



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

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

(11)



1-0036369

(51)⁷ **B01D 53/02; B01J 20/30; B01J 20/08; (13) B**
B01J 20/28; B01D 53/64; B01J 19/30

(21) 1-2014-01411

(22) 12/09/2012

(86) PCT/FR2012/000362 12/09/2012

(87) WO2013/050668 11/04/2013

(30) 11/03.015 04/10/2011 FR

(45) 25/07/2023 424

(43) 27/10/2014 319A

(73) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)

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

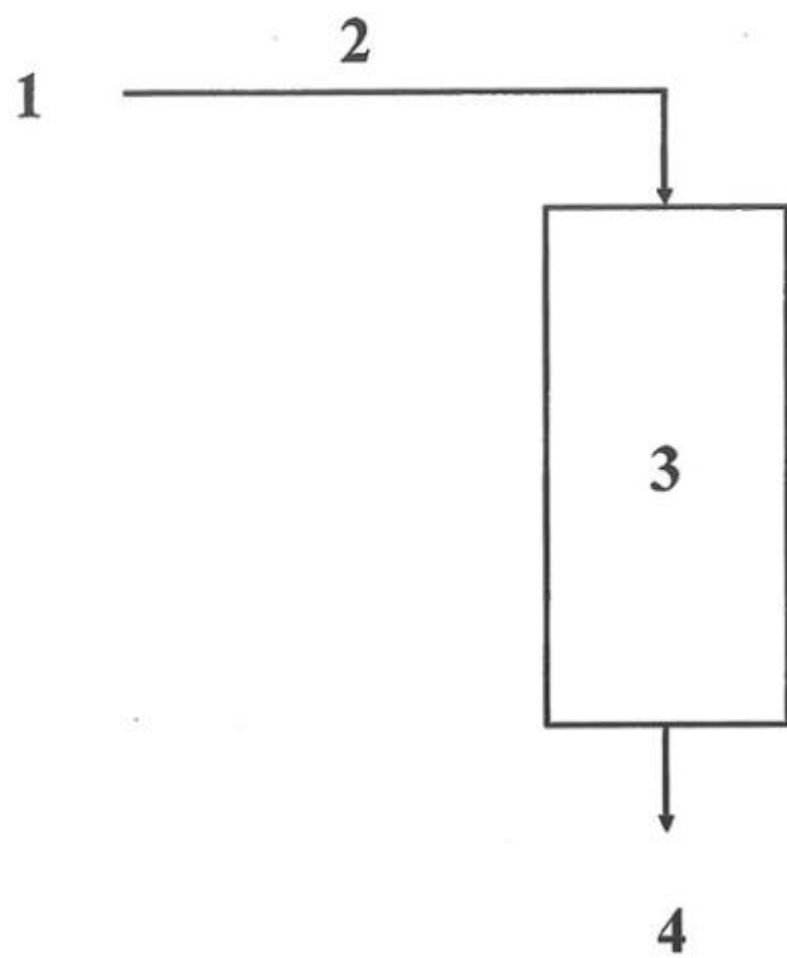
(72) PORCHERON Fabien (FR); BARTHELET Karin (FR); BAUDOT Arnaud (FR);
DAUDIN Antoine (FR); SCHWEITZER Jean-Marc (FR); GAZARIAN Jérémy;
(FR).

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

(54) QUY TRÌNH LOẠI BỎ CÁC KIM LOẠI NẶNG BẰNG CÁCH SỬ DỤNG KHỐI
HẤP PHỤ

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình loại bỏ các kim loại nặng, cụ thể thủy ngân và tùy ý arsen và chì, có mặt trong dòng lỏng hoặc khí bằng phương pháp tăng cố định nhờ sử dụng chất hấp phụ dưới dạng sản phẩm ép đùn dạng nguyên khối hoặc có nền mang, sản phẩm ép đùn này được đặc trưng bởi chiều dài h và tiết diện a có ít nhất ba cánh. Chất hấp phụ này chứa ít nhất một pha hoạt tính trên cơ sở lưu huỳnh dưới dạng nguyên tố hoặc dưới dạng sulphua kim loại.

Có lợi, nếu sáng chế có thể được sử 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.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình loại bỏ các kim loại nặng như thủy ngân, arsen hoặc chì, có mặt trong dòng chất khí hoặc lỏng bằng phương pháp tăng cố định nhờ sử dụng chất hấp phụ dưới dạng sản phẩm ép đùn dạng nguyên khối hoặc có nền mang như được xác định trong phần mô tả dưới đây và bao gồm ít nhất một pha hoạt tính trên cơ sở lưu huỳnh ở dạng nguyên tố hoặc ở dạng sulphua kim loại. 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.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thủy ngân là tạp chất kim loại có mặt trong hydrocarbon 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 phân cắt hydrocarbon 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 phân cắt hydrocarbon 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 hydrocarbon lỏng bằng hơi nước hoặc bằng chất xúc tác.

Trong công nghiệp, việc loại bỏ các kim loại nặng, cụ thể thủy ngân, ra khỏi các phân cắt hydrocarbon 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” hoặc “chất 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. Việc loại thủy ngân ra khỏi các phân cắt hydrocacbon lỏng hoặc khí thường được tiến hành bằng cách cho dòng cần được xử lý đi qua tầng chất hấp phụ chứa pha hoạt tính có thể phản ứng với thủy ngân. Chuyên gia trong lĩnh vực này sẽ hiểu được rằng thủy ngân có thể được giữ lại một cách dễ dàng nhờ phản ứng của nó với pha hoạt tính trên cơ sở lưu huỳnh hoặc hợp chất chứa lưu huỳnh, cụ thể sulphua kim loại, sau đó thủy ngân tạo hỗn hống với lưu huỳnh để thành hợp chất hoá học HgS, hợp chất này còn được gọi là xinnaba hoặc thủy ngân sulphua. Chẳng hạn, patent US 7 645 306 B2 mô tả việc cho đồng (I) sulphua, CuS, phản ứng không thuận nghịch với thủy ngân nguyên tố theo phương trình sau:



Patent US 5 053 209 cho biết lưu huỳnh phản ứng thuận nghịch với thủy ngân nguyên tố theo phương trình sau:



Martellaro và các đồng tác giả (Environmental application of mineral sulphides for removal of gas-phase Hg(0) and aqueous Hg²⁺: Separation Science and Technology, 2001, 36, 1183-1196) cũng đã chứng minh rằng vàng sulphua có thể phản ứng với thủy ngân nguyên tố theo phương trình sau:



Các phản ứng này đặc biệt ở chỗ sản phẩm hoặc các sản phẩm tạo thành đều chứa thủy ngân không tan trong dòng cần được tinh chế, và do vậy có thể được sử dụng để tách các kim loại nặng như thủy ngân ra khỏi dòng, nhờ đó khắc phục được các nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật nêu trên.

Các phản ứng hoá học trên thường được tiến hành trong quy trình bằng cách cho dòng cần được xử lý tiếp xúc với chất hấp phụ (còn được gọi là khối hấp phụ) ở dạng *nguyên khối*, trong đó các hạt của pha hoạt tính liên kết với nhau thông qua chất

kết dính, hoặc ở dạng có nền mang, trong đó pha hoạt tính được phân tán trong hoặc trên bề mặt của nền mang rắn dạng xốp.

Trong công nghiệp, việc loại thủy ngân ra khỏi các phần cất hydrocacbon lỏng hoặc khí thường được tiến hành bằng cách cho hydrocacbon này đi qua tầng chất hấp phụ. Do vậy, các kim loại nặng như thủy ngân được tẩy khỏi dòng này vẫn nằm lại trong tầng chất hấp phụ hoặc khối hấp phụ. Chất hấp phụ được sử dụng thường được tái sinh trong quy trình dưới sự kiểm tra. Chẳng hạn, đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2008/0041227 mô tả việc sử dụng quy trình, trong đó ít nhất hai tầng chất hấp phụ được sử dụng lần lượt trong chế độ hấp phụ, tiếp đó trong chế độ tái sinh. Trong chế độ hấp phụ, tầng chất hấp phụ giữ lại ít nhất là thủy ngân và nước khi dòng khí tự nhiên đi qua. Khi tầng chất hấp phụ đạt trạng thái bão hòa, tầng này được lấy ra và chuyển sang chế độ tái sinh, trong đó dòng khí tái sinh đã gia nhiệt được cho đi qua để loại bỏ thủy ngân và nước.

Tuy nhiên, quy trình tái sinh kiểu như trên là không kinh tế vì nó phải sử dụng và vận hành song song nhiều tầng chất hấp phụ và xử lý phức tạp nhiều dòng khí chứa thủy ngân. Một vấn đề nữa của quá trình hấp phụ kim loại nặng, cụ thể hấp phụ thủy ngân, là ở chỗ lượng thủy ngân mà chất hấp phụ có thể hấp phụ bị giới hạn bởi dung tích bão hòa của nó, tức là tổng lượng thủy ngân có thể phản ứng với pha hoạt tính có mặt trong chất hấp phụ. Chuyên gia trong lĩnh vực này đã biết rõ rằng không có lợi khi tiến gần đến dung tích bão hòa trong quy trình này, vì hiệu quả hấp phụ khi đến gần tới các điều kiện này bị giảm mạnh, có nghĩa là lượng lớn thủy ngân không còn được pha hoạt tính giữ lại nữa.

Do vậy, cần phải duy trì quy trình tinh chế kim loại nặng ở mức hiệu quả cực kỳ cao trong thời gian lâu nhất có thể, để giảm càng nhiều càng tốt tần suất thay thế khối hấp phụ được sử dụng.

Thông thường, tính năng của khối hấp phụ trong quy trình loại bỏ các kim loại nặng như thủy ngân được đặc trưng bởi dung tích động của tầng khối hấp phụ, tức là

dung tích của nó để duy trì tính năng tối đa trong thời gian vận hành lâu nhất có thể. Tính năng này được xác định bằng hiệu suất, E, theo công thức:

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

(4)

trong đó $[Hg]_s$ là nồng độ của thủy ngân trong dòng ở cửa ra của tầng và $[Hg]_0$ là nồng độ của thủy ngân trong dòng ở cửa vào của tầng.

Chất hấp phụ thường được định hình bằng cách sử dụng các phương pháp đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực này, cụ thể các phương pháp ép đùn, tạo viên, tạo hạt, tạo giọt dầu, v.v.. Do vậy, các chất hấp phụ có thể có hình dạng dạng hạt, hình trụ, 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. Chuyên gia trong lĩnh vực này sẽ hiểu được rằng bước định hình khối hấp phụ có tác động tới sự sụt áp xảy ra trong khi cho dòng khí thải đi qua tầng cố định. Có lợi, nếu giảm thiểu được mức độ sụt áp khi đi qua tầng khối hấp phụ, vì mức độ sụt áp này cần phải được bù lại bằng cách nén dòng khí, điều này kéo theo các chi phí đầu tư và chi phí vận hành đáng kể.

Tuy nhiên, không có thông tin gì về ảnh hưởng của hình dạng chất hấp phụ đến dung tích động của tầng khối hấp phụ được sử dụng để tinh chế dòng chứa các kim loại nặng, đặc biệt là thủy ngân. Do vậy, đối với cùng một đặc tính cấu trúc và kết cấu, tình trạng kỹ thuật cho là hình dạng của chất hấp phụ không ảnh hưởng đến tính năng hấp phụ của quy trình.

Tuy nhiên, các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng việc sử dụng chất hấp phụ dưới dạng sản phẩm ép đùn ở dạng nguyên khối hoặc có nền mang theo sáng chế, tức là sản phẩm ép đùn có hình dạng được đặc trưng bởi chiều dài h và mặt cắt a bao gồm ít nhất ba cánh, có các tính năng hấp phụ cải thiện, tức là có dung tích động lớn hơn so với dung tích động của chất hấp phụ dạng hạt hoặc chất hấp phụ dưới dạng sản phẩm ép đùn có hình dạng khác.

Việc sử dụng khối hấp phụ theo sáng chế trong quy trình tinh chế là có lợi trong tất cả các quy trình xử lý dòng chất khí hoặc lỏng để loại bỏ các kim loại nặng có mặt trong các dòng này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến quy trình loại bỏ các kim loại nặng, cụ thể thủy ngân, arsen và chì, có mặt trong dòng chất khí hoặc lỏng theo phương pháp tăng cố định, bao gồm bước cho dòng này tiếp xúc với khối hấp phụ dưới dạng sản phẩm ép đùn dạng nguyên khối hoặc dạng có nền mang có pha hoạt tính chứa ít nhất là lưu huỳnh ở dạng nguyên tố hoặc đồng (I) sulphua, CuS , hoặc sulphua kim loại FeS_2 , sản phẩm ép đùn này được đặc trưng bởi chiều dài h nằm trong khoảng từ 0,5 đến 100 mm và mặt cắt có hình dạng bao gồm ít nhất ba cánh.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng việc tiến hành quy trình theo sáng chế có thể tạo ra dung tích động lớn. Việc tiến hành quy trình theo sáng chế có nghĩa là đối với cùng một lượng pha hoạt tính, kim loại nặng có thể được hấp phụ từ nguyên liệu cấp dạng khí hoặc lỏng với lượng nhiều hơn và do vậy nguyên liệu cấp cần được xử lý có thể được làm sạch một cách có hiệu quả hơn. Một cách chính xác hơn, việc tiến hành quy trình theo sáng chế có ưu điểm là đạt được hiệu quả cao hơn trong việc hấp phụ các kim loại nặng, có lợi nếu là thủy ngân, trong cùng một khoảng thời gian vận hành, hoặc nói cách khác khoảng thời gian vận hành lâu hơn trong khi duy trì hiệu quả hấp phụ vượt xa ngưỡng nhất định khi so với chất hấp phụ đã biết trong tình trạng kỹ thuật. Quy trình theo sáng chế cũng có ưu điểm vì giảm 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.

Mô tả chi tiết sáng chế

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.

Sáng chế đề cập đến quy trình loại bỏ các kim loại nặng, cụ thể thủy ngân, arsen và chì, có mặt trong dòng chất khí hoặc lỏng theo phương pháp tăng cố định, bằng cách cho dòng này tiếp xúc với khối hấp phụ dưới dạng sản phẩm ép đùn dạng nguyên khối hoặc có nền mang có pha hoạt tính chứa ít nhất là lưu huỳnh ở dạng nguyên tố hoặc đồng (I) sulphua, CuS , hoặc sulphua kim loại FeS_2 , sản phẩm ép đùn này, khác biệt ở chỗ, chiều dài h nằm trong khoảng từ 0,5 đến 100 mm và mặt cắt bao gồm ít nhất ba cánh.

Mặt cắt của sản phẩm ép đùn có thể, khác biệt ở chỗ, bán kính R thỏa mãn phương trình (1):

$$R = \cos \theta \cdot (R_0 - r) + \sqrt{\cos^2 \theta \cdot (R_0 - r)^2 - R_0 \cdot (R_0 - 2 \cdot r)} \quad (1)$$

trong đó

$$\theta = \alpha - k \cdot \frac{2 \cdot \pi}{n}$$

và

$$k = \text{Int} \left(\frac{\left\lfloor \alpha + \frac{\pi}{2} \right\rfloor}{\frac{2 \cdot \pi}{n}} \right)$$

và

$$\alpha \in [0, 2\pi]$$

trong đó R_0 là khoảng cách tối đa giữa tâm của sản phẩm ép đùn và thành của sản phẩm ép đùn, R là khoảng cách giữa tâm của sản phẩm ép đùn và thành của sản phẩm ép đùn đối với góc θ , r là bán kính của một cánh của sản phẩm ép đùn, và n là số cánh của sản phẩm ép đùn, và hàm số $\text{Int}()$ là phần nguyên của tỷ số

$$\left(\frac{\left\lfloor \alpha + \frac{\pi}{2} \right\rfloor}{\frac{2 \cdot \pi}{n}} \right)$$

và

$$\left\lfloor \alpha + \frac{\pi}{2} \right\rfloor$$

là giá trị tuyệt đối của tổng này

$$\alpha + \frac{\pi}{2}$$

Theo sáng chế, thuật ngữ “hàm Int()” được dùng để chỉ phần nguyên của tỷ số

$$\left(\frac{\left\lfloor \alpha + \frac{\pi}{2} \right\rfloor}{\frac{2 \cdot \pi}{n}} \right)$$

Do vậy, để minh họa, nếu hàm số Int() có tỷ lệ bằng 1,8, thì tương ứng với giá trị nguyên 1, tức là $\text{Int}(1,8) = 1$, và nếu hàm số Int() có tỷ lệ bằng 2,1, thì tương ứng với giá trị nguyên 2, tức là $\text{Int}(2,1) = 2$.

Có lợi, nếu theo sáng chế, số cánh của sản phẩm ép đùn n được chọn từ nhóm bao gồm các số nguyên 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 và 10; tốt hơn là, số cánh n được chọn từ nhóm bao gồm các số nguyên 3, 4, 5 và 6; tốt hơn nữa là, số cánh n được chọn từ nhóm bao gồm các số nguyên 3 và 4; và tốt nhất là, số cánh n là 3.

Nhằm làm rõ hơn việc áp dụng phương trình (1) theo sáng chế, Fig.1 thể hiện sự minh họa qua sơ đồ mặt cắt sản phẩm ép đùn mà không làm giới hạn phạm vi của sáng chế, trong đó tất cả các thông số R_0 , R , r và α được thể hiện, n là số cánh của sản phẩm ép đùn. Mặt cắt của sản phẩm ép đùn tương ứng với mặt cắt của sản phẩm ép đùn trong mặt phẳng vuông góc với hướng ép đùn. Fig.1 có thể cho thấy mặt cắt sản phẩm ép đùn có 4 cánh.

Quy trình sản xuất sản phẩm ép đùn dạng nguyên khối hoặc có nền mang là đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực này, thường gây ra các thiếu sót về hình dạng liên quan đến các cơ chế của các pha có mặt, có thể làm tăng sự khác biệt giữa giá trị đo được R (R_{mes}) và giá trị R được xác định bằng phương trình (1). Có lợi, nếu giá trị đo được R (R_{mes}) liên quan đến giá trị R được xác định bằng phương trình (1) theo sáng chế nằm trong khoảng từ $R-15\%R$ đến $R+15\%R$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ $R-10\%R$ đến $R+10\%R$, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ $R-5\%R$ đến $R+5\%R$, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ $R-3\%R$ đến $R+3\%R$.

Theo phương án cải biến của quy trình theo sáng chế, chất hấp phụ theo sáng chế bao gồm pha tiền hoạt tính có thể được hoạt hoá sau đó. Theo phương án cải biến của quy trình theo sáng chế, chất hấp phụ này bao gồm hỗn hợp của pha hoạt tính và pha tiền hoạt tính.

Trong phạm vi sáng chế, pha hoạt tính tương ứng với lưu huỳnh có mặt dưới dạng lưu huỳnh nguyên tố, hoặc đồng (I) sulphua, CuS , hoặc sắt sulphua, FeS_2 . Tốt hơn là, ít nhất 90% khối lượng, hoặc thậm chí 95% khối lượng hoặc 98% khối lượng pha hoạt tính bao gồm lưu huỳnh nguyên tố, hoặc đồng (I) sulphua, CuS , hoặc sắt sulphua, FeS_2 . Tốt hơn là, pha hoạt tính bao gồm đồng (I) sulphua, CuS .

Theo phương án cải biến của quy trình theo sáng chế, pha hoạt tính của sáng chế cũng có thể bao gồm hỗn hợp của lưu huỳnh ở dạng nguyên tố và lưu huỳnh dưới dạng đồng (I) sulphua, CuS .

Có lợi, nếu pha hoạt tính chứa chất hấp phụ theo sáng chế chứa lưu huỳnh với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 70% khối lượng tính theo tổng khối lượng của khối hấp phụ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2% đến 25% và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3% đến 20%.

Trong phạm vi sáng chế, “pha tiền hoạt tính” được dùng để chỉ pha chứa chất hấp phụ chứa kim loại M dưới dạng oxit kim loại, trong đó kim loại M được chọn từ nhóm bao gồm đồng và sắt. Tốt hơn nữa là, kim loại được sử dụng là đồng. Tốt hơn là, oxit kim loại được sử dụng là đồng oxit hoặc đồng hydro cacbonat hoặc đồng

sulphat hoặc đồng axetat; tốt hơn nữa là, oxit kim loại là đồng oxit. Tốt hơn là, oxit kim loại được sử dụng là sắt(II), sắt(II), oxit, FeO , hoặc sắt(III), sắt(III), oxit, Fe_2O_3 hoặc sắt(II,III) oxit, Fe_3O_4 . Tốt hơn nữa là, oxit kim loại là sắt(III) oxit, sắt(III) oxit, Fe_2O_3 .

Tỷ lệ khối lượng giữa kim loại và tổng khối lượng của khối hấp phụ theo sáng chế nằm trong khoảng từ 1% đến 60%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2% đến 40%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5% đến 30%, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 5% đến 20%.

Khi pha tiền hoạt tính được sử dụng, quy trình theo sáng chế bao gồm bước lưu huỳnh hóa bao gồm việc chuyển hóa toàn bộ hoặc ít nhất một phần của pha tiền hoạt tính thành dạng oxit kim loại như được xác định trong sáng chế thành pha được lưu huỳnh hóa có hoạt tính như nêu trên. Bước lưu huỳnh hóa nêu trên có thể được tiến hành tại chỗ, tức là trong khi quy trình được sử dụng theo sáng chế loại bỏ các kim loại nặng như thủy ngân. Trong trường hợp này, cần phải cung cấp nguyên tố chứa lưu huỳnh trong nguyên liệu cấp cần được xử lý. Bước lưu huỳnh hóa cũng có thể được tiến hành ex-situ, tức là bước lưu huỳnh hóa được tiến hành trước khi sử dụng chất hấp phụ (hoặc khối hấp phụ) trong quy trình loại bỏ theo sáng chế. Thực tế là bước lưu huỳnh hóa được tiến hành, có nghĩa là các dạng sulphua CuS hoặc FeS_2 thu được; chúng phản ứng tốt nhất với thủy ngân. Do vậy, khối hấp phụ thu được sau bước lưu huỳnh hóa được sử dụng một cách trực tiếp để hấp phụ các kim loại nặng có mặt trong nguyên liệu cấp, mà không cần phải thực hiện thêm bước khử bổ sung.

Trong trường hợp trong đó chất hấp phụ được sử dụng theo sáng chế bao gồm nền mang xốp, nền mang xốp này có thể được chọn bất kể từ nhôm oxit, silic oxit-nhôm oxit, silic oxit, zeolit và các loại than đã được hoạt hoá. Trong trường hợp này, pha hoạt tính được lắng phủ lên nền mang xốp. Có lợi, nếu nền mang xốp này trên cơ sở nhôm oxit hoặc than hoạt hoá. Theo phương án cải biến được ưu tiên của sáng chế, nền mang xốp là ít nhất được cấu thành bởi nhôm oxit thu được bằng phương pháp tạo keo, còn được gọi là nhôm oxit ở dạng keo theo sáng chế. Nhôm

oxit này có thể thu được bằng cách sử dụng phương pháp tổng hợp bất kỳ đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực này, cụ thể bằng phương pháp kết tủa bằng cách cho dung dịch nước của các muối axit tiếp xúc với dung dịch kiềm chứa các muối nhôm hoặc hỗn hợp của hai loại muối này. Tốt hơn là, nền mang xốp được cấu thành bởi nhôm oxit mà ít nhất thu được từ nhôm oxy(hydroxit) hoặc 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 xốp 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 xốp cho khối hấp phụ theo sáng chế được cấu thành bởi 100% nhôm oxit dạng keo, tốt hơn là thu được từ tiền chất của nhôm oxy(hydroxit), khác biệt ở chỗ, 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.

Chất hấp phụ theo sáng chế được định hình bằng cách sử dụng phương pháp đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực này, tốt hơn là bằng cách trộn-ép đùn.

Tốt hơn là, chất hấp phụ theo sáng chế dưới dạng sản phẩm ép đùn dạng nguyên khối hoặc có nền mang có đường kính thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 100 mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50 mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 mm.

Tốt hơn là, chất hấp phụ theo sáng chế dưới dạng sản phẩm ép đùn dạng nguyên khối hoặc có nền mang với chiều dài h thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 100 mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50 mm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 30 mm và tốt là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 mm.

Chất hấp phụ theo sáng chế có thể được sử dụng để tinh chế dòng chất khí hoặc lỏng chứa các kim loại nặng. Ví dụ về các dòng này có thể được kể đến khí

đốt, khí tổng hợp hoặc khí tự nhiên, sản phẩm chưng cất dạng lỏng của khí tự nhiên, dầu, sản phẩm chưng cất là dầu, hoặc sản phẩm trung gian của hóa chất dầu mỏ.

Quy trình theo sáng chế có thể được tiến hành bằng cách sử dụng phương pháp bất kỳ đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực này. Để ví dụ không mang tính giới hạn phạm vi của sáng chế, quy trình theo sáng chế có thể được tiến hành theo các bước khác nhau, bằng cách tham khảo Fig.2 hoặc Fig.3.

Theo phương án cải biến thứ nhất, quy trình theo sáng chế bao gồm các bước khác nhau; tham khảo Hình 2, nguyên liệu cấp lỏng hoặc khí 1, chứa các kim loại nặng như thủy ngân, hoặc chì, được đưa vào thông qua đường 2 vào tầng chứa khối hấp phụ 3 theo sáng chế. Tầng khối hấp phụ này hấp phụ các kim loại nặng, tốt hơn là thủy ngân có mặt trong nguyên liệu cấp để thu được, ở cửa ra từ tầng này, dòng đã được làm sạch 4, tức là nồng độ của các kim loại nặng trong dòng ở cửa ra của tầng cố định là nhỏ hơn so với nồng độ của các kim loại nặng trong nguyên liệu cấp ở cửa vào của tầng khối hấp phụ.

Theo phương án cải biến thứ hai, quy trình theo sáng chế bao gồm các bước khác nhau được thể hiện trên Fig.3, tức là nguyên liệu cấp lỏng hoặc khí 1 chứa các kim loại nặng được đưa vào qua đường 2 vào thiết bị làm khô 5 để cho phép nước được tách ra khỏi nguyên liệu cấp này. Sau đó, dòng thu được ở cửa ra của thiết bị làm khô được đưa qua đường 6 vào tầng khối hấp phụ 3 theo sáng chế. Tầng khối hấp phụ hấp phụ các kim loại nặng, tốt hơn là thủy ngân có mặt trong nguyên liệu cấp để thu được dòng đã được tinh chế 4 ở cửa ra của tầng này, tức là nồng độ của các kim loại nặng trong dòng ở cửa ra của tầng cố định là thấp hơn nồng độ của các kim loại nặng trong dòng ở cửa vào của tầng khối hấp phụ.

Nói chung, nguyên liệu cấp cho quy trình theo sáng chế tương ứng với dòng chất khí hoặc lỏng chứa các kim loại nặng như thủy ngân, arsen hoặc chì. Ví dụ về nguyên liệu cấp có thể được kể đến là các khí đốt được tạo ra khi đốt cháy hydrocacbon, khí sinh học, và than trong nồi hơi hoặc được tạo ra bởi 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 ba = 0,1 MPa) và có thể chứa 50% đến 80% nitơ, 5% đến 40% cacbon đioxit, 1% đến 20% oxy và một số tạp chất như SO_x và NO_x, nếu chúng không bị loại bỏ sau quá trình khử axit. Khí tổng hợp chứa cacbon monoxit CO, hydro H₂ (nói chung theo tỷ lệ H₂/CO xấp xỉ 2), hơi nước (nói chung bão hoà ở nhiệt độ mà ở đó quá trình rửa được tiến hành) và cacbon đioxit CO₂ (khoảng mười phần trăm) cũng có thể có mặt. Áp suất của nguyên liệu cấp thường nằm trong khoảng từ 2 đến 3 MPa, nhưng có thể đạt tới 7 MPa. Nguyên liệu cấp cũng có thể chứa các tạp chất chứa lưu huỳnh (H₂S, COS, v.v.), các tạp chất chứa nitơ (NH₃, HCN) và các tạp chất chứa halogen.

Nguyên liệu cấp theo sáng chế cũng có thể chứa khí tự nhiên, chủ yếu được cấu thành bởi khí hydrocacbon, nhưng cũng có thể chứa một số các hợp chất có tính axit: CO₂, H₂S, mercaptan, COS, CS₂. Lượng các hợp chất có tính axit này là rất khác nhau và có thể đạt đến 40% đối với CO₂ và H₂S. Có lợi, nếu Nhiệt độ của khí tự nhiên có thể nằm trong khoảng từ 20°C đến 100°C, và áp suất của khí tự nhiên cần được xử lý nằm trong khoảng từ 1 đến 12 MPa.

Theo sáng chế, nguyên liệu cấp chứa các kim loại nặng với các tỷ lệ khác nhau. Nói chung, nguyên liệu cấp theo sáng chế bao gồm thủy ngân, arsen, chì, vanadi và cadimi, tốt hơn là thủy ngân, arsen, chì, tốt hơn là thủy ngân và arsen, và tốt hơn nữa là thủy ngân. Có lợi, nếu trong trường hợp dòng khí tự nhiên, khí này chứa thủy ngân với lượng nằm trong khoảng từ 10 nanogram đến 1 gam trong mỗi Nm³ khí. Nguyên liệu cấp cần được xử lý theo sáng chế cũng có thể chứa nước với các tỷ lệ khác nhau. Có lợi, nếu độ ẩm trong dòng khí nằm trong khoảng từ 0 đến 100%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0 đến 99% và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0 đến 90%.

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. Ví dụ, thủy ngân có mặt ở dạng đã biết là Hg(0), tương ứng với thủy ngân nguyên tố hoặc nguyên tử ở dạng phân tử, hoặc ở dạng ion, ví dụ Hg²⁺ và các phức chất của nó.

Nhiệt độ của nguyên liệu cấp cần được xử lý thường nằm trong khoảng từ -50°C đến +200°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0°C đến 150°C và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20°C đến 100°C, đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 30°C đến 75°C. Áp suất của nguyên liệu cấp cần được xử lý có thể nằm trong khoảng từ 1 đến 50 MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 40 MPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 40 MPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 35 MPa và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 15 đến 30 MPa.

Tốt hơn là, quy trình theo sáng chế được tiến hành với HSV (tỷ lệ giữa thể tích của nguyên liệu cấp và thể tích của khối hấp phụ theo giờ) nằm trong khoảng từ 500 đến 50000 giờ⁻¹, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1000 đến 40000 giờ⁻¹, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2000 đến 30000 giờ⁻¹. Tốt hơn là, trong trường hợp nguyên liệu cấp dạng khí, thì HSV nằm trong khoảng từ 4000 đến 20000 giờ⁻¹. Tốt hơn là, trong trường hợp nguyên liệu cấp dạng lỏng, thì HSV nằm trong khoảng từ 0,1 đến 50 giờ⁻¹.

Các ví dụ sau dùng để minh họa sáng chế, nhưng không làm giới hạn phạm vi của sáng chế theo cách bất kỳ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ A: Điều chế chất hấp phụ trên cơ sở CuS, M1 theo sáng chế

Chất hấp phụ M1 theo sáng chế được điều chế bằng cách sử dụng nền mang nhôm oxit xốp dưới dạng sản phẩm ép đùn thỏa mãn phương trình (1) trong đó $n = 3$, có pha hoạt tính trên cơ sở CuS với hàm lượng lưu huỳnh bằng 4,7% khối lượng (khối lượng). Sản phẩm ép đùn có hình dạng ba cánh có đường kính 1,6 mm và chiều dài 4 mm.

Ví dụ B: Điều chế chất hấp phụ trên cơ sở CuS, M2 (so sánh)

Chất hấp phụ M2 được điều chế bằng cách sử dụng nền mang nhôm oxit xốp giống với nền mang được sử dụng trong Ví dụ A, dưới dạng sản phẩm ép đùn hình trụ

có pha hoạt tính trên cơ sở CuS với hàm lượng lưu huỳnh bằng 4,7% khối lượng. Sản phẩm ép đùn có dạng hình trụ có đường kính 1,6 mm và chiều dài 4 mm.

Ví dụ C: Điều chế chất hấp phụ trên cơ sở CuS, M3 (so sánh)

Chất hấp phụ M3 được điều chế bằng cách sử dụng nền mang nhôm oxit xốp giống với nền mang được sử dụng trong Ví dụ A, dưới dạng hạt có pha hoạt tính trên cơ sở CuS với hàm lượng lưu huỳnh bằng 4,7% khối lượng. Hạt này có đường kính 3 mm.

Ví dụ D: Điều chế chất hấp phụ trên cơ sở S, M4, theo sáng chế

Chất hấp phụ M4 theo sáng chế được điều chế bằng cách sử dụng nền mang nhôm oxit xốp dưới dạng sản phẩm ép đùn thỏa mãn phương trình (1) trong đó $n = 3$, có pha hoạt tính trên cơ sở S với hàm lượng lưu huỳnh bằng 4,7% khối lượng. Sản phẩm ép đùn có hình dạng ba cánh có đường kính 1,6 mm và chiều dài 4 mm.

Ví dụ E: Điều chế chất hấp phụ trên cơ sở S, M5 (so sánh)

Chất hấp phụ M5 được điều chế bằng cách sử dụng nền mang nhôm oxit xốp giống với nền mang được sử dụng trong Ví dụ A, dưới dạng sản phẩm ép đùn có dạng hình trụ có pha hoạt tính trên cơ sở S với hàm lượng lưu huỳnh bằng 4,7% khối lượng. Sản phẩm ép đùn có dạng hình trụ này có đường kính 1,6 mm và chiều dài của 4 mm.

Ví dụ F: Điều chế chất hấp phụ trên cơ sở S, M6 (so sánh)

Chất hấp phụ M6 được điều chế bằng cách sử dụng nền mang nhôm oxit xốp giống với nền mang được sử dụng trong Ví dụ A, dưới dạng hạt có pha hoạt tính trên cơ sở S với hàm lượng lưu huỳnh bằng 4,7% khối lượng. Hạt này có đường kính 3 mm.

Ví dụ G. Thử nghiệm loại bỏ thủy ngân bằng các khối hấp phụ M1, M2, M3, M4, M5 và M6

Tính năng hấp phụ thủy ngân của các khối hấp phụ như được điều chế được thử nghiệm trong thiết bị tầng cố định. Chất hấp phụ có thể tích $V_m = 18 \text{ cm}^3$ được tạo ra trong cấu hình tầng cố định. Dòng khí nitơ chứa thủy ngân với nồng độ sau:

$[\text{Hg}]_e = 1060 \mu\text{g.Nm}^{-3}$ thủy ngân, được cho đi qua tầng chất hấp phụ ở tốc độ dòng 300 Nl/giờ ($\text{HSV} = 1666 \text{ giờ}^{-1}$), nhiệt độ 50°C và áp suất 20 MPa. Sự sụt áp, được xác định là sự chênh lệch giữa áp suất của dòng khí ở cửa ra và ở cửa vào của thiết bị phản ứng, là giống nhau trong tất cả các thử nghiệm.

Tính năng được xác định bằng hiệu suất E như sau:

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

trong đó $[\text{Hg}]_s$ là nồng độ của thủy ngân trong dòng ở cửa ra của tầng và $[\text{Hg}]_0$ là nồng độ của thủy ngân trong dòng ở cửa vào của tầng.

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 $[\text{Hg}]_s = 0,1 \times [\text{Hg}]_0$.

Khối hấp phụ	Pha hoạt tính	Nền mang	Hình dạng	E/%				
				$\tau = 0,1$	$\tau = 0,2$	$\tau = 0,4$	$\tau = 0,6$	$\tau = 0,8$
M1 (sáng chế)	CuS	Al ₂ O ₃	Phương trình (1), n=3	99,996	99,990	99,946	99,696	98,234
M2 (so sánh)	CuS	Al ₂ O ₃	ống hình trụ	99,983	99,958	99,809	99,277	97,208
M3 (so sánh)	CuS	Al ₂ O ₃	Hạt	99,792	99,634	99,033	97,734	95,072
M4 (sáng chế)	S	Al ₂ O ₃	Phương trình (1), n=3	100,000	99,999	99,987	99,877	98,854
M5 (so sánh)	S	Al ₂ O ₃	ống hình trụ	99,993	99,986	99,925	99,614	97,964
M6 (so sánh)	S	Al ₂ O ₃	Hạt	99,953	99,921	99,743	99,088	97,000

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.

Khối hấp phụ	Pha hoạt tính	Nền mang	Hình dạng	τ					
				E=99,9%	E=99,7%	E=99,5%	E=99,3%	E=99,1%	E=99,0%
M1 (sáng chế)	CuS	Al ₂ O ₃	Phương trình (1), n=3	0,473	0,598	0,654	0,692	0,723	0,736
M2 (so sánh)	CuS	Al ₂ O ₃	ống hình trụ	0,309	0,468	0,545	0,598	0,633	0,647
M3 (so sánh)	CuS	Al ₂ O ₃	Hạt	0,004	0,161	0,259	0,327	0,384	0,406
M4 (sáng chế)	S	Al ₂ O ₃	Phương trình (1),	0,581	0,677	0,723	0,755	0,774	0,787

			n=3						
M5 (so sánh)	S	Al ₂ O ₃	ống hình trụ	0,435	0,564	0,628	0,673	0,701	0,714
M6 (so sánh)	S	Al ₂ O ₃	Hạt	0,244	0,424	0,511	0,561	0,604	0,619

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. Quy trình loại bỏ các kim loại nặng được chọn từ nhóm bao gồm thủy ngân, arsen hoặc chì có mặt trong dòng chất khí hoặc lỏng theo phương pháp tăng cô định, bao gồm bước cho dòng này tiếp xúc với khối hấp phụ dưới dạng sản phẩm ép đùn dạng nguyên khối hoặc có nền mang có pha hoạt tính chứa ít nhất là lưu huỳnh ở dạng nguyên tố hoặc ở dạng đồng (I) sulphua, CuS , hoặc sulphua kim loại FeS_2 , sản phẩm ép đùn này được đặc trưng bởi chiều dài h nằm trong khoảng từ 0,5 đến 100mm và mặt cắt có hình dạng bao gồm ít nhất ba cánh, và trong đó sản phẩm ép đùn có nền mang được tạo ra từ nền mang xốp được cấu thành 100% bởi nhôm oxit ở dạng keo.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó mặt cắt của sản phẩm ép đùn được đặc trưng bởi bán kính R thỏa mãn phương trình (1):

$$R = \cos \theta \cdot (R_0 - r) + \sqrt{\cos^2 \theta \cdot (R_0 - r)^2 - R_0 \cdot (R_0 - 2 \cdot r)} \quad (1)$$

trong đó:

$$\theta = \alpha - k \cdot \frac{2 \cdot \pi}{n}$$

và

$$k = \text{Int} \left(\frac{\left\lfloor \alpha + \frac{\pi}{2} \right\rfloor}{\frac{2 \cdot \pi}{n}} \right)$$

và

$$\alpha \in [0, 2\pi]$$

trong đó R_0 là khoảng cách tối đa giữa tâm của sản phẩm ép đùn và thành của sản phẩm ép đùn, R là khoảng cách giữa tâm của sản phẩm ép đùn và thành của sản phẩm ép đùn tại góc α , r là bán kính của một cánh của sản

phẩm ép đùn, và n là số cánh của sản phẩm ép đùn, và hàm số $\text{Int}()$ là phần nguyên của tỷ số

$$\left(\frac{\left\lfloor \alpha + \frac{\pi}{2} \right\rfloor}{\frac{2 \cdot \pi}{n}} \right)$$

và

$$\left| \alpha + \frac{\pi}{2} \right|$$

là giá trị tuyệt đối của tổng

$$\alpha + \frac{\pi}{2}$$

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó sản phẩm ép đùn được đặc trưng bởi số cánh n được chọn từ nhóm bao gồm các số nguyên 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 và 10.
4. Quy trình theo điểm 3, trong đó sản phẩm ép đùn được đặc trưng bởi số cánh n được chọn từ nhóm bao gồm các số nguyên 3, 4, 5 và 6.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chiều dài h của sản phẩm ép đùn nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50 mm.
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nền mang xốp được cấu thành 100% bởi nhôm oxit ở dạng keo.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó pha hoạt tính chứa lưu huỳnh với lượng ít nhất từ 1% đến 70% khối lượng.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ít nhất 90% khối lượng pha hoạt tính là ở dạng đồng (I) sulphua, CuS , hoặc ở dạng sắt sulphua FeS_2 .
9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó sản phẩm ép đùn được nhồi trong ống hình trụ có đường kính nằm trong khoảng từ 0,5 mm đến 100mm.
10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dòng có nhiệt độ nằm trong khoảng từ -50°C đến $+200^\circ\text{C}$, áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến

50MPa và tỷ lệ giữa thể tích của nguyên liệu cấp và thể tích của khối hấp phụ theo giờ nằm trong khoảng từ 500 giờ⁻¹ đến 50000 giờ⁻¹.

11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nguyên liệu cấp là khí có nguồn gốc công nghiệp, khí tổng hợp, khí tự nhiên, sản phẩm ngưng tụ từ pha khí hoặc nguyên liệu cấp là hydrocacbon lỏng chứa ít nhất là kim loại nặng được chọn từ nhóm bao gồm thủy ngân, arsen và chì.

12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nguyên liệu cấp là khí có nguồn gốc công nghiệp, khí tổng hợp, khí tự nhiên, sản phẩm ngưng tụ từ pha khí hoặc nguyên liệu cấp là hydrocacbon lỏng chứa ít nhất là thủy ngân.

1/3

FIG. 1

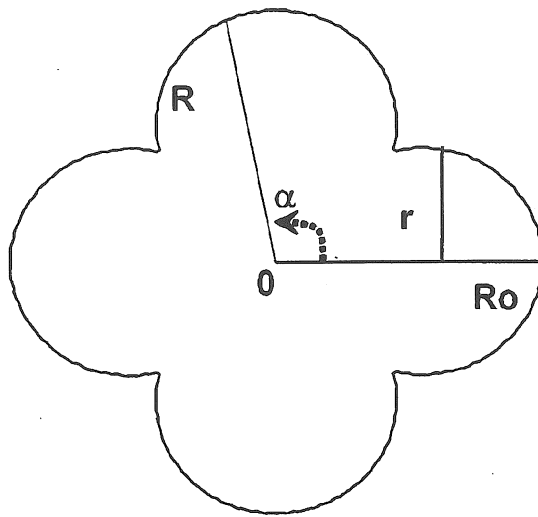
 $n=4$

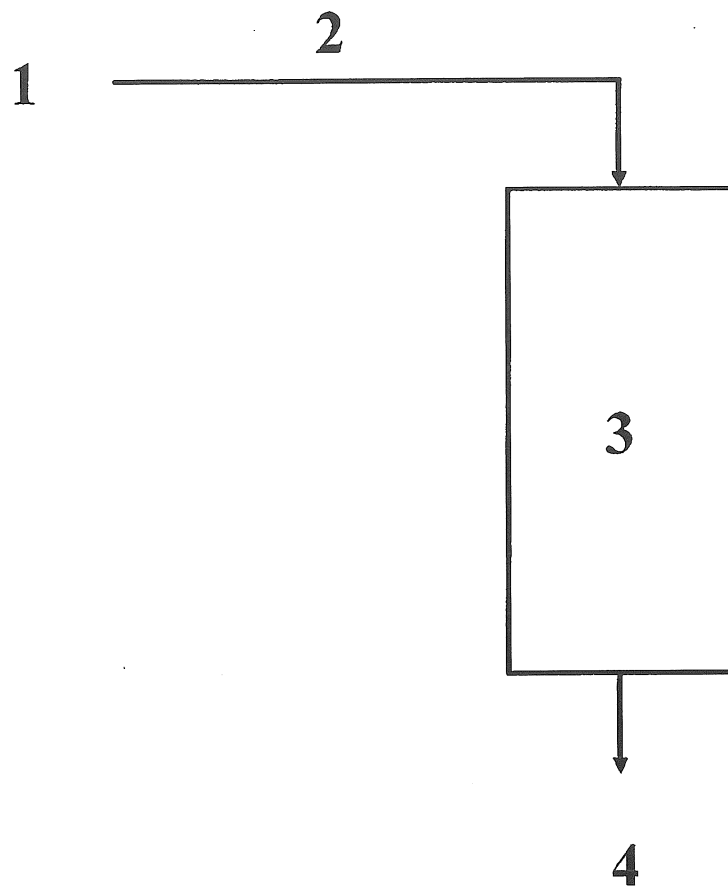
FIG. 2

FIG. 3