



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0035668

(51)⁷ **B01J 20/08; B01D 53/64; B01J 23/70; (13) B**
B01J 21/04; B01J 23/28; B01J 23/30;
B01D 53/02; B01J 20/32

(21) 1-2014-01407

(22) 12/09/2012

(86) PCT/FR2012/000361 12/09/2012

(87) WO2013/050667 11/04/2013

(30) 11/03.016 04/10/2011 FR

(45) 25/05/2023 422

(43) 27/10/2014 319A

(73) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)

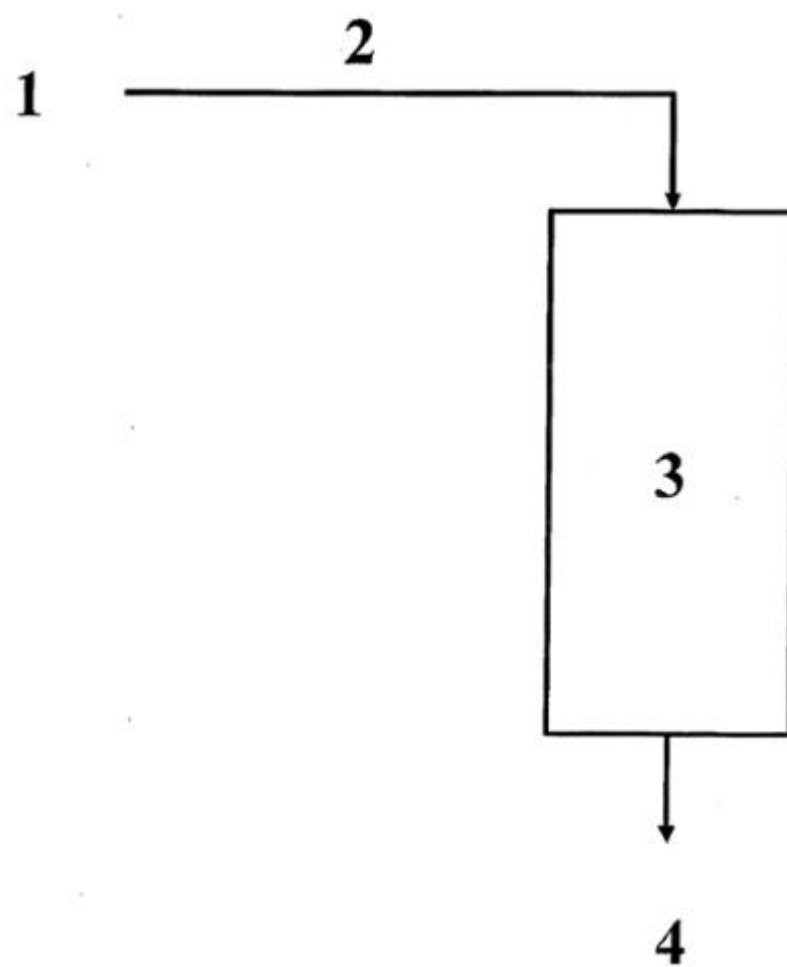
1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92852 Reuil-Malmaison Cedex, France

(72) PORCHERON Fabien (FR); BARTHELET Karin (FR); BAUDOT Arnaud (FR);
DAUDIN Antoine (FR); LELIAS Marc-Antoine (FR); GELIE Yannick (FR);
NICOLAOS Alexandre (FR).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) KHỐI HẤP PHỤ CÁC KIM LOẠI NẶNG VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT KHỐI
HẤP PHỤ NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình loại bỏ các kim loại nặng, cụ thể thủy ngân và có thể là cả arsen và chì, có mặt trong dòng chất khí hoặc lỏng bằng khối hấp phụ bao gồm nền mang chủ yếu trên cơ sở nhôm oxit thu được bằng phương pháp tạo keo và ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm đồng, molybden, vonfram, sắt, niken hoặc coban. Có lợi, nếu sáng chế có thể áp dụng để xử lý khí có nguồn gốc công nghiệp, khí tổng hợp, khí tự nhiên, sản phẩm ngưng tụ từ pha khí và hydrocarbon lỏng. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến khối hấp phụ các kim loại nặng này.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến khối hấp phụ các kim loại nặng, cụ thể thủy ngân và có thể là cả arsen và chì, có mặt trong dòng chất khí hoặc lỏng. Sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất khối hấp phụ này và quy trình loại bỏ các kim loại nặng bằng cách sử dụng khối hấp phụ bao gồm nền mang chủ yếu trên cơ sở nhôm oxit thu được bằng phương pháp tạo keo và ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm đồng, molypden, vonfram, sắt, niken hoặc coban. Có lợi, nếu sáng chế có thể áp dụng để xử lý khí có nguồn gốc công nghiệp, khí tổng hợp, khí tự nhiên, sản phẩm ngưng tụ từ pha khí và hydrocacbon lỏng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thủy ngân là tạp chất kim loại có mặt trong hydrocacbon khí hoặc lỏng được sản xuất ở nhiều nơi trên thế giới, như Vịnh Niger, Nam Mỹ hoặc Bắc Phi.

Trong công nghiệp, cần loại bỏ thủy ngân ra khỏi các phần cất hydrocacbon vì một số lý do: để đảm bảo an toàn cho người điều khiển, vì thủy ngân nguyên tố là chất dễ bay hơi và có nguy cơ gây độc thần kinh nghiêm trọng nếu hít phải, còn dạng hợp chất hữu cơ của nó có nguy cơ gây độc thần kinh tương tự khi tiếp xúc với da; và cũng để ngăn ngừa sự khử hoạt tính của các chất xúc tác dị thể, dùng để nâng cấp các phần cất hydrocacbon lỏng, vì thủy ngân tạo hỗn hống một cách rất dễ dàng với các kim loại quý như platin hoặc paladi được dùng dưới dạng các hạt nano được phân tán trên nền mang xốp dùng trong các quá trình xúc tác, như để hydro hóa chọn lọc olefin thu được từ việc cracking hydrocacbon lỏng bằng hơi nước hoặc bằng chất xúc tác.

Trong công nghiệp, việc loại bỏ các kim loại nặng ra khỏi các phần cất hydrocacbon lỏng hoặc khí được tiến hành bằng cách cho chúng đi qua tầng khối hấp phụ. Như được sử dụng trong sáng chế, thuật ngữ “khối hấp phụ” được dùng để chỉ loại vật thể rắn bất kỳ ở dạng nguyên khối hoặc dạng có nền mang mà bên trong hoặc trên bề mặt của nó chứa nguyên tố hoạt tính có khả năng phản ứng không thuận nghịch với tạp chất, như thủy ngân có mặt trong nguyên liệu cấp cần được tinh chế. Phản ứng đó là đặc hiệu ở chỗ sản phẩm của phản ứng là không tan trong dòng cần được tinh chế và được giữ lại trong hoặc trên bề mặt của khối hấp phụ.

Thông thường, tính năng của khối hấp phụ trong quy trình tinh chế được đặc trưng bởi dung tích động, tức là dung tích của nó duy trì mức độ tối thiểu của tính năng trong thời gian vận hành lâu nhất có thể. Tính năng này được xác định bằng hiệu suất, E, theo công thức:

$$E(\%) = \frac{([M]_0 - [M]_s)}{[M]_0} \times 100$$

trong đó $[M]_s$ là nồng độ của kim loại trong dòng ở cửa ra của tầng và $[M]_0$ là nồng độ của kim loại trong dòng ở cửa vào của tầng.

Quy trình tinh chế cần phải duy trì được các mức hiệu suất cực kỳ cao trong thời gian dài nhất có thể. Hiệu suất đích có thể cao tới 99,9%; nói chung, khi hiệu suất giảm xuống dưới 99,0%, khối hấp phụ này thường được coi là không còn có hiệu quả nữa và cần phải thực hiện việc thay nó.

Chuyên gia trong lĩnh vực này sẽ hiểu được rằng sự hấp phụ các kim loại nặng như thủy ngân có thể được tiến hành một cách dễ dàng bằng cách cho thủy ngân phản ứng với sulfua kim loại, ví dụ về sulfua kim loại là: sắt sulfua, hoặc đồng sulfua thuộc loại CuS. Patent US 7 645 306 B2 đã chứng minh rằng đồng sulfua, CuS, phản ứng không thuận nghịch với thủy ngân nguyên tố theo cách sau:



Phản ứng (1) là tức thời và có tự do năng lượng ΔG (kJ/mol) là âm trong khoảng nhiệt độ rộng, thông thường từ 0°C đến 300°C (dữ liệu thu được dữ liệu

ngân hàng từ nhiệt hoá học ở the HSC Chemistry 7 software, Outotec, Outotec Oyj, Riihitontuntie 7 D, PO Box 86, FI-02200 Espoo, Finland).

Tuy nhiên, như đã được nêu trong patent US 7 645 306 B2 đồng(II) sulfua (ở trạng thái oxy hóa (I), Cu_2S) tạo thành trong quá trình phản ứng của CuS với thủy ngân, không phản ứng với thủy ngân. Thực tế, phản ứng (2) có tự do năng lượng đặc trưng dương trong khoảng nhiệt độ rất rộng, thông thường từ 25°C đến 300°C (dữ liệu thu được dữ liệu ngân hàng từ nhiệt hoá học ở the HSC Chemistry 7 software, Outotec, Outotec Oyj, Riihitontuntie 7 D, PO Box 86, FI-02200 Espoo, Finland).



Sự vắng mặt của phản ứng này cũng đã được khẳng định bằng thực nghiệm trong Martarello, P J; Moore G A; Peterson E S; Abbott E H; Gorenbain A E (2001): Ứng dụng vào môi trường của sulfua vô cơ để loại bỏ $\text{Hg}(0)$ trong pha khí và Hg_2 trong nước, Separation Science and Technology, 36:5, 1183-1196. Bằng thực nghiệm, các tác giả này đã cho thấy rằng phản ứng của CuS với khí thủy ngân theo hệ số tỷ lệ tương ứng với sự hấp phụ của 1 mol hơi thủy ngân và hai mol CuS . Ngoài ra, phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) ở cuối phản ứng của CuS với thủy ngân cho thấy sự có mặt của Cu_2S và không có mặt của CuS , điều này khẳng định rằng phản ứng (1) là thuận lợi và hoàn thành.

Nhôm oxit xốp tạo nên nền mang lựa chọn trong thành phần của khối hấp phụ đối với các kim loại nặng như thủy ngân. Phần lớn, nền mang nhôm oxit có thể được tổng hợp bằng hai con đường:

- bằng cách loại nước nhanh tiền chất nhôm trihydroxit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ra khỏi quy trình Bayer – còn được gọi là hydrargilit hoặc gipsit - , tiếp đó là định hình, ví dụ bằng cách tạo hạt, sau đó xử lý thủy nhiệt và cuối cùng nung, để tạo ra nhôm oxit (P Euzen, P Raybaud, X Krokidis, H Toulhoat, J L Le Loarer, J P Jolivet, C Froidefond, Alumina, in “Handbook of Porous Solids”, Eds F Schüth, K S W Sing, J Weitkamp, Wiley-VCH,

Weinheim, Germany, 2002, pp 1591-1677). Trong phần mô tả này, nhôm oxit được gọi là nhôm oxit nhanh;

- bằng quy trình sản xuất keo được cấu thành bởi tiền chất nhôm gamma-oxy(hydroxit) ($\text{AlO}(\text{OH})$) – còn được gọi là bomit – có diện tích bề mặt riêng cao nằm trong khoảng từ 150 đến 600 m^2/g , sau đó được định hình, ví dụ bằng cách trộn-ép đùn, trước khi thực hiện một loạt bước xử lý nhiệt hoặc xử lý thủy nhiệt để tạo ra nhôm oxit. Bomit dạng keo có thể, ví dụ, thu được bằng cách kết tủa các dung dịch bazơ và/hoặc axit của các muối nhôm được gây ra bằng cách thay đổi độ pH hoặc phương pháp khác bất kỳ đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực này (P Euzen, P Raybaud, X Krokidis, H Toulhoat, J L Le Loarer, J P Jolivet, C Froidefond, Alumina, in “Handbook of Porous Solids”, Eds F Schüth, K S W Sing, J Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002, pp 1591-1677). Trong phần mô tả này, nhôm oxit được gọi là nhôm oxit ở dạng keo hoặc keo nhôm oxit.

Kết cấu, cấu trúc và thành phần hoá học của nhôm oxit thu được bằng hai con đường được mô tả trên đây là rất khác nhau.

Như được sử dụng trong sáng chế, thuật ngữ “kết cấu” được dùng để chỉ đặc tính phân bố đường kính lỗ xốp; nói chung là rất rộng đối với nhôm oxit nhanh và nói chung bao gồm phần đáng kể (> 20%) thể tích lỗ xốp trong các vùng có lỗ xốp lớn và/hoặc lỗ xốp nhỏ (Zotin J L & Faro Jr A C, 1991, Effect of basicity and pore size phân bố of transition aluminas on their performance in the hydrogen sulphide - sulphur dioxide reaction, Applied Catalysis, 75, 57-73).

Thể tích lỗ xốp nhỏ được cấu thành bởi thể tích tích lũy của các lỗ của nhôm oxit có đường kính nhỏ hơn 0,002 μm như được xác định bởi IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry), trong khi thể tích lỗ xốp lớn tương ứng với

thể tích tích lũy của các lỗ nhôm oxit có đường kính lớn hơn 0,05 μm như được xác định bởi IUPAC.

Nếu V_x được xác định là thể tích lỗ xốp đặc trưng của nền mang xốp (mL/g) tương ứng với thể tích tích lũy của độ xốp của nó khác biệt ở chỗ đường kính của các lỗ này, trong tất cả các lỗ xốp của nền mang, là lớn hơn x (tính theo μm), nhôm oxit nhanh được đặc trưng bởi tỷ lệ $V_{0,005}/V_{0,03} < 2$ (Zotin J L & Faro Jr A C, 1991, Effect of basicity and pore size phân bố of transition aluminas on their performance in the hydrogen sulphide-sulphur dioxide reaction, Applied Catalysis, 75, 57-73) (P Euzen, P Raybaud, X Krokidis, H Toulhoat, J L Le Loarer, J P Jolivet, C Froidefond, Alumina, in “Handbook of Porous Solids”, Eds F Schüth, K S W Sing, J Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002, pp 1591-1677).

Trái lại, nhôm oxit ở dạng keo thường có phân bố đường kính lỗ xốp tập trung ở các vùng có cỡ lỗ trung bình như được xác định bởi IUPAC với mức độ phân tán về đường kính lỗ xốp là hẹp hơn nhiều so với trường hợp nhôm oxit nhanh (Johnson M F and Mooi J (1968) “The origin and types of pores in some alumina catalysts”, Journal of Catalysis, 10, 342-354), điều này khiến cho chúng hoàn toàn khác với nhôm oxit nhanh khi xét về mặt kết cấu.

Quá trình loại nước nhanh nhôm trihydroxit ở nhiệt độ dưới 850°C sẽ gây ra quá trình chuyển cấu trúc nhôm oxit thành loại rho, eta và khi, trong khi tổng hợp nhôm oxit dạng keo chủ yếu tạo ra cấu trúc nhôm oxit loại gama khi tiền chất keo được nung ở nhiệt độ dưới 850°C (Pearson A, Aluminium Oxide (alumina), activated, Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, Vol 2, pp 391-403, Wiley & Sons).

Cuối cùng, thành phần hoá học của nhôm oxit nhanh có nhiều natri hơn so với thành phần hoá học của nhôm oxit ở dạng keo. Thực tế, nhôm oxit nhanh chứa nhiều hơn 700ppm natri (tính theo Na_2O) và ít hơn 0,5% Na_2O , trong khi lượng này

là 700ppm hoặc ít hơn (đương lượng Na_2O) trong trường hợp nhôm oxit ở dạng keo (P Euzen, P Raybaud, X Krokidis, H Toulhoat, J L Le Loarer, J P Jolivet, C Froidefond, Alumina, in “Handbook of Porous Solids”, Eds F Schüth, K S W Sing, J Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002, pp 1591-1677).

Hơn nữa, patent US 6 033 556 (Didillon, Kasztelan, Harle, 2000) chỉ ra rằng nền mang loại nhôm oxit dạng keo là không thích hợp cho các ứng dụng bao gồm loại bỏ được các kim loại nặng như thủy ngân. Các hạn chế về kỹ thuật của loại nền này là ở các vấn đề liên quan đến sự ngưng tụ ở mao quản cũng như các hạn chế khuếch tán được liên quan đến profin độ xốp của nền mang. Thực tế đã biết nhôm oxit ở dạng keo có phân bố đường kính lỗ xốp tập trung ở các giá trị nhỏ hơn trong trường hợp nhôm oxit nhanh. Đặc điểm này tạo thuận lợi cho sự ngưng tụ ở mao quản. Ngoài ra, phân bố đường kính lỗ xốp của nhôm oxit ở dạng keo, tập trung ở các giá trị nhỏ hơn trong trường hợp nhôm oxit nhanh, dẫn đến việc làm giảm về khả năng tiếp cận của thủy ngân với lõi của nền mang nhôm oxit ở dạng keo do các hạn chế khuếch tán. Do vậy, patent Mỹ số 6033556 đã khuyến cáo một cách rõ ràng rằng không nên sử dụng nền mang nhôm oxit ở dạng keo để tạo ra khối hấp phụ các kim loại nặng như thủy ngân hoặc arsen.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng khối hấp phụ theo sáng chế trên cơ sở nhôm oxit ở dạng keo có thể tạo ra các tính năng hấp phụ cải thiện đối với các kim loại nặng, cụ thể thủy ngân. Khối hấp phụ theo sáng chế có các tính năng cải thiện bởi vì lượng thủy ngân được hấp phụ bởi khối này là lớn hơn lượng theo đúng hệ số tỷ lệ của phản ứng (1) nêu trên. Ngoài ra, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng khối hấp phụ theo sáng chế trên cơ sở nhôm oxit ở dạng keo trong quy trình loại tầng cố định không thể tái sinh có thể tạo ra các tính năng cải thiện hấp phụ bởi vì dung tích động là cao hơn so với dung tích động của chất hấp phụ bằng cách sử dụng nhôm oxit thu được bằng con đường nhanh. Việc sử dụng khối hấp phụ theo sáng chế là đáng quan tâm và có lợi

lớn trong tất cả các quy trình xử lý dòng chất khí hoặc lỏng để loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là thủy ngân, có mặt trong nguyên liệu cấp này; arsen và chì cũng có thể được kể đến.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do vậy, sáng chế đề cập đến khối hấp phụ các kim loại nặng, cụ thể thủy ngân, tùy ý arsen và chì, có mặt trong dòng chất khí hoặc lỏng. Sáng chế cũng đề cập đến quy trình tạo ra khối hấp phụ này và quy trình loại bỏ các kim loại nặng bằng cách sử dụng khối hấp phụ này bao gồm nền mang chủ yếu trên cơ sở nhôm oxit thu được bằng phương pháp tạo keo và ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm đồng, molypden, vonfram, sắt, niken hoặc coban.

Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến khối hấp phụ các kim loại nặng, thủy ngân, có mặt trong nguyên liệu cấp dạng khí hoặc lỏng, khối này có nền mang xốp chủ yếu trên cơ sở nhôm oxit thu được bằng phương pháp tạo keo, ít nhất một kim loại M có mặt ít nhất một phần ở dạng sulfua M_xS_y , kim loại M này là đồng, molypden, vonfram, sắt, niken hoặc coban.

Có lợi nếu theo sáng chế, nền mang xốp nêu trên chứa lượng natri nằm trong khoảng từ 1 đến 700ppm khối lượng natri (tính theo Na_2O) và có phân bố đường kính lỗ xốp thỏa mãn các bất phương trình sau:

$$0,4 \text{ mL/g} < V_{0,01} < 0,8 \text{ mL/g};$$

$$\text{và } V_{0,005}/V_{0,03} > 1;$$

V_x là thể tích lỗ xốp của nền mang xốp (mL/g) tương ứng với thể tích tích lũy của độ xốp của nó, khác biệt ở chỗ đường kính lỗ xốp, được tính theo tổng các lỗ xốp của nền mang, là lớn hơn x (tính theo μm).

Sáng chế có ưu điểm là loại bỏ được các kim loại nặng như thủy ngân, arsen hoặc chì ra khỏi dòng chất khí hoặc lỏng bằng cách sử dụng khối hấp phụ đặc hiệu có các đặc tính hấp phụ là tốt hơn nhiều so với các đặc tính hấp phụ của khối hấp

phụ so sánh cụ thể được sử dụng trong ứng dụng quy trình khí tự nhiên. Vì có được các đặc tính của nó, nên nền mang nhôm oxit dạng keo được sử dụng theo sáng chế có tác dụng như một chất phân tán đối với pha hoạt tính M_xS_y và có các đặc tính kết cấu cuối tương hợp với các điều kiện liên quan đến sự ngưng tụ ở mao quản và sự hấp phụ của các kim loại nặng.

Thực tế, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng khối hấp phụ theo sáng chế có ưu điểm hấp phụ lượng thủy ngân trong mỗi gam pha hoạt tính M_xS_y lớn hơn so với có thể thu được với khối hấp phụ khác bất kỳ bằng cách sử dụng bước hấp phụ hóa học thủy ngân và phản ứng (1) đối với cùng lượng pha hoạt tính M_xS_y . Việc sử dụng khối hấp phụ theo sáng chế có ưu điểm là các kim loại nặng có thể được hấp phụ ra khỏi nguyên liệu cấp dạng khí hoặc lỏng nhiều hơn và do vậy nguyên liệu cấp cần được xử lý có thể được tinh chế một cách có hiệu quả hơn, và do vậy có thể được các chi phí đầu tư vì thể tích nhỏ hơn của chất hấp phụ có thể được sử dụng để xử lý nguyên liệu cấp dạng khí hoặc lỏng chứa các kim loại nặng.

Các đặc điểm và ưu điểm khác của sáng chế sẽ trở nên dễ hiểu hơn và rõ ràng qua phần mô tả dưới đây.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến việc tạo ra khối hấp phụ để hấp thụ các kim loại nặng, cụ thể thủy ngân có mặt trong nguyên liệu cấp dạng khí hoặc lỏng, khối này có nền mang xốp chủ yếu trên cơ sở nhôm oxit thu được bằng phương pháp tạo keo, ít nhất một kim loại M có mặt ít nhất một phần dưới dạng sulfua M_xS_y , kim loại M này là đồng, molypden, vonfram, sắt, niken hoặc coban. Tốt hơn là, nguyên tố này được chọn từ nhóm bao gồm đồng, molypden, sắt và coban, tốt hơn nữa là từ nhóm bao gồm đồng và sắt. Tốt hơn nữa là, kim loại M là đồng.

Nền mang xốp trên cơ sở nhôm oxit dạng keo có thể thu được từ nhôm oxy(hydroxit).

Có lợi nếu nền mang cho khối hấp phụ theo sáng chế nêu trên chứa lượng natri nằm trong khoảng từ 1 đến 700ppm khối lượng natri (tính theo Na_2O) và có phân bố đường kính lỗ xốp thỏa mãn các bất phương trình sau:

$$0,4 \text{ mL/g} < V_{0,01} < 0,8 \text{ mL/g};$$

$$\text{và } V_{0,005}/V_{0,03} > 1;$$

V_x là thể tích lỗ xốp của nền mang xốp (mL/g) tương ứng với thể tích tích lũy của độ xốp của nó, khác biệt ở chỗ đường kính lỗ xốp, tính theo tổng các lỗ xốp của nền mang, là lớn hơn x (tính theo μm).

Tốt hơn là, phần kim loại có mặt ở dạng sulfua M_xS_y cấu thành nên pha hoạt tính thỏa mãn $x \leq 2$, tốt hơn nữa là $x \leq 1$; tốt nhất là, $x = 1$. Tốt hơn là, phần lưu huỳnh có mặt ở dạng sulfua M_xS_y thỏa mãn $y \leq 2$, tốt hơn nữa là $y \leq 1$, và tốt nhất là $y = 1$. Có lợi hơn, nếu khối hấp phụ theo sáng chế là sao cho phần kim loại và phần lưu huỳnh ở dạng sulfua thỏa mãn phương trình $x = 1$ và $y = 1$.

Tốt hơn là, khối hấp phụ theo sáng chế có ít nhất 90% (mol/mol) kim loại M ở dạng sulfua M_xS_y , tốt hơn nữa là ít nhất 95% (mol/mol) kim loại M ở dạng sulfua M_xS_y .

Có lợi, nếu khối hấp phụ theo sáng chế có tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ 0,20 đến $1 \text{ cm}^3/\text{g}$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,40 đến $0,80 \text{ cm}^3/\text{g}$; diện tích bề mặt riêng của khối hấp phụ theo sáng chế, được xác định bằng phương pháp BET, có lợi nếu nằm trong khoảng từ 20 đến $400 \text{ m}^2/\text{g}$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến $390 \text{ m}^2/\text{g}$, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 60 đến $380 \text{ m}^2/\text{g}$, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 130 đến $380 \text{ m}^2/\text{g}$ và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 150 đến $320 \text{ m}^2/\text{g}$.

V_x được xác định là thể tích lỗ xốp đặc trưng của nền mang xốp (mL/g) tương ứng với thể tích tích lũy của độ xốp của nó khác biệt ở chỗ đường kính của các lỗ, tính theo tổng các lỗ của nền mang, là lớn hơn x (tính theo μm). Thể tích lỗ xốp V_x được xác định bằng xốp kế thủy ngân theo tiêu chuẩn ASTM D4284-92 với

góc thấm ướt bằng 140° bằng cách sử dụng, ví dụ, dụng cụ Autopore IIITM của MicrometricsTM. Nền mang nhôm oxit ở dạng keo của khối hấp phụ theo sáng chế có phân bố đường kính lỗ xốp thỏa mãn các bất phương trình sau:

- $0,4 \text{ mL/g} < V_{0,01} < 0,8 \text{ mL/g}$; và
- $V_{0,005}/V_{0,03} > 1$.

Tốt hơn là, nền mang nhôm oxit ở dạng keo của khối hấp phụ theo sáng chế có phân bố đường kính lỗ xốp thỏa mãn các bất phương trình sau:

- $0,48 \text{ mL/g} < V_{0,01} < 0,75 \text{ mL/g}$; và
- $V_{0,005}/V_{0,03} > 1,8$.

Tốt hơn nữa là, nền mang nhôm oxit ở dạng keo của khối hấp phụ theo sáng chế có phân bố đường kính lỗ xốp thỏa mãn các bất phương trình sau:

- $0,48 \text{ mL/g} < V_{0,01} < 0,75 \text{ mL/g}$; và
- $V_{0,005}/V_{0,03} > 2$.

Theo sáng chế, nền mang nhôm oxit ở dạng keo của khối hấp phụ chứa lượng natri ít nhất 700ppm khối lượng (tính theo Na_2O) hoặc nhỏ hơn đối với nền mang nhôm oxit ở dạng keo, tốt hơn là lượng natri ít nhất 200ppm (tính theo Na_2O) hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là lượng natri ít nhất 100ppm khối lượng (tính theo Na_2O) hoặc nhỏ hơn. Tốt hơn là, nền mang nhôm oxit dạng keo chứa natri (tính theo Na_2O) với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 50ppm.

Tốt hơn là, tỷ lệ khối lượng giữa kim loại ở trạng thái sulfua đối với khối hấp phụ là nằm trong khoảng từ 1% đến 60%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5% đến 40% và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 10% đến 30%.

Các kim loại thành phần được ưu tiên của pha hoạt tính thuộc nhóm bao gồm đồng, molybden, sắt, niken, vonfram và coban. Tốt hơn là, kim loại M được chọn từ nhóm bao gồm đồng, molybden, sắt và coban, tốt hơn nữa là từ nhóm bao gồm đồng và sắt. Tốt hơn nữa là, pha hoạt tính ít nhất là hoàn toàn được cấu thành bởi đồng.

Khối hấp phụ theo sáng chế có thể dưới dạng hạt, ống hình trụ, nhiều cánh, dạng bánh xe tải, hình trụ rỗng, dạng tổ ong hoặc có hình dạng bất kỳ khác được chuyên gia trong lĩnh vực này sử dụng. Tốt hơn là, khối hấp phụ theo sáng chế dưới dạng sản phẩm ép đùn có dạng hình trụ, ba cánh hoặc nhiều cánh. Tốt hơn là, sản phẩm ép đùn này có đường kính thường nằm trong khoảng từ 0,4 đến 100 mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 100 mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50 mm và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 mm.

Nền mang được cấu thành bởi nhôm oxit dạng keo, tức là nhôm oxit thu được từ tiền chất loại nhôm oxy(hydroxit), ví dụ từ gama nhôm oxy(hydroxit) hoặc delta nhôm oxy(hydroxit).

Theo phương án cải biến được ưu tiên, nền mang cho khối hấp phụ theo sáng chế được cấu thành bởi ít nhất 50% khối lượng gama nhôm oxit, tốt hơn là ít nhất 99% gama nhôm oxit.

Theo phương án cải biến khác của sáng chế, nền mang cho khối hấp phụ được cấu thành bởi ít nhất 50% khối lượng delta nhôm oxit, tốt hơn là 80% delta nhôm oxit.

Theo phương án cải biến được ưu tiên hơn, nền mang cho khối hấp phụ theo sáng chế được cấu thành bởi 100% nhôm oxit dạng keo thu được từ tiền chất thuộc loại nhôm oxy(hydroxit) có lợi nếu được đặc trưng bởi diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 150 đến 600 m²/g, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200 đến 400 m²/g, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 150 đến 320 m²/g.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình điều chế khối hấp phụ đã được mô tả trên đây. Phương pháp tổng hợp khối hấp phụ theo sáng chế bao gồm các bước sau:

- a) cho dung dịch nước chứa các muối axit nhôm tiếp xúc với dung dịch kiềm của các muối nhôm hoặc cho dung dịch nước chứa các muối axit nhôm tiếp xúc với dung dịch bazơ, tốt hơn là của natri hydroxit hoặc kali hydroxit,

hoặc cho dung dịch nước của các muối bazơ nhôm tiếp xúc với dung dịch axit, tốt hơn là của axit nitric;

b) định hình nền mang nhôm oxit dạng keo thu được từ bước a) bằng cách trộn nhôm oxit dạng keo này trong môi trường axit hoặc bazơ để chuyển hỗn hợp này thành dạng bột nhão, tiếp đó là cho hỗn hợp dạng bột nhão này đi qua khuôn để thu được sản phẩm ép đùn;

c) làm khô nền mang nhôm oxit thu được ở cuối bước b) có lợi nếu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 150°C, tiếp đó là nung nó, có lợi nếu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250°C đến 1300°C;

d) điều chế dung dịch nước chứa ít nhất là một tiền chất của các kim loại đã được hoà tan được chọn từ nhóm bao gồm đồng, molybden, vonfram, sắt, niken hoặc coban;

e) tẩm dung dịch thu được từ bước d) lên nền mang nhôm oxit thu được từ bước c);

f) hóa rắn nền mang đã được tẩm thu được từ bước e) trong bình kín bão hoà nước ở nhiệt độ, có lợi nếu nằm trong khoảng từ 20°C đến 60°C, trong thời gian có lợi nếu nằm trong khoảng từ 0,5 giờ đến 8 giờ;

g) làm khô chất rắn thu được từ bước f), có lợi nếu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 250°C.

Theo phương án cải biến của quy trình theo sáng chế, việc tạo ra khối hấp phụ bao gồm, ở cuối bước g), a bước bổ sung h) bao gồm việc nung trong không khí ở nhiệt độ cao, thường nằm trong khoảng từ 300°C đến 800°C, tốt hơn là trong môi trường khô, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350°C đến 600°C.

Tốt hơn là trong khi bước h), chất rắn được nung trong không khí có độ ẩm tương đối ở nhiệt độ 25°C nằm trong khoảng từ 10% đến 80%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15% đến 50%.

Theo quy trình sản xuất theo sáng chế, khối hấp phụ ở trạng thái oxit thu được từ bước g) hoặc bước h) trải qua bước i) để lưu huỳnh hóa lần cuối nhằm chuyển hóa nó thành dạng có hoạt tính, M_xS_y , để hấp phụ các kim loại nặng. Bước lưu huỳnh hóa này có thể được tiến hành bằng cách sử dụng phương pháp bất kỳ để tạo ra sulfua kim loại và tốt hơn là tạo ra pha CuS khi đồng được sử dụng. Lưu huỳnh này thường được bổ sung dưới dạng hydro sulfua hoặc tiền chất hữu cơ-sulfua bất kỳ đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực này. Bước lưu huỳnh hóa được tiến hành trong pha khí ex-situ hoặc in-situ; tốt hơn là, nó được tiến hành trong pha khí ex-situ, tức là bên ngoài thiết bị hấp phụ. Tốt hơn là, việc lưu huỳnh hóa lần cuối ở bước i) được tiến hành ở áp suất môi trường.

Có lợi, nếu khối hấp phụ ở trạng thái oxit được lưu huỳnh hóa bằng cách sử dụng hỗn hợp khí gồm nitơ và hydro sulfua với nồng độ mol nằm trong khoảng từ 1000ppm đến 10%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5% đến 6%, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 400°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 120°C đến 250°C.

Tốt hơn là, mức độ lưu huỳnh hóa của khối hấp phụ, được xác định là tỷ lệ giữa số mol của lưu huỳnh có mặt trong khối hấp phụ và số mol của kim loại có mặt trong khối hấp phụ ở trạng thái oxit, là 0,85 hoặc hơn, tốt hơn là 0,95 hoặc hơn và tốt hơn nữa là lớn hơn 0,98. Có lợi, nếu mức độ lưu huỳnh hóa bằng 1.

Có lợi, nếu theo quy trình điều chế của khối hấp phụ, các muối axit được sử dụng ở bước a) được chọn từ nhóm bao gồm nhôm sulphat, nhôm nitrat và nhôm clorua. Tốt hơn là, muối axit này là nhôm sulphat. Ở bước a), dung dịch kiềm của các muối nhôm được chọn từ nhóm bao gồm natri aluminat và kali aluminat. Theo phương án cải biến được đặc biệt ưu tiên, dạng keo ở bước a) thu được bằng cách cho dung dịch natri aluminat tiếp xúc với axit nitric. Có lợi nếu, dung dịch natri aluminat có nồng độ nằm trong khoảng từ 10^{-5} đến 10^{-1} mol/L; tốt hơn nữa là, nồng độ này nằm trong khoảng từ 10^{-4} đến 10^{-2} mol/L. Bước a) là có lợi nếu được tiến

hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5°C đến 80°C và ở độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 10. Tốt hơn là, nhiệt độ của bước a) nằm trong khoảng từ 35°C đến 70°C và độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 10.

Trong khi tiến hành bước b) của chế quy trình điều theo sáng chế, tốt hơn là việc trộn trong axit môi trường ($3 < \text{pH} < 7$), được tiến hành bằng các dụng cụ khác nhau đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực này, như máy trộn kiểu cánh khuấy hình chữ Z, máy nghiền trộn, một hoặc hai trục vít liên tục, để chuyển keo thành sản phẩm dưới dạng bột nhão. Cho dạng bột nhão này qua khuôn có thể tạo ra sản phẩm ép đùn có đường kính, có lợi nếu nằm trong khoảng từ 0,4 đến 100 mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 100 mm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 mm và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,4 đến 4 mm và có các hình dạng khác nhau như ống hình trụ, tốt hơn là nhiều cánh, tốt hơn nữa là ba cánh.

Tốt hơn là, việc làm khô nền mang nhôm oxit thu được ở cuối bước b) ở bước c) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C đến 120°C. Có lợi, nếu sau đó việc nung trong bước c) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 450°C đến 950°C, tốt hơn nữa là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 450°C đến 700°C, tốt hơn nữa là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 450°C đến 600°C.

Theo phương án cải biến của sáng chế, một hoặc nhiều quá trình sau xử lý bằng nhiệt (nung, xử lý thủy nhiệt, hấp với sự có mặt hoặc không có mặt của tác nhân pepti hóa như axit nitric hoặc axit axetic, v.v.) được tiến hành trên các sản phẩm ép đùn thu được pha làm khô và nung đầu tiên của bước c). Tốt hơn là, các quá trình sau xử lý được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 1300°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 1200°C hoặc thậm chí nằm trong khoảng từ 500°C đến 1000°C, trong thời gian nằm trong khoảng từ 0,5 giờ đến 8 giờ với sự có mặt của nước, tốt hơn là trong thời gian nằm trong khoảng từ 3 giờ đến 6 giờ, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3 giờ đến 5 giờ.

Có lợi, nếu bước d) được tiến hành bằng cách điều chỉnh lượng các tiền chất theo lượng kim loại mong muốn trên khối ở trạng thái cuối. Trong trường hợp trong đó kim loại là đồng, các tiền chất được chọn từ nhóm bao gồm đồng cacbonat, đồng hydroxit, đồng nitrat, đồng hydroxy nitrat, đồng clorua, đồng axetat và đồng xitrat. Tốt hơn là, tiền chất đồng là đồng nitrat. Tốt hơn nữa là, tiền chất đồng là đồng xitrat.

Theo phương án cải biến được ưu tiên của quy trình điều chế, trong khi tiến hành bước e), dung dịch tiền chất kim loại được đưa vào bằng cách tắm khô.

Việc ủ nền mang đã được tắm thu được từ bước e) trong bình kín bão hoà nước tốt hơn là được tiến hành trong bước f) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 50°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 4 giờ. Tốt hơn là, chất rắn thu được từ bước f) được làm khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 130°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 110°C.

Khối hấp phụ theo sáng chế có ưu điểm là hấp phụ lượng thủy ngân trong mỗi gam pha hoạt tính M_xS_y lớn hơn so với lượng có thể thu được bằng cách sử dụng khối hấp phụ khác bất kỳ khi sử dụng bước hấp phụ thủy ngân bằng hóa học theo phản ứng (1) đối với cùng một lượng pha hoạt tính M_xS_y .

Khả năng hấp phụ bổ sung này được thể hiện bằng mối tương quan:

$$\Delta[Hg] = ([Hg]_f - [Hg]_{th}) / [Hg]_{th} \times 100$$

trong đó $[Hg]_f$ là lượng thủy ngân được hấp phụ bởi khối hấp phụ, được biểu hiện là khối lượng tương đối so với khối lượng ban đầu của khối hấp phụ, tức là tỷ lệ khối lượng giữa thủy ngân và khối lượng của khối hấp phụ; và $[Hg]_{th}$ là lượng thủy ngân, được biểu hiện là khối lượng tương đối so với khối lượng ban đầu của khối hấp phụ, mà về mặt lý thuyết có thể được hấp thụ trong khối hấp phụ theo hệ số tỷ lệ lượng được xác định bằng phản ứng (1). Khả năng hấp phụ bổ sung ΔHg is nằm trong khoảng từ 1% đến 100%. Tốt hơn là, $1 < \Delta Hg < 50\%$ và tốt hơn nữa là, $1 < \Delta Hg < 30\%$.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình loại bỏ các kim loại nặng như thủy ngân, arsen hoặc chì ra khỏi dòng chất khí hoặc lỏng theo phương pháp tầng cố định, bằng cách cho khối hấp phụ nêu trên tiếp xúc với dòng cần được xử lý.

Theo phương án cải biến thứ nhất, quy trình sử dụng khối hấp phụ theo sáng chế được tiến hành bằng cách sử dụng các bước khác nhau được thể hiện trên Fig.1, tức là dòng lỏng hoặc khí 1 được đưa vào qua đường 2 vào tầng bao gồm ít nhất khối hấp phụ 3 của sáng chế được mô tả trên đây. Tầng khối hấp phụ hấp phụ thủy ngân có mặt trong dòng này là sao cho để thu được, ở cửa ra của tầng này, dòng 4 đã được làm sạch thủy ngân, tức là nồng độ của thủy ngân trong dòng ở cửa ra của tầng cố định này là nhỏ hơn nồng độ của thủy ngân trong dòng ở cửa vào của tầng khối hấp phụ.

Theo phương án cải biến thứ hai, quy trình sử dụng khối hấp phụ nêu trên được tiến hành theo các bước khác nhau được thể hiện trên Fig.2, tức là dòng 1 được đưa qua đường 2 vào thiết bị làm khô 5 cho phép nước được tách ra khỏi dòng này. Sau đó, dòng này thu được ở cửa ra của thiết bị làm khô được đưa vào qua đường 6 vào tầng chứa ít nhất khối hấp phụ 3 theo sáng chế. Tầng khối hấp phụ cố định hoặc hấp phụ thủy ngân có mặt trong khí dòng này để thu được dòng khí 4 đã được làm sạch thủy ngân ở cửa ra từ tầng nêu trên, tức là nồng độ của thủy ngân trong dòng khí ở cửa ra của tầng cố định là thấp hơn so với nồng độ của thủy ngân trong dòng ở cửa vào của tầng khối hấp phụ.

Nguyên liệu cấp đối với quy trình theo sáng chế thường tương ứng với dòng chất khí hoặc lỏng chứa các kim loại nặng. Ví dụ về các dòng này có thể được kể đến là các khí đốt, khí tổng hợp hoặc thậm chí khí tự nhiên, chưng cất dạng lỏng của khí tự nhiên, dầu, sản phẩm chưng cất dầu dạng lỏng hoặc khí, và sản phẩm trung gian là hóa chất dầu mỏ. Các khí đốt được tạo ra bởi quá trình đốt cháy hydrocacbon, khí sinh học, than trong nồi hơi hoặc bằng tuabin khí, ví dụ với mục đích sản xuất điện. Các khí này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 60°C, áp

suất nằm trong khoảng từ 1 đến 5 ba ($1\text{ba} = 0,1\text{MPa}$) và có thể chứa nitơ với lượng nằm trong khoảng từ 50% đến 80%, cacbon đioxit với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 40%, oxy và một số tạp chất như SO_x và NO_x với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 20%, nếu chúng không bị loại bỏ sau đó bằng quá trình khử axit.

Khí tổng hợp chứa cacbon monoxit CO , hydro H_2 (nói chung với tỷ lệ H_2/CO gần bằng 2), hơi nước (nói chung bão hoà ở nhiệt độ mà tại đó việc rửa được tiến hành) và cacbon đioxit CO_2 (khoảng mười phần trăm). Áp suất thường nằm trong khoảng từ 2 đến 3 MPa, nhưng có thể đạt tới 7 MPa. Nó cũng chứa các tạp chất chứa lưu huỳnh (H_2S , COS , v.v.), các tạp chất chứa nitơ (NH_3 , HCN) và các tạp chất chứa halogen.

Khí tự nhiên chủ yếu được cấu thành bởi khí hydrocacbon nhưng có thể chứa một số hợp chất axit sau: CO_2 , H_2S , mercaptan, COS , CS_2 . Lượng các hợp chất axit này có thể là rất khác nhau và có thể cao tới 40% đối với CO_2 và H_2S . Nhiệt độ của khí tự nhiên có thể nằm trong khoảng từ 20°C đến 100°C . Áp suất của khí tự nhiên cần được xử lý có thể nằm trong khoảng từ 1 đến 12 MPa.

Trong tất cả các trường hợp, nguyên liệu cấp cần được xử lý theo sáng chế chứa các kim loại nặng ở các dạng khác nhau. Để làm ví dụ, thủy ngân được tìm thấy dưới dạng được gọi là Hg^0 , tương ứng với thủy ngân nguyên tố hoặc nguyên tử, dưới dạng phân tử hoặc ở dạng ion, ví dụ Hg^{2+} và các phức chất của nó.

Nguyên liệu cấp cần được xử lý chứa các kim loại nặng với các tỷ lệ khác nhau. Có lợi, nếu dòng khí tự nhiên cần được xử lý chứa thủy ngân với lượng nằm trong khoảng từ 10 nanogram đến 1 gam cho mỗi Nm^3 khí.

Nhiệt độ của nguyên liệu cấp cần được xử lý khi tiến hành quy trình tinh chế theo sáng chế thường nằm trong khoảng từ -50°C đến $+200^\circ\text{C}$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0°C đến 150°C và cụ thể hơn, nằm trong khoảng từ 20°C đến 100°C . Ở đây, có lợi nếu áp suất của nguyên liệu cấp cần được xử lý nằm trong khoảng từ 0

đến 20 MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 15 MPa và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 12 MPa.

Có lợi, nếu HSV (tỷ lệ giữa thể tích của nguyên liệu cấp và thể tích của khối hấp phụ theo giờ) được sử dụng trong quy trình tinh chế theo sáng chế nằm trong khoảng từ 500 đến 50000 giờ⁻¹. Trong trường hợp nguyên liệu cấp dạng khí, tốt hơn là vận tốc không gian tính theo giờ nằm trong khoảng từ 4000 đến 20000 giờ⁻¹. Tốt hơn là, trong trường hợp nguyên liệu cấp dạng lỏng, HSV nằm trong khoảng từ 0,1 đến 50 giờ⁻¹.

Nguyên liệu cấp cần được xử lý có thể chứa nước với các tỷ lệ khác nhau. Tốt hơn là, độ ẩm trong dòng khí là nằm trong khoảng từ 0 đến 100%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0 đến 99% và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0 đến 90%.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ A. Điều chế khối hấp phụ M1 theo sáng chế

Nền mang cho khối hấp phụ M1 của sáng chế được điều chế qua một loạt các bước sau:

- Điều chế nhôm oxit dạng keo, định hình, sau đó làm khô và nung

Nhôm oxit dạng keo được tổng hợp thông qua hỗn hợp chứa natri aluminat và nhôm sulphat. Phản ứng kết tủa được tiến hành ở nhiệt độ 60°C, độ pH = 9, trong thời gian 60 phút và cùng với việc khuấy ở tốc độ 200 vòng/phút. Keo thu được được trộn trong máy trộn kiểu cánh khuấy hình chữ Z để tạo ra dạng bột nhão. Việc ép đùn được tiến hành bằng cách cho dạng bột nhão này qua khuôn có đường kính lỗ xốp 1,6 mm có hình dạng ba cánh. Sản phẩm ép đùn thu được được làm khô ở nhiệt độ 150°C sau đó được nung ở nhiệt độ 500°C.

Các đặc tính của nền mang thu được là như sau:

Diện tích bề mặt BET: 310 m²/g;

Hàm lượng Na: 30ppm (khối lượng Na₂O);

Phân bố lỗ xốp, thu được bằng cách xốp kế thủy ngân sử dụng góc thấm ướt 140° :

- $V_1 - V_{10} = 0,02 \text{ mL/g}$;
- $V_{0,1} - V_1 = 0,02 \text{ mL/100g}$;
- $V_{0,01} = 0,55 \text{ mL/g}$;
- $V_{0,005}/V_{0,03} = 10$.

Tẩm, sau đó làm khô và nung

Dung dịch tẩm được điều chế bằng cách trộn nước và đồng nitrat để thu được nồng độ cuối của đồng trong chất rắn cuối (tính theo CuO) bằng 15% khối lượng trong thùng có khuấy. Lượng dung dịch được tính toán để tương ứng với thể tích hấp thụ nước của nền mang, tức là tương ứng với thể tích lỗ xốp có thể thâm nhập. Dung dịch này được cho tiếp xúc với nền mang và việc tẩm được tiến hành bằng cách phun chậm vào nền mang. Sau đó, bước ủ được tiến hành trong bình kín trong thời gian 3 giờ. Sau đó, chất rắn thu được được làm khô ở nhiệt độ vừa phải bằng 90°C , tiếp đó là bước nung ở nhiệt độ cao hơn bằng 450°C trong môi trường không khí ẩm.

- Lưu huỳnh hóa

Bước ex-situ để lưu huỳnh hóa, được tiến hành ở áp suất môi trường trong dòng H_2S 5% mol (được pha loãng trong N_2) ở nhiệt độ 150°C , được áp dụng khối hấp phụ đã được chuẩn bị.

Ví dụ B: Điều chế khối hấp phụ M2 theo sáng chế

- Điều chế nhôm oxit dạng keo, định hình, sau đó làm khô và nung

Nền mang cho khối hấp phụ M2 theo sáng chế thu được trong các điều kiện đã được mô tả trong Ví dụ A.

- Tẩm, sau đó làm khô và nung

Quy trình tẩm và làm khô là giống với quy trình tẩm và làm khô đã được mô tả trong Ví dụ A. Bước nung được tiến hành trong môi trường khô.

- Lưu huỳnh hóa

Khối này được lưu huỳnh hóa trong các điều kiện đã được mô tả trong Ví dụ A.

Ví dụ C. Điều chế khối hấp phụ M3 theo sáng chế

- Điều chế nhôm oxit dạng keo, định hình, sau đó làm khô và nung

Nền mang cho khối hấp phụ M3 của sáng chế thu được trong các điều kiện đã được mô tả trong Ví dụ A. Sau đó, việc xử lý thủy nhiệt được tiến hành trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 650°C với sự có mặt của nước với lượng 30%.

Các đặc tính của nền mang thu được là như sau:

Diện tích bề mặt BET: 130 m²/g;

Hàm lượng Na: 10ppm (khối lượng Na₂O);

Phân bố lỗ xốp, thu được bằng xốp kế thủy ngân sử dụng góc thấm ướt bằng 140°:

- $V_1 - V_{10} = < 0,1 \text{ mL/g}$;
- $V_{0,1} - V_1 = 0,2 \text{ mL/g}$;
- $V_{0,01} = 0,6 \text{ mL/g}$;
- $V_{0,005}/V_{0,03} = 3$.
- Tẩm, sau đó làm khô và nung

Quy trình tẩm và làm khô là giống hệt với quy trình tẩm và làm khô đã được mô tả trong Ví dụ A. Bước nung được tiến hành trong môi trường khô.

- Lưu huỳnh hóa

Khối này được lưu huỳnh hóa trong các điều kiện đã được mô tả trong Ví dụ A.

Ví dụ D. Điều chế khối hấp phụ M4 (so sánh)

Nền mang cho khối hấp phụ M4 của sáng chế được điều chế qua một loạt các bước:

- Điều chế nhôm oxit nhanh, định hình, sau đó làm khô và nung

Bước đầu tiên bao gồm việc loại nước nhanh gipsit ở nhiệt độ cao (800°C) và với thời gian tiếp xúc ngắn (0,8 giây) để thu được bột nhôm oxit dưới dạng chuyển tiếp khi. Việc rửa được sử dụng để giảm hàm lượng Na_2O bằng cách sử dụng nước (3 kg/kg Al_2O_3), tiếp đó là việc xử lý loại nước nhanh thứ hai tương tự với việc xử lý trước, để thu được bột nhôm oxit. Sau đó, bột này được định hình trong thiết bị tạo hạt kiểu chậu. Việc xử lý thủy nhiệt được tiến hành ở áp suất riêng phần của nước cao (100%) trong thời gian 8 giờ. Các hạt thu được được làm khô ở nhiệt độ 150°C, sau đó được nung ở nhiệt độ 500°C.

Các đặc tính của nền mang thu được là như sau:

Diện tích bề mặt BET: 110 m²/g;

Hàm lượng Na: 800ppm (khối lượng Na_2O);

Phân bố lỗ xốp, thu được bằng xốp kế thủy ngân sử dụng góc thấm ướt bằng 140°:

- $V_1 - V_{10} = 0,2 \text{ mL/g}$;
- $V_{0,1} - V_1 = 0,2 \text{ mL/g}$;
- $V_{0,01} = 1,1 \text{ mL/g}$;
- $V_{0,005}/V_{0,03} = 1,6$.
- Tẩm, sau đó làm khô và nung

Quy trình tẩm và làm khô là giống hệt với quy trình tẩm và làm khô đã được mô tả trong Ví dụ B.

- Lưu huỳnh hóa

Khối này được lưu huỳnh hóa trong các điều kiện đã được mô tả trong Ví dụ A.

Ví dụ E. Điều chế khối hấp phụ M5 (so sánh)

- Điều chế nhôm oxit nhanh, định hình, sau đó làm khô và nung

Nền mang cho khối hấp phụ M5, không phải theo sáng chế, thu được trong các điều kiện đã được mô tả trong Ví dụ D.

Các đặc tính của nền mang thu được là như sau:

Diện tích bề mặt BET: 110 m²/g;

Hàm lượng Na: 800ppm (khối lượng Na₂O);

Phân bố lỗ xốp, thu được bằng cách xốp kế thủy ngân sử dụng góc thấm ướt bằng 140°:

- $V_1 - V_{10} = 0,2 \text{ mL/g};$
- $V_{0,1} - V_1 = 0,2 \text{ mL/g};$
- $V_{0,01} = 1,1 \text{ mL/g};$
- $V_{0,005}/V_{0,03} = 1,6.$
- Tẩm, sau đó làm khô và nung

Quy trình tẩm và làm khô là giống hệt với quy trình tẩm và làm khô đã được mô tả trong Ví dụ A.

- Lưu huỳnh hóa

Khối này được lưu huỳnh hóa trong các điều kiện đã được mô tả trong Ví dụ A.

Ví dụ F. Các thử nghiệm khả năng hấp phụ thủy ngân trên các khối hấp phụ M1, M2, M3, M4 và M5

Các tính năng của năm khối hấp phụ được điều chế trên đây được đánh giá bằng cách đo mức tăng về khối lượng bên trong thiết bị phản ứng thủy tinh hình trụ R₁ có thể tích V₁ = 3 L.

Vào lúc đầu, hạt thủy ngân lỏng có khối lượng khoảng 30g được đặt trong chén nung thủy tinh, sau đó được lắng phủ ở đáy của thiết bị phản ứng R₁. Khối m_m

của khối hấp phụ theo sáng chế được lắng phủ trong thiết bị phản ứng thủy tinh hình trụ R_2 có thể tích $V_2 = 1 \text{ L}$, sau đó được đưa vào thiết bị phản ứng R_1 .

Sau đó, thiết bị phản ứng R_1 được đưa vào buồng gia nhiệt được điều chỉnh ở $T = 70^\circ\text{C}$.

Một cách định kỳ, thiết bị phản ứng R_2 được lấy ra, được cân, sau đó được đặt vào chỗ thiết bị phản ứng R_1 .

Mức tăng khối lượng của thiết bị phản ứng R_2 tương ứng với khối lượng thủy ngân được hấp phụ bởi khối hấp phụ theo sáng chế. Lực quán tính của các thiết bị phản ứng thủy tinh được xem là mức hấp phụ thủy ngân đã được kiểm tra. Trong thời gian t_f , khối lượng của khối hấp phụ được quan sát là không tăng.

Khối lượng của thủy ngân, m_f , được hấp phụ trong thời gian t_f này được biểu thị là khối lượng tương đối $[\text{Hg}]_f$ đối với khối lượng ban đầu của khối hấp phụ:

$$[\text{Hg}]_f = [(m_f - m_m)/m_m] \times 100$$

và được so sánh với khối lượng thủy ngân lý thuyết theo lý thuyết, $[\text{Hg}]_{th}$, được biểu thị là khối lượng tương đối so với khối lượng ban đầu của khối hấp phụ thu được, không phải theo sáng chế, theo mối liên quan:

$$[\text{Hg}]_{th} = [((m_m \times [S] \times 200,59)/(2 \times 32,065 \times 100)) - m_m]/m_m \times 100$$

Sau đó, sự chênh lệch tương đối giữa hai giá trị được tính toán từ phương trình sau:

$$\Delta[\text{Hg}] = ([[\text{Hg}]_f - [\text{Hg}]_{th}]/[\text{Hg}]_{th}) \times 100$$

Các kết quả của các phép đo hấp phụ thủy ngân được thể hiện trong bảng sau:

Khối hấp phụ	$[\text{Hg}]_f/\text{wt } \%$	$[\text{Hg}]_{th}/\text{wt } \%$	$\Delta[\text{Hg}]/\%$
M1 (sáng chế)	17,04	14,73	+15,6
M2 (sáng chế)	18,32	16,48	+11,2
M3 (sáng chế)	18,74	14,76	+26,9

M4 (so sánh)	15,34	15,55	-1,4
M5 (so sánh)	8,83	13,73	-35,7

Các ví dụ này chứng minh khả năng hấp phụ thủy ngân cao hơn có thể thu được bằng khối hấp phụ theo sáng chế.

Khối hấp phụ M4, không phải theo sáng chế, là cao hơn không đáng kể so với giới hạn hệ số tỷ lượng được cố định bằng phản ứng (1). Khối hấp phụ M5, không phải theo sáng chế, là cao hơn đáng kể so với giới hạn hệ số tỷ lượng theo phản ứng (1).

Các khối hấp phụ M1, M2 và M3 theo sáng chế đã thể hiện một cách có hệ thống tính năng hấp phụ thủy ngân cải thiện một cách đáng kể, không những so với các khối hấp phụ M4 và M5, không phải theo sáng chế, mà còn so với hệ số tỷ lượng theo phản ứng (1).

Ví dụ G. Đo khả năng hấp phụ thủy ngân động trên các khối hấp phụ M1 và M5.

Khối hấp phụ có thể tích $V_m = 18 \text{ cm}^3$ được đưa vào thiết bị phản ứng dạng ống kim loại; bất hoạt của nó đối với việc cố định thủy ngân đã được thiết lập.

Các tính năng hấp phụ thủy ngân của các khối hấp phụ được điều chế như vậy được thử nghiệm trong thiết bị tầng cố định. Thiết bị phản ứng kiểu ống chứa các khối hấp phụ được đưa vào thiết bị thùng. Dòng khí metan chứa nguyên liệu cấp $[\text{Hg}]_e = 5000 \text{ } \mu\text{g.Nm}^{-3}$ thủy ngân được cho đi qua tầng chất hấp phụ ở tốc độ dòng 300 NI/giờ, nhiệt độ bằng 50°C và áp suất bằng 20 ba. Lượng thủy ngân ở cửa vào, $[\text{Hg}]_e$, và ở cửa ra của thiết bị phản ứng, $[\text{Hg}]_s$, được đo bằng cách sử dụng thiết bị phân tích nội dòng. HSV (tỷ lệ giữa thể tích của nguyên liệu cấp và thể tích của khối hấp phụ theo giờ) bằng 17000 giờ^{-1} .

Lượng thủy ngân được giữ lại bên trong tầng chất hấp phụ, $[\text{Hg}]_m$ được xác định bằng phương trình sau:

$$[\text{Hg}]_m = [\text{Hg}]_e - [\text{Hg}]_s$$

Hiệu quả của khối hấp phụ ở cuối thử nghiệm, E được xác định bằng phương trình sau:

$$E, \% = 100 - \frac{([Hg]_e - [Hg]_m)}{[Hg]_e} \times 100$$

Các kết quả của các thử nghiệm khác nhau được thể hiện trong bảng dưới đây.

Các tính năng của khối hấp phụ được so sánh ở cùng các thời điểm tương đối $\tau = t/t_f$, được xác định là tỷ lệ tại thời điểm t_f mà thu được tương quan $[Hg]_s = 0,1 \times [Hg]_e$

τ	E/%	
	M1 (sáng chế)	M5 (so sánh)
0,1	100,00	99,14
0,2	100,00	98,41
0,4	99,98	96,73
0,6	99,59	94,77
0,8	97,68	92,53

Các tính năng của các khối hấp phụ cũng có thể biểu diễn theo hiệu quả hấp phụ thủy ngân. Do vậy, thời gian tối đa để sử dụng quy trình trong đó hiệu quả này được đảm bảo bởi tầng chất hấp phụ có thể được so sánh.

E/%	τ	
	M1 (sáng chế)	M5 (so sánh)
99,9	0,47	0,00
99,7	0,57	0,02
99,5	0,62	0,05

99,3	0,66	0,08
99,1	0,69	0,11
99,0	0,70	0,12

Các ví dụ trên đây minh họa khả năng của chất hấp phụ theo sáng chế trong việc hấp phụ thủy ngân với hiệu quả cao hơn trong cùng một khoảng thời gian vận hành hoặc trong khoảng thời gian vận hành dài hơn, điều này có nghĩa là hiệu quả hấp phụ thủy ngân có thể được duy trì vượt xa ngưỡng nhất định so với chất hấp phụ đã biết trong tình trạng kỹ thuật này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Khối hấp phụ các kim loại nặng có khả năng thu giữ thủy ngân có mặt trong nguyên liệu cấp dạng khí hoặc lỏng, khối này có nền mang xốp trên cơ sở nhôm oxit ở dạng keo thu được từ nhôm oxy (hydroxit), ít nhất một kim loại M có mặt ít nhất một phần ở dạng sulfua, kim loại M này là đồng, molybden, vonfram, sắt, niken hoặc coban, và trong đó nền mang xốp này chứa natri với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 700 ppm tính theo trọng lượng của natri và có phân bố đường kính lỗ xốp sao cho:

$$0,4 \text{ mL/g} < V_{0,01} < 0,8 \text{ mL/g};$$

$$\text{và } V_{0,005}/V_{0,03} > 1;$$

V_x là thể tích lỗ xốp của nền mang xốp (mL/g) tương ứng với thể tích tích lũy của độ xốp của nó, trong đó đường kính lỗ xốp, tính trên toàn bộ các lỗ xốp của nền mang xốp, lớn hơn x (tính theo μm).

2. Khối hấp phụ theo điểm 1, trong đó phân bố đường kính lỗ xốp thỏa mãn các bất phương trình sau:

$$0,48 \text{ mL/g} < V_{0,01} < 0,75 \text{ mL/g};$$

$$\text{và } V_{0,005}/V_{0,03} > 1,8.$$

3. Khối hấp phụ theo điểm 1, trong đó hàm lượng natri ít nhất là 200ppm khối lượng hoặc nhỏ hơn.

4. Khối hấp phụ theo điểm 1, trong đó khối này chứa ít nhất là 90% sulfua kim loại M dưới dạng M_xS_y .

5. Khối hấp phụ theo điểm 1, trong đó khối hấp thụ này có tổng thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ 0,20 đến 1cm³/g và diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 20 đến 400m²/g.
6. Khối hấp phụ theo điểm 1, trong đó kim loại M là đồng.
7. Khối hấp phụ theo điểm 1, trong đó khối này là sản phẩm ép đùn có hình dạng ba cánh.
8. Khối hấp phụ theo điểm 7, trong đó đường kính của sản phẩm ép đùn có hình dạng ba cánh nằm trong khoảng từ 0,4 đến 100 mm.
9. Khối hấp phụ theo điểm 1, trong đó nền mang xốp là 100% nhôm oxit dạng keo.
10. Khối hấp phụ theo điểm 1, trong đó hàm lượng natri nhỏ hơn 200 ppm tính theo trọng lượng.
11. Khối hấp phụ theo điểm 1, trong đó kim loại M ở dạng sunfua có công thức M_xS_y, trong đó $x \leq 2$ và $y \leq 2$.
12. Khối hấp phụ theo điểm 11, trong đó $x \leq 1$ và $y \leq 1$.
13. Khối hấp phụ theo điểm 11, trong đó $x = 1$ và $y = 1$.
14. Quy trình sản xuất khối hấp phụ kim loại nặng có khả năng thu giữ thủy ngân có mặt trong nguyên liệu cấp dạng khí hoặc lỏng, khối này có nền mang xốp trên cơ sở nhôm oxit ở dạng keo thu được từ nhôm oxy (hydroxit), ít nhất một kim loại M

có mặt ít nhất một phần dưới dạng sulfua, kim loại M này là đồng, molybden, vonfram, sắt, niken hoặc coban, bao gồm các bước:

a) cho dung dịch nước chứa các muối axit nhôm tiếp xúc với dung dịch kiềm của các muối nhôm hoặc cho dung dịch nước chứa các muối axit nhôm tiếp xúc với dung dịch bazơ, hoặc cho dung dịch nước của các muối bazơ nhôm tiếp xúc với dung dịch axit không chứa nhôm;

b) định hình nền mang nhôm oxit dạng keo thu được từ bước a) bằng cách trộn nhôm oxit dạng keo này trong môi trường axit hoặc bazơ để chuyển hỗn hợp này thành dạng bột nhão, tiếp đó là cho hỗn hợp dạng bột nhão này đi qua khuôn để thu được sản phẩm ép đùn;

c) làm khô nền mang nhôm oxit thu được ở cuối bước b) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 150°C, tiếp đó là nung nó ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250°C đến 1300°C;

d) điều chế dung dịch nước chứa ít nhất là một tiền chất của các kim loại đã được hoà tan là đồng, molybden, vonfram, sắt, niken hoặc coban;

e) tẩm dung dịch thu được từ bước d) lên nền mang nhôm oxit thu được từ bước c);

f) hóa rắn nền mang đã được tẩm thu được từ bước e) trong bình kín bão hoà nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 60°C, trong thời gian từ 0,5 giờ đến 8 giờ;

g) làm khô chất rắn thu được từ f), ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 250°C;

i) cuối cùng, sulfua hóa chất rắn ở trạng thái oxit để tạo ra pha sulfua hoạt tính M_xS_y .

15. Quy trình sản xuất theo điểm 14, trong đó trước khi tiến hành bước i), bán thành phẩm rắn thu được từ bước g) được nung trong không khí ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 300°C đến 800°C.

16. Quy trình sản xuất theo điểm 14, trong đó bước lưu huỳnh hóa i) được tiến hành bằng cách sử dụng hỗn hợp khí gồm nitơ và hydro sulfua có nồng độ mol nằm trong khoảng từ 1000ppm đến 10% ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 400°C.

17. Quy trình loại bỏ kim loại nặng có mặt trong nguyên liệu cấp dạng khí hoặc lỏng, bao gồm bước cho khối hấp phụ theo điểm 1 tiếp xúc với nguyên liệu cấp này.

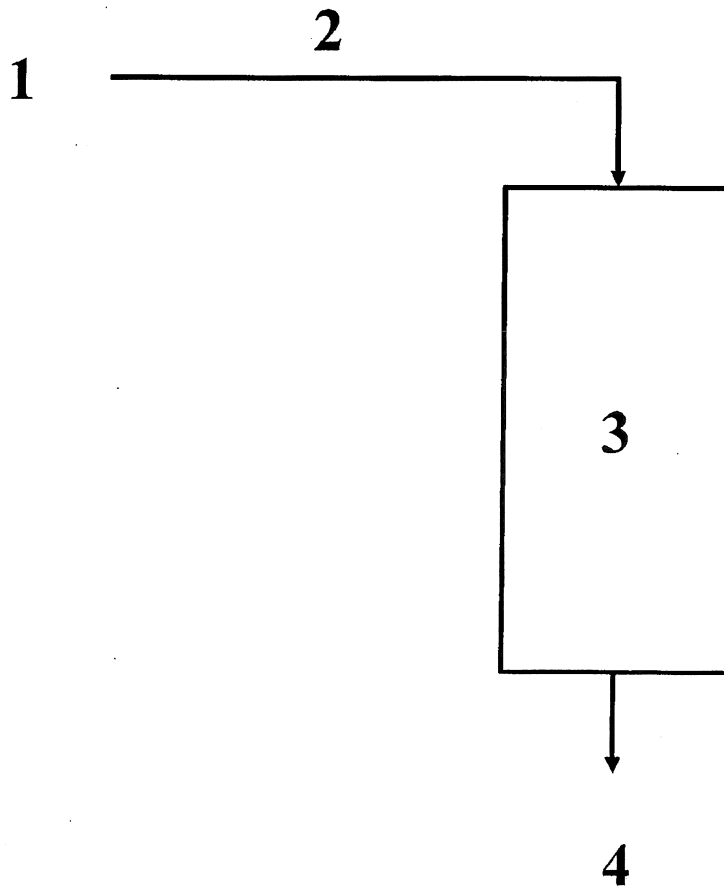
FIG. 1

FIG. 2

