significantly enhance the adsorption of mercury from a gas stream and is the key to the instant invention. Cupric chloride supplies chlorine and activated copper to the elemental mercury in the exhaust stream. Elemental mercury reacts with the chlorine to form mercury chloride and the activated copper to form a stable mercury amalgam. Both forms of mercury are easily captured from the exhaust gas stream. KI_3 impregnated carbon was also found to increase mercury adsorption when it was included in the powder.

Figure 1 shows a schematic diagram of the actual process and equipment used to carry out the invention. Prescreened contaminated feed soil ready to be processed 2 is placed within soil cleaning unit 4. The contaminated soil is heated to about 900°F or a temperature that will completely volatize the contaminates from the soil and generate a gas stream, as well as a clean/remediated solid soil component. Preferably, soil cleaning unit 4 is a rotary kiln. The gas stream is then passed out

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1366

of soil cleaning unit **4** to dust remover **6**, while any solid fraction of the feed soil is transferred to clean soil cooling unit **8**, where the soil is cooled and prepared for reuse. Dust remover **6** is preferably a multi-tube dust collector.

After dust remover **6** removes any particulate matter from the gas stream sample, the gas stream is passed into the Exhaust Cleaning Unit **10.** The Exhaust Cleaning Unit heats the volatilized contaminates to a temperature of about 1800°F for a minimum of two seconds retention time, which assures complete destruction of any remaining organic or other contaminants. From the Exhaust Cleaning Unit **10,** the gas stream then passes through cooling chamber **12** wherein a water pump (not shown) injects water into the cooling chamber **12** to lower the temperature of the sample to about 360°F. This cooling process consequentially increases the moisture content of the sample.

The high temperature, high moisture gas stream is then contacted to the adsorption powder of the invention, which is stored in adsorbent storage silo **14** and injected into the gas stream. This powder formulation is effective in removing metals, particularly mercury, and other contaminants.

After the gas stream has been contacted to the adsorption powder, the powder/gas stream mixture continues on to baghouse **16**. The carbon component of the adsorption powder collects on the walls of bags and acts as a particulate filter for the gases leaving the baghouse. Baghouse **16** collects the particulate mercury-containing fraction of the adsorption powder mixture, which is transported to a suitable bulk storage facility **20** and subsequently removed. The gaseous fraction is released to the outside atmosphere through vent **18**, while the remaining dust particulate fraction is handled in a similar manner to the particulate mercury fraction of the adsorption powder mixture **20**.

EXAMPLE 1

A series of field tests were performed employing a preferred adsorption powder formulation. Three soil samples containing about 4.2 mg/kg of mercury were prepared by screening to 1 inch. The coarse material was discarded, and the remaining soil was fed into a soil cleaning unit and heated to about 900°F. The cleaned soil was transferred to a soil cooling unit and prepared for reuse. The exhaust stream was sent to a dust remover and the precipitated material was sent to the soil cooling unit. The exhaust stream was then fed into an exhaust cleaning unit, which was heated to

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1367

about 1850°F. The exhaust gas was then cooled to about 360°F by quenching with water, and subsequently an adsorption powder comprising 40% coal carbon, 10% KI_3 impregnated carbon, 40% calcium hydroxide and 10% cupric chloride impregnated carbon was added. The exhaust stream/adsorption powder mixture was fed into a baghouse, where the mercury-bound particulate was separated from the mercury-free exhaust gas. The particulate material was removed from the baghouse for analysis and disposal, while gas analyzers on the exhaust stack recorded mercury emission levels. The results of the three, two hour runs are reported in the following table.

	Run 1	Run 2	Run 3	Average
LYTD Mercury Input (lbs/hr)	0.193	0.199	0.199	0.197
Clean Soil Mercury Output (lbs/hr)	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
Mercury Emission Rate (lbs/hr)	0.0012	0.0006	0.0007	0.0008
Mercury Removal Efficiency[1]	99.4%	99.7%	99.6%	99.6%

[1] *Removal Efficiency (%) = (Mass input - Stack Output- Clean Soil Output)/(Mass Input - Clean Soil Output)*

The average mercury removal efficiency of 99.6% exceeds the current mercury control efficiency specification of 96.5% efficiency, set by NJDEP air permit legislation. Mercury emissions were determined by EPA method 29-060.

Although the adsorption powder and method described and claimed are presented in the context of mercury removal from a gas stream, it should be appreciated that the powder and method are also useful for removing organics, metals and other contaminants from a gas stream.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1368

WHAT IS CLAIMED IS:

1. An adsorption powder for removing mercury and other metals, dioxins, furans and other organic compounds from a gas stream comprising:

a) about 1-97% carbon;

b) about 1-97% calcium hydroxide;

c) about 1-97% cupric chloride; and

d) about 1-60% KI_3 impregnated carbon.

2. The adsorption powder of claim 1 wherein the adsorption powder comprises about 10-70% carbon, about 20-80% calcium hydroxide, about 1-50% cupric chloride impregnated carbon and about 1-50% KI_3 impregnated carbon.

3. The adsorption powder of claim 1 wherein the adsorption powder comprises about 20-60% carbon, about 30-70% calcium hydroxide, about 1-30% cupric chloride impregnated carbon and about -30% KI_3 impregnated carbon.

4. The adsorption powder of claim 1 wherein the adsorption powder comprises about 25-45% carbon, about 40-60% calcium hydroxide, about 1-15% cupric chloride impregnated carbon and about 1-15% KI_3 impregnated carbon.

5. The adsorption powder of claim 1 wherein the adsorption powder comprises about 30% carbon, about 50% calcium hydroxide, about 10% cupric chloride impregnated carbon and about 10% KI_3 impregnated carbon.

6. The adsorption powder of claim 1 wherein the adsorption powder comprises about 10-70% carbon, about 20-80% calcium hydroxide, about 1-50% cupric chloride impregnated carbon.

7. The adsorption powder of claim 1 wherein the carbon is coal carbon.

8. A method for removing mercury and other metals, dioxins, furans and other organic compounds from a gas stream using the adsorption powder of claim 1 comprising the steps of:

a) placing a solid phase mercury-containing contaminated soil feed into a rotary kiln/drum;

b) heating said kiln/drum containing said soil feed to form gaseous and solid components of the sample;

c) transferring the gaseous component of said soil feed to an exhaust cleaning unit/afterburner and the solid component of clean soil to a soil cooling unit;

d) heating the gaseous component of said contaminated soil feed in said exhaust cleaning unit/afterburner;

e) cooling the gaseous component of said contaminated soil feed;

f) adding the adsorption powder of Claim 1 to the gaseous component;

g) transferring the powder-containing gaseous component to a baghouse; and

h) releasing the substantially mercury-free gaseous component of said sample to the atmosphere.

9. The method of Claim 8 wherein the adsorption powder used in step f) comprises about 40% carbon, about 40% calcium hydroxide, about 10% cupric chloride impregnated carbon and about 10% KI_3 impregnated carbon.

PAC ET AL. EXHIBIT 1023
Page 1370

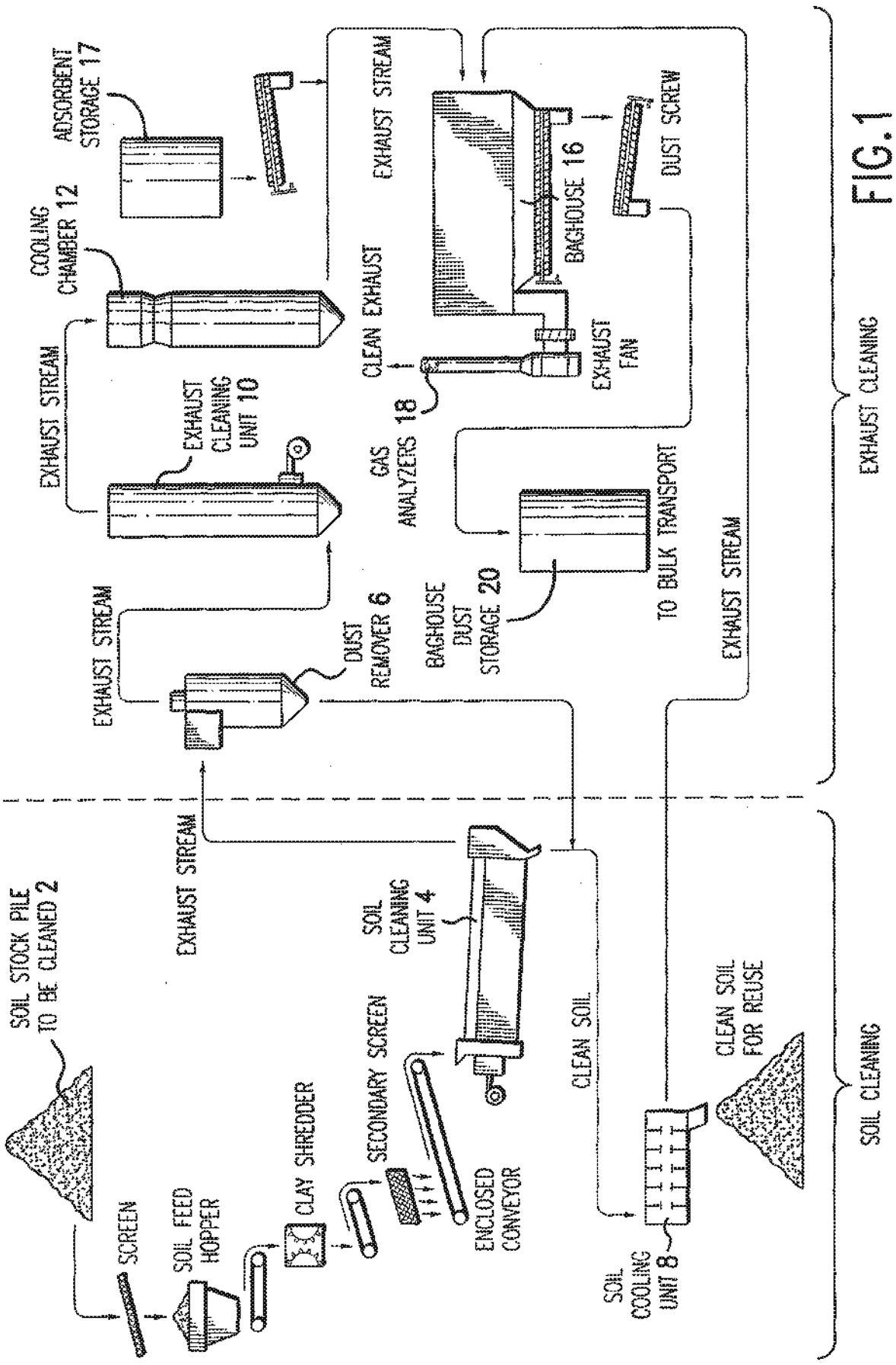

SOIL STOCK PILE TO BE CLEANED 2
SCREEN
SOIL FEED HOPPER
CLAY SHREDDER
SECONDARY SCREEN
ENCLOSED CONVEYOR
SOIL CLEANING UNIT 4
EXHAUST STREAM
DUST REMOVER 6
EXHAUST STREAM
EXHAUST CLEANING UNIT 10
EXHAUST STREAM
COOLING CHAMBER 12
ADSORBENT STORAGE 17
CLEAN SOIL
SOIL COOLING UNIT 8
CLEAN SOIL FOR REUSE
SOIL CLEANING
BAGHOUSE DUST STORAGE 20
GAS ANALYZERS 18
CLEAN EXHAUST
EXHAUST STREAM
BAGHOUSE 16
EXHAUST FAN
DUST SCREW
TO BULK TRANSPORT
EXHAUST STREAM
EXHAUST CLEANING

FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/05259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) :B01D 53/04

US CL :95/133, 134, 141, 900; 96/154; 423/210

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 95/133, 134, 141, 142, 900; 96/108, 132, 135, 154; 423/210

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

NONE

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

NONE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3,193,987 A (MANES et al.) 13 July 1965 (13.07.65).	1-9
A	US 3,194,629 A (DREIBELBIS et al.) 13 July 1965 (13.07.65).	1-9
A	US 3,876,393 A (KASAI et al.) 08 April 1975 (08.04.75).	1-9
A	US 4,094,777 A (SUGIER et al.) 13 June 1978 (13.06.78)	1-9
A	US 4,273,747 A (RASMUSSEN) 16 June 1981 (16.06.81)	1-9
A	US 5,409,522 A (DURHAM et al.) 25 April 1995 (25.04.95).	1-9

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

*	Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E"	earlier document published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 09 APRIL 2001	Date of mailing of the international search report 07 MAY 2001
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer ROBERT H. SPITZER Telephone No. (703) 308-0651

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998) *

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/05259

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,575,982 A (REISS et al.) 19 November 1996 (19.11.96).	1-9
A	US 5,607,496 A (BROOKS) 04 March 1997 (04.03.97).	1-9
A	US 5,659,110 A (HERDEN et al.) 19 August 1997 (19.08.97).	1-9

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
11 April 2002 (11.04.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/28513 A2

(51) International Patent Classification[7]: B01D 53/50, 53/56

(21) International Application Number: PCT/US01/28473

(22) International Filing Date:
13 September 2001 (13.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

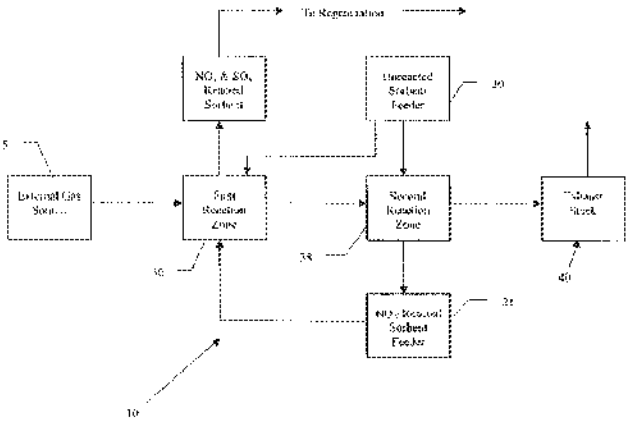
60/238,105	4 October 2000 (04.10.2000)	US
60/239,422	10 October 2000 (10.10.2000)	US
60/239,435	10 October 2000 (10.10.2000)	US
60/242,830	23 October 2000 (23.10.2000)	US
60/243,090	24 October 2000 (24.10.2000)	US
60/244,948	1 November 2000 (01.11.2000)	US
60/288,166	2 May 2001 (02.05.2001)	US
60/288,165	2 May 2001 (02.05.2001)	US
60/288,237	2 May 2001 (02.05.2001)	US
60/238,245	2 May 2001 (02.05.2001)	US
60/288,243	2 May 2001 (02.05.2001)	US
60/288,242	2 May 2001 (02.05.2001)	US
60/288,168	2 May 2001 (02.05.2001)	US
60/288,167	2 May 2001 (02.05.2001)	US
60/295,930	5 June 2001 (05.06.2001)	US
60/296,006	5 June 2001 (05.06.2001)	US
60/296,005	5 June 2001 (05.06.2001)	US
60/296,004	5 June 2001 (05.06.2001)	US
60/296,007	5 June 2001 (05.06.2001)	US
60/296,003	5 June 2001 (05.06.2001)	US
60/299,363	19 June 2001 (19.06.2001)	US
60/299,362	19 June 2001 (19.06.2001)	US
not yet assigned	31 July 2001 (31.07.2001)	US
US01/24130	1 August 2001 (01.08.2001)	US

(71) Applicant: **ENVIROSCRUB TECHNOLOGIES CORPORATION** [US/US]; Suite 650, 1650 West 82nd Street, Minneapolis, MN 55431 (US).

(72) Inventors: **PAHLMAN, John, E.** (deceased). **CARLTON, Steve, C.**; 41588 Birchwood Drive, Emily, MN 56447 (US). **HUFF, Ray, V.**; 117 Blackberry Trail, Florence, AL 35630 (US). **HAMMEL, Charles, F.**; 2448 Carroll Lane, Escondido, CA 92027 (US). **BOREN, Richard, M.**; 5303 Secretariat Lane, Bakersfield, CA 93312 (US). **KRONBECK, Kevin, P.**; 2280 Scenic River Drive South, Baxter, MN 56425 (US). **LARSON, Joshua, E.**; 15124 Park Avenue South, Burnsville, MN

[Continued on next page]

(54) Title: SYSTEMS AND PROCESSES FOR REMOVAL OF POLLUTANTS FROM A GAS STREAM



(57) Abstract: Systems and process for wet and combinations of wet and dry removal of targeted pollutants, such as oxides of sulfur, oxides of nitrogen, and oxides of carbon from combustion and other industrial process gases and processes utilizing the system. Oxides of manganese are utilized as the primary sorbent in the system for removal or capture of pollutants. In wet removal, oxides of manganese are mixed in a slurry which is introduced into reaction zones of the system. In dry removal, the oxides of manganese are introduced from feeders into reaction zones of the system where they are contacted with a gas from which pollutants are to be removed. Removal may occur in single-stage, dual-stage, or multi-stage systems with at least one of the reaction zones being a wet scrubber. A variety dry scrubber may be utilized in combination wet and dry removal systems. Process parameters, particularly system differential pressure, are controlled by electronic controls to maintain minimal system differential pressure, and to monitor and adjust pollutant removal efficiencies. Reacted sorbent may be removed from the reaction action zones for recycling or recycled or regenerated with useful and marketable by-products beins recovered during regeneration.

WO 02/28513 A2

55306 (US). **TUZINSKI, Patrick, A.**; 2008 Dixon Drive, Bloomington, MN 55431 (US). **AXEN, Steve, G.**; 2191 Braun Drive, Golden, CO 80401 (US).

(74) **Agents: NEBLETT, Adonis, A.** et al.; Fredrikson & Byron, P.A., 1100 International Centre, 900 Second Avenue South, Minneapolis, MN 55402 (US).

(81) **Designated States** *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Designated States** *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

SYSTEMS AND PROCESSES FOR REMOVAL OF POLLUTANTS FROM A GAS STREAM

Field of the Invention

The invention relates to the systems and processes for removal of pollutants, such as oxides of sulfur, oxides of nitrogen, oxides of carbon, totally reduced sulfides, fly ash, mercury compounds, and elemental mercury from gases generated from the burning of fossil fuels and other process gases with electronic control of operational parameters such as, differential pressure across the system, gas temperature, and removal efficiency. The systems and processes of the invention employ oxides of manganese as the primary sorbent to effect removal of pollutants, such as oxides of sulfur and/or oxides of nitrogen, and may further employ other sorbent materials and chemical additives separately and in conjunction with oxides of manganese to effect the removal of other target pollutants, e.g., using alumina to remove mercury.

Background of the Invention

During combustion of fuels that contain sulfur compounds, oxides of sulfur (SO_X), such as sulfur dioxide (SO_2), and sulfur trioxide (SO_3) are produced as a result of oxidation of the sulfur. Some fuels may contain nitrogen compounds that contribute to the formation of oxides of nitrogen (NO_X), which are primarily formed at high temperatures by the reaction of nitrogen and oxygen from the air used for the reaction with the fuel. These reaction compounds, SO_X and NO_X, are reported to form acids that may contribute to "acid rain." Federal and state regulations dictate the amount of these and other pollutants, which may be emitted. The regulations are becoming more stringent and plant operators are facing greater difficulties in meeting the regulatory requirements. Many technologies have been developed for reduction of SO_X and NO_X, but few can remove both types of pollutants simultaneously in a dry process or reliably achieve cost effective levels of reduction.

In the past to meet the regulatory requirements, coal-burning power plants have often employed a scrubbing process, which commonly uses calcium compounds to react with SO_X to form gypsum. This waste product is normally discarded as a voluminous liquid slurry in an impoundment and ultimately is capped with a clay barrier, which is then covered with topsoil once the slurry is de-watered over time. Alternatively, some power-plant operators have chosen to burn coal that contains much lower amounts of sulfur to reduce the quantities

of SO_X emitted to the atmosphere. In the case of NO_X, operators often choose to decrease the temperature at which the coal is burned. This in turn decreases the amount of NO_X produced and therefore emitted; however, low temperature combustion does not utilize the full heating value of the coal, resulting in loss of efficiency.

Turbine plants normally use natural gas, which contains little or no sulfur compounds, to power the turbines, and therefore virtually no SO_X is emitted. On the other hand at the temperature that the turbines are commonly operated, substantial NO_X is produced. In addition to Selective Catalytic Reduction (SCR) processes for conversion of NO_X to nitrogen, water vapor, and oxygen, which can be safely discharged, some operators choose to reduce the temperature at which the turbines are operated and thereby reduce the amount of NO_X emitted. With lower temperatures the full combustion/heating value of natural gas is not realized, resulting in loss of efficiency. Unfortunately for these operators, newer environmental regulation will require even greater reduction of SO_X and NO_X emissions necessitating newer or more effective removal technologies and/or further reductions in efficiency.

Operators of older coal-burning power plants are often running out of space to dispose of solid wastes associated with use of scrubbers that use calcium compounds to form gypsum. Operators of newer plants would choose to eliminate the problem from the outset if the technology were available. Additionally, all power plants, new and old, are faced with upcoming technology requirements of further reducing emissions of NO_X and will have to address this issue in the near future. Thus, plants that currently meet the requirements for SO_X emissions are facing stricter requirements for reduction of NO_X for which there has been little or no economically feasible technology available.

The nitrogen oxides, which are pollutants, are nitric oxide (NO) and nitrogen dioxide (NO_2) or its dimer (N_2O_4). The relatively inert nitric oxide is often only removed with great difficulty relative to NO_2. The lower oxide of nitrogen, nitrous oxide (N_2O), is not considered a pollutant at the levels usually found in ambient air, or as usually discharged from air emission sources. Nitric oxide (NO) does however; oxidize in the atmosphere to produce nitrogen dioxide (NO_2). The sulfur oxides considered being pollutants are sulfur dioxide (SO_2) and sulfur trioxide (SO_3).

Typical sources of nitrogen and sulfur oxide pollutants are power plant stack gases, automobile exhaust gases, heating-plant stack gases, and emissions from various industrial process, such as smelting operations and nitric and sulfuric acid plants. Power plant

emissions represent an especially formidable source of nitrogen oxides and sulfur oxides, by virtue of the very large tonnage of these pollutants and such emissions discharged into the atmosphere annually. Moreover, because of the low concentration of the pollutants in such emissions, typically 500 ppm or less for nitrogen oxides and 3,000 ppm or less for sulfur dioxide, their removal is difficult because very large volumes of gas must be treated.

Of the few practical systems, which have hitherto been proposed for the removal of nitrogen oxides from power plant flue gases, all have certain disadvantages. Various methods have been proposed for the removal of sulfur dioxide from power plant flue gases, but they too have disadvantages. For example, wet scrubbing systems based on aqueous alkaline materials, such as solutions of sodium carbonate or sodium sulfite, or slurries of magnesia, lime or limestone, usually necessitate cooling the flue gas to about 55° C in order to establish a water phase. At these temperatures, the treated gas requires reheating in order to develop enough buoyancy to obtain an adequate plume rise from the stack. U.S. Pat. No. 4,369,167 teaches removing pollutant gases and trace metals with a lime slurry. A wet scrubbing method using a limestone solution is described in U.S. Pat. No. 5,199,263.

Considerable work has also been done in an attempt to reduce NO_X pollutants by the addition of combustion catalysts, usually organo-metallic compounds, to the fuel during combustion. However, the results of such attempts have been less successful than staged combustion. NO_X oxidation to N_2 is facilitated by ammonia, methane, et al. which is not effected by SO_X is described in U.S. Pat. No. 4,112,053. U.S. Pat. No. 4,500,281 teaches the limitations of organo-metallic catalysts for NO_X removal versus staged combustion. Heavy metal sulfide with ammonia is described for reducing NO_X in stack gases in U.S. Pat. No. 3,981,971.

Many fuels, and particularly those normally solid fuels such as coal, lignite, etc., also contain substantial amounts of bound or fuel sulfur with the result that conventional combustion produces substantial amounts of SO_X pollutants which are also subject to pollution control. It has generally been the opinion of workers in the art that those conditions employed in staged combustion, particularly two-stage rich-lean combustion for NO_X reduction, will likewise lower the level of SO_X emissions. However, it has been found that little or no reduction in SO_X emissions can be obtained in a two-stage, rich-lean combustion process. Indeed, it has been found that the presence of substantial amounts of sulfur in a fuel also has a detrimental effect on NO_X reduction in a two-stage, rich-lean process.

Considerable effort has been expended to remove sulfur from normally solid fuels, such as coal, lignite, etc. Such processes include wet scrubbing of stack gases from coal-fired burners. However, such systems are capital intensive and the disposal of wet sulfite sludge, which is produced as a result of such scrubbing techniques, is also a problem. Cost inefficiencies result from the often-large differential pressures across a wet scrubber removal system; differential pressures in excess of 30 inches of water column (WC) are not unusual. Also, the flue gases must be reheated after scrubbing in order to send them up the stack, thus reducing the efficiency of the system. Both U.S. Pat. Nos. 4,102,982 and 5,366,710 describe the wet scrubbing of SO_X and NO_X.

In accordance with other techniques, sulfur scavengers are utilized, usually in fluidized bed burners, to act as scavengers for the sulfur and convert the same to solid compounds which are removed with the ash. The usual scavengers in this type of operation include limestone (calcium carbonate) and dolomite (magnesium-calcium carbonate) because of availability and cost. However, the burning techniques are complex and expensive to operate and control; and the burner equipment is comparatively expensive. Dissolving coal or like material in a molten salt compound is described in U.S. Pat. No. 4,033,113. U.S. Pat. No. 4,843,980 teaches using alkali metal salt during the combustion of coal or other carbonaceous material with further efficiency by adding a metal oxide. A sulfur scavenger added upstream to a combustion zone is described in U.S. Pat. No. 4,500,281.

The combustion gas stream from a coal-burning power plant is also a major source of airborne acid gases, fly ash, mercury compounds, and elemental mercury in vapor form. Coal contains various sulfides, including mercury sulfide. Mercury sulfide reacts to form elemental mercury and SO_X in the combustion boiler. At the same time other sulfides are oxidized to SO_X and the nitrogen in the combustion air is oxidized to NO_X. Downstream of the boiler, in the ducts and stack of the combustion system, and then in the atmosphere, part of the elemental mercury is re-oxidized, primarily to mercuric chloride ($HgCl_2$). This occurs by reactions with chloride ions or the like normally present in combustion reaction gases flowing through the combustion system of a coal-burning power plant.

Many power plants emit daily amounts of up to a pound of mercury, as elemental mercury and mercury compounds. The concentration of mercury in the stream of combustion gas is about 4.7 parts per billion (ppb) or 0.0047 parts per million (ppm). Past efforts to remove mercury from the stream of combustion gas, before it leaves the stack of a power plant, include: (a) injection, into the combustion gas stream, of activated carbon particles or

particulate sodium sulfide or activated alumina without sulfur; and (b) flowing the combustion gas stream through a bed of activated particles. When activated carbon particle injection is employed, the mercuric chloride in the gas stream is removed from the gas stream in a bag house and collected as part of a powder containing other pollutants in particulate form. Mercuric chloride and other particulate mercury compounds that may be in the gas stream can be more readily removed from the gas stream at a bag house than can elemental mercury. Activated carbon injection for mercury removal along with an activated particle bed is described in U.S. Pat. No. 5,672,323.

When the gas stream flows through a bed of activated carbon particles, mercury compounds are adsorbed on the surface of the activated carbon particles and remain there. Elemental mercury, usually present in vapor form in combustion gases, is not adsorbed on the activated carbon to any substantial extent without first being oxidized into a compound of mercury. U.S. Pat. No. 5,607, 496 teaches the oxidation of mercury and subsequent absorption to particles and utilization of alumina are described therein.

Sodium sulfide particle injection can be utilized to form mercuric sulfide (HgS), which is more readily removable from the gas stream at a bag house than is elemental mercury. The conversion of mercury to a sulfide compound with subsequent capture in a dust separator is detailed in U.S. Pat. No. 6,214,304.

Essentially, all of the above techniques create solid waste disposal problems. The solids or particulates, including fly ash, collected at the bag house and the spent activated carbon removed from the bed of activated carbon, all contain mercury compounds and thus pose special problems with respect to burial at landfills where strictly localized containment of the mercury compounds is imperative. The concentration of mercury compounds in particulates or solids collected from a bag house is relatively minute; therefore, a very small quantity of mercury would be dispersed throughout relatively massive volumes of a landfill, wherever the bag house solids or particulates are dumped. Moreover, with respect to activated carbon, that material is relatively expensive, and once spent activated carbon particles are removed from an adsorbent bed, they cannot be easily regenerated and used again.

In the activated alumina process, mercury compounds in the gas stream can be adsorbed and retained on the surface of activated particles, but much of the elemental mercury will not be so affected. Thus elemental mercury in the combustion gas stream is

oxidized to form mercury compounds (e.g. mercuric chloride), and catalysts are employed to promote the oxidation process. However, such processes do not capture SO_X and NO_X.

The use of oxides of manganese to remove sulfur compounds from gas streams is known in the art. Oxides of manganese are known to form sulfates of manganese from SO_X and nitrates of manganese from NO_X when contacted with a gas containing these pollutants. U.S. Pat. No. 1,851,312 describes an early use of oxides of manganese to remove sulfur compounds from a combustible gas stream. U.S. Pat. No. 3,150,923 describes a dry bed of oxides of manganese to remove SO_X. A wet method to remove SO_X with oxides of manganese is described in U.S. Pat. No. 2,984,545. A special filter impregnated with manganese oxide to remove totally reduced sulfur compounds is described in U.S. Pat. No. 5,112,796. Another method in U.S. Pat. No. 4,164,545 describes using an ion exchange resin to trap the products of manganese oxide and SO_X and NO_X. The use of certain types of oxides of manganese to remove SO_X is disclosed U.S. Pat. Nos. 3,723,598 and 3,898,320. Some of the known methods of bringing oxides of manganese in contact with a gas stream, i.e., sprayed slurries, beds of manganese ore or special filters, have been cumbersome. Although the prior art teaches the use of oxides of manganese to remove SO_X and/or NO_X, they do not teach an adaptable system or process that can capture SO_X and/or NO_X and other pollutants with oxides of manganese and monitor and adjust system operational parameters, such as differential pressure, to provide real-time system control.

Bag houses have traditionally been used as filters to remove particulates from high volume gas streams. U.S. Pat. No. 4,954,324 describes a bag house used as a collector of products generated through the use of ammonia and sodium bicarbonate to remove SO_X and NO_X from a gas stream. U.S. Pat. No. 4,925,633 describes a bag house as a site of reaction for SO_X and NO_X with the reagents, ammonia and alkali. U.S. Pat. No. 4,581,219 describes a bag house as a reactor for highly efficient removal of SO_X only with a calcium-based reagent and alkaline metal salt. Although these prior art discloses and teach the use of bag houses for removal of particulates and as a reaction chamber, they do not teach the use of bag houses in an adaptable system capable of monitoring and adjusting system operational parameters, such as differential pressure, to capture SO_X and/or NO_X and other pollutants with oxides of manganese.

In view of the aforementioned problems of known processes for removal of SO_X, NO_X, mercury compounds, and elemental mercury as well as other pollutants from combustion gases, process gases, and other industrial waste gases, it would be desirable to