



(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)



1-0036832

(51)⁷ B01J 20/32; C02F 1/28; B01J 20/34

(13) B

(21) 1-2017-00956

(22) 28/08/2015

(86) PCT/EP2015/001754 28/08/2015

(87) WO/2016/030021 03/03/2016

(30) 10 2014 012 566.1 29/08/2014 DE

(45) 25/09/2023 426

(43) 25/09/2017 354A

(73) INSTRUCTION GMBH (DE)

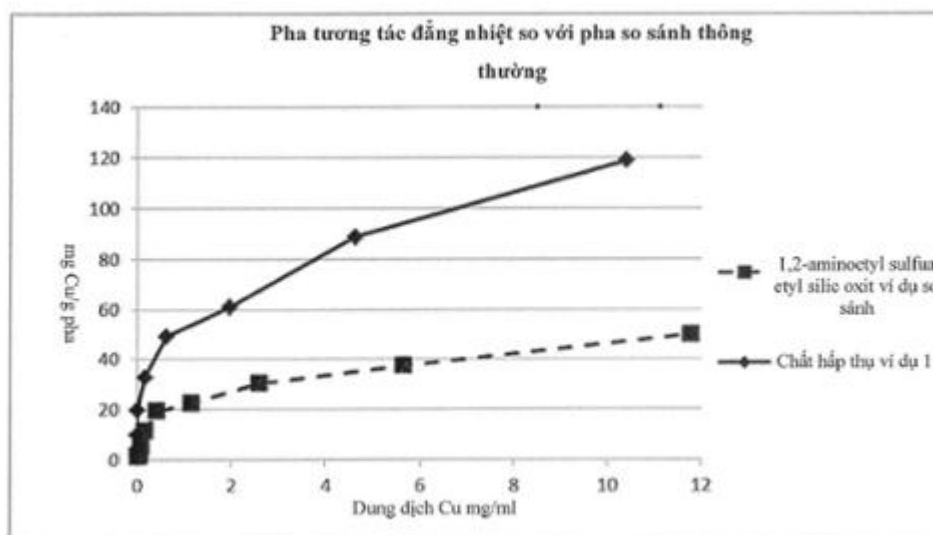
Janderstr. 3 68199 Mannheim, Germany

(72) Christian MEYER (DE); Martin WELTER (DE); Thomas SCHWARZ (DE).

(74) Công ty cổ phần Sở hữu trí tuệ BROSS và Cộng sự (BROSS & PARTNERS., JSC)

(54) CHẤT HẤP THỤ ĐỂ LIÊN KẾT VỚI KIM LOẠI VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT
CHẤT HẤP THỤ NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chất hấp thụ mà thích hợp để liên kết với kim loại từ dung dịch, quy trình sản xuất chất hấp thụ này và sử dụng chất hấp thụ để liên kết kim loại từ dung dịch.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất hấp thụ mà thích hợp để liên kết với kim loại từ dung dịch, quy trình sản xuất chất hấp thụ này và sử dụng nó để liên kết với kim loại từ dung dịch.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc tách hoặc chiết hoặc thu hồi kim loại, cụ thể là kim loại nặng, từ các loại nước thải công nghiệp, ví dụ, trong các nhà máy mạ, từ cặn chất xúc tác của ngành công nghiệp hóa dầu và hóa dược, từ nước hầm mỏ, ví dụ, từ các mỏ khai thác, việc phục hồi trạng thái của đất bị ô nhiễm kim loại nặng, v.v., đang trở thành một vấn đề ngày càng quan trọng vì cụ thể là kim loại nặng có tác động bất lợi đến môi trường và việc thu hồi chúng còn mang lại các giá trị về mặt kinh tế. Nói cách khác, một mặt ưu tiên là khía cạnh về môi trường, và mặt khác là tạo ra các kim loại có giá trị, mà tính hữu dụng của chúng ngày càng trở lên đáng nghi ngờ hoặc giá của chúng đang tăng cao, đang thu hút sự quan tâm đáng kể. Lĩnh vực sử dụng chính khác nữa của chất hấp thụ để tách hoặc chiết hoặc thu hồi kim loại hoặc kim loại nặng là việc tách các kim loại này trong quá trình tinh chế nước uống và cả trong quá trình khử muối của nước biển. Ngoài ra, việc tách kim loại nặng từ dung dịch muối đậm đặc, như được sử dụng trong quá trình điện phân muối ăn hoặc quá trình tương tự, cũng đang thu hút sự quan tâm rất lớn.

Đối với các lĩnh vực sử dụng này, các chất hấp thụ/pha đã biết thường không có khả năng liên kết đủ hiệu quả để liên kết kim loại cần liên kết ở mức đủ lớn, ví dụ, từ dung dịch có nồng độ cao hoặc nồng độ thấp hoặc dung dịch có tính axit mạnh, cụ thể là trong sự có mặt của ion kim loại kiềm hoặc kiềm thổ. Ngoài ra, pha đã biết thường không ổn định trên toàn bộ khoảng pH từ pH là 0 đến pH là 14. Nhược điểm khác nữa của các pha đã biết đó là kim loại mong muốn có thể được liên kết, nhưng không thể thu hồi được một cách đơn giản hoặc tất cả từ chất hấp

thụ được sử dụng. Do khả năng liên kết của chất hấp thụ/pha đã biết hầu như không đủ hiệu quả, nên cần phải sử dụng lượng thể tích pha/chất hấp thụ cao hơn, kết quả là quá trình liên kết kim loại thường rất phức tạp và không hiệu quả về mặt thương mại. Ngoài ra, do khả năng liên kết của chất hấp thụ liên kết kim loại đã biết hầu như là thấp, nên cần phải thực hiện quá trình này nhiều lần để, ví dụ, có thể tạo ra nước không chứa kim loại nặng dùng làm nước uống.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất chất hấp thụ mà không có một phần hoặc tất cả các nhược điểm trên đây. Cụ thể hơn, mục đích của sáng chế là đề xuất chất hấp thụ có khả năng liên kết với kim loại cao, cụ thể là kim loại nặng và kim loại quý, trên mỗi gam (g) hoặc mỗi lit (L). Tốt hơn là, chất hấp thụ theo sáng chế có thể được tái tạo bằng natri hydroxit, hoặc giúp thu hồi kim loại theo cách đơn giản. Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất chất hấp thụ mà vẫn có khả năng liên kết với kim loại tương đối cao thậm chí dưới điều kiện axit.

Ngoài ra, so với chất hấp thụ liên kết với kim loại đã biết từ các giải pháp kỹ thuật đã biết, thể tích của chất hấp thụ được sử dụng để liên kết với kim loại được làm giảm.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất chất hấp thụ mà chứa chất mang xốp được phủ bằng polyme chứa nhóm amino, trong đó nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ được xác định bằng chuẩn độ ít nhất là 600 $\mu\text{mol/mL}$, dựa trên tổng thể tích của chất hấp thụ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn thông qua các hình vẽ và các ví dụ, tuy nhiên cần phải hiểu rằng các hình vẽ và ví dụ chỉ với mục đích minh họa cho sáng chế, trong đó:

Fig.1 và Fig.2 thể hiện việc so sánh các đường đẳng nhiệt của chất hấp thụ từ Ví dụ 1 và ví dụ so sánh 1 trong việc liên kết với đồng từ dung dịch chứa nước theo Ví dụ 2.

Fig. 3 thể hiện khả năng liên kết kim loại của chất hấp thụ từ Ví dụ 1 đối với kim loại đồng, niken và crom ở dạng hàm theo nồng độ kim loại theo Ví dụ 3.

Fig. 4 thể hiện lượng của đồng được hấp thụ [g] trên mỗi lượng chất hấp thụ [kg] trong sự có mặt của NaCl với các nồng độ khác nhau của theo Ví dụ 4.

Fig. 5 và Fig.6 thể hiện sự biến thiên theo thời gian từ Ví dụ 5 đối với sự hấp thụ đồng bằng chất hấp thụ từ Ví dụ 1.

Fig.7 thể hiện khả năng liên kết với đồng sau khi tái sinh chất hấp thụ sau nhiều chu trình theo Ví dụ 6.

Fig.8 thể hiện việc so sánh khả năng liên kết với đồng bằng chất hấp thụ được phủ nhiều lớp với chất hấp thụ được phủ một lớp theo Ví dụ 7.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án khác của sáng chế, tốt hơn nếu nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ được xác định bằng chuẩn độ ít nhất là 800 $\mu\text{mol/mL}$, tốt hơn nếu ít nhất là 1000 $\mu\text{mol/mL}$, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 1200 $\mu\text{mol/mL}$ và tốt nhất nếu ít nhất là 1500 $\mu\text{mol/mL}$ chất hấp thụ. Giới hạn trên đối với nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ theo sáng chế được xác định bằng chuẩn độ bị hạn chế bởi tính khả thi về không gian hoặc mật độ sắp xếp tối đa có thể của nhóm amino trong polyme chứa nhóm amino và cao nhất là khoảng 4000 $\mu\text{mol/mL}$, tốt hơn nữa là 3000 $\mu\text{mol/mL}$ và tốt nhất là khoảng 2500 $\mu\text{mol/mL}$. Nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ được xác định bằng chuẩn độ được hiểu theo nghĩa nồng độ mà thu được theo phương pháp phân tích như được mô tả trong phần “Ví dụ thực hiện sáng chế” bằng phương pháp đo giao thoa bằng axit 4-toluensulfonic.

Ngoài ra, tốt hơn nếu chất hấp thụ theo sáng chế có tỷ lệ khối lượng của polyme chứa nhóm amino so với tổng thể tích lỗ của chất mang xốp là lớn hơn hoặc bằng 0,1 g/mL, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,125 g/mL, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,15 g/mL và tốt nhất là lớn hơn hoặc bằng 0,20 g/mL. Ngoài ra, trong bản mô tả này, các giới hạn vật lý được điều chỉnh theo giới hạn trên của tỷ lệ nêu trên, tuy nhiên tốt hơn là khoảng cao nhất là 0,5 g/mL, tốt hơn nữa nếu cao nhất là 0,4 g/mL và tốt nhất nếu cao nhất là 0,3 g/mL.

Khối lượng của polyme chứa nhóm amino có thể được xác định bằng sự gia tăng về tỷ trọng đã lên so với chất mang theo phương pháp chuẩn DIN 53194. Tổng thể tích lỗ [V] của chất mang xốp có thể được xác định bằng khả năng hấp thụ dung môi (WAC) của chất mang xốp. Thể tích lỗ xốp [% thể tích] có thể còn được xác định. Trong bản mô tả này, trong mỗi trường hợp, giá trị này là thể tích của các lỗ có thể tiếp cận một cách tự do của chất mang, vì chỉ giá trị này có thể được xác định thông qua khả năng hấp thụ dung môi. Khả năng hấp thụ dung môi nghĩa là thể tích của dung môi cần thiết để làm đầy hoàn toàn khoảng không của lỗ của một gam chất hấp thụ khô (tốt hơn là đạt đến pha tĩnh). Trong bản mô tả này, đối với dung môi, cả nước tinh khiết hoặc môi trường nước và cả dung môi hữu cơ như dimethylformamit có thể được sử dụng. Nếu chất hấp thụ tăng thể tích của nó (trương nở) khi được làm ướt, lượng của dung môi được sử dụng cho việc này được phát hiện một cách tự động. Để xác định WAC, lượng được cân chính xác của chất hấp thụ khô được làm ướt hoàn toàn bằng lượng dư của dung môi làm ướt hiệu quả và dung môi dư được loại bỏ ra khỏi thể tích bên trong hạt bằng cách ly tâm. Trong suốt quá trình này, dung môi bên trong các lỗ của chất hấp thụ được giữ lại. Khối lượng của dung môi được giữ lại được xác định bằng cách cân và chuyển đổi thành thể tích thông qua tỷ trọng. WAC của chất hấp thụ được thể hiện theo thể tích trên mỗi gam chất hấp thụ khô (mL/g).

Quá trình phủ polyme chứa nhóm amino trên chất mang xốp tốt hơn là có mặt ở dạng hydrogel (gel nước). Điều này là do polyme chứa nhóm amino có nồng độ của nhóm amino cao như được mô tả trên đây. Trong bản mô tả này, hydrogel được hiểu theo nghĩa là polyme chứa dung môi (tốt hơn là nước), nhưng tan trong

dung môi, mà phân tử của chúng về mặt hóa học được tạo ra, ví dụ, bằng liên kết cộng hóa trị hoặc ion, hoặc về mặt vật lý, ví dụ, bằng cách gắn vào mạch polyme, được liên kết trong mạng không gian ba chiều. Vì các thành phần polyme là phân cực (tốt hơn là ưa nước), nên chúng trương nở trong dung môi (tốt hơn là nước) với thể tích tăng đáng kể, tuy nhiên không làm mất đặc tính dính kết vật liệu của chúng. Các hydrogel được biết đến trong các giải pháp đã biết là ở mức độ nhất định chúng bị mất các đặc tính đến mức không thể phục hồi được khi được làm khô. Tuy nhiên, theo sáng chế, hydrogel không đánh mất đặc tính của chúng, vì chúng về được làm ổn định về mặt hóa học và cơ học nhờ chất mang xốp. Sau đó, lớp phủ chứa nhóm amino có mặt cụ thể là ở dạng hydrogel trong chất hấp thụ theo sáng chế, nếu lớp phủ này có mặt, thì được trương nở trong dung môi, cụ thể là trong khi sử dụng để liên kết với kim loại từ dung dịch như được mô tả dưới đây.

Chất mang xốp tốt hơn là chất mang lỗ mao quản trung bình hoặc chất mang lỗ mao quản rộng. Kích thước lỗ trung bình của chất mang xốp tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6 nm đến 400 nm, tốt hơn nữa là trong khoảng từ 10 đến 300 nm và tốt nhất là trong khoảng từ 20 đến 150 nm. Kích thước lỗ trong khoảng trên đây là quan trọng để chắc chắn rằng khả năng liên kết là đủ cao. Đối với trường hợp của kích thước lỗ quá nhỏ, polyme chứa nhóm amino trên bề mặt của chất mang xốp có thể làm tắc các lỗ và thể tích bên trong của các lỗ không được làm đầy bằng polyme chứa nhóm amino. Ngoài ra, tốt hơn nếu chất mang xốp có thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng từ 30 đến 90 % thể tích, tốt hơn nữa là từ 40 đến 80 % thể tích và tốt nhất là từ 60 đến 70 % thể tích, trong mỗi trường hợp, dựa trên tổng thể tích của chất mang xốp.

Kích thước lỗ trung bình của chất mang xốp có thể được xác định bằng phương pháp làm đầy lỗ bằng thủy ngân theo DIN 66133.

Chất mang xốp có thể chứa polyme hữu cơ, chất vô cơ hoặc vật liệu composít của polyme hữu cơ và chất vô cơ hoặc hỗn hợp của chúng.

Để có thể tạo ra chất hấp thụ mà có độ ổn định hấp thụ cao trên khoảng từ pH là 0 đến pH là 14, tốt hơn nếu chất mang xốp là polyme hữu cơ.

Tốt hơn là, polyme hữu cơ cho chất mang xốp được chọn từ nhóm bao gồm polyalkyl, tốt hơn là với đơn vị thơm trong mạch bên (cụ thể là, được liên kết với mạch polyalkyl), polyacrylat, polymetacrylat, polyacrylamit, rượu polyvinyllic, polysacarit (ví dụ, tinh bột, xenluloza, este xenluloza, amyloza, agarose, sepharoza, manan, xantan và dextran), cũng như hỗn hợp của chúng. Tốt nhất nếu, polyme hữu cơ là polystyren hoặc dẫn xuất của polystyren, mà tốt hơn là copolyme của polystyren (hoặc dẫn xuất của polystyren) và divinylbenzen. Nếu polyme hữu cơ chứa đơn vị thơm, thì tốt hơn là được sulfonat hóa. Theo phương án được đặc biệt ưu tiên của sáng chế, polyme hữu cơ là poly(styren-co-divinylbenzen) được sulfonat hóa chứa liên kết ngang hoặc dẫn xuất của chúng.

Nếu chất mang xốp là chất vô cơ, hoặc nó chứa chất vô cơ, thì chất vô cơ tốt hơn là oxit khoáng vô cơ được chọn từ nhóm mà bao gồm silic oxit, nhôm oxit, magie oxit, titan oxit, ziricon oxit, silic được flo hóa, magnetit, zeolit, silicat (ví dụ, silicagen), mica, hydroxyapatit, floapatit, cấu trúc trên cơ sở cơ kim, gốm, thủy tinh, thủy tinh xốp (ví dụ, Trisoperl), kim loại, ví dụ, nhôm, silic, sắt, titan, đồng, bạc và vàng, graphit và cacbon vô định hình. Đặc biệt tốt hơn nếu chất mang vô cơ xốp là silic dioxit hoặc nhôm oxit, cụ thể là silic dioxit. Silic dioxit tốt hơn là silica gel.

Cụ thể là với việc sử dụng trong khoảng pH rộng, cụ thể là trong khoảng bazơ, chất mang xốp tốt hơn là polyme hữu cơ.

Chất mang xốp được sử dụng theo sáng chế có thể ở dạng chế phẩm đồng thể hoặc dị thể, và cụ thể là kết hợp với chất mà được tạo ra từ một hoặc nhiều chất trên đây, ví dụ, trong chế phẩm nhiều lớp.

Chất mang xốp tốt hơn là ở dạng hạt với kích thước hạt trung bình trong khoảng từ 5 đến 2000 μm , tốt hơn nữa là trong khoảng từ 10 đến 1000 μm . Chất mang xốp có thể là chất dạng片片 hoặc sợi, ví dụ màng hoặc bột. Do đó, bề mặt bên trong của chất mang xốp có thể là phẳng (片片 mỏng, màng mỏng, đĩa, màng, mặt có thớ hoặc mặt không thớ) hoặc cong (lõm hoặc lồi: dạng hình cầu, viên, thớ, ống hoặc mao quản (rỗng)).

Như được mô tả trên đây, chất mang xốp được phủ bằng polyme chứa nhóm amino mà bao gồm các mạch polyme riêng rẽ hoặc chứa chúng. Mạch polymer tốt hơn là được liên kết cộng hóa trị với nhau. Polyme chứa nhóm amino tốt hơn là không được liên kết cộng hóa trị với bề mặt của chất mang xốp.

Việc sử dụng polyme chứa liên kết ngang liên kết với bề mặt không cộng hóa trị làm polyme chứa nhóm amino trên chất mang xốp còn có ba thuận lợi sau đây: (1) độ linh hoạt của polyme, vì nó không được liên kết cộng hóa trị với bề mặt của chất mang xốp; (2) việc tạo liên kết ngang của polyme chứa nhóm amino đảm bảo rằng màng được duy trì trên bề mặt của chất mang xốp và không bị mất trong khi sử dụng chất hấp thụ; (3) độ dày của polyme chứa nhóm amino có thể được chọn để có kích thước phù hợp trên chất mang khi polyme không được liên kết cộng hóa trị với chất mang.

Độ linh hoạt và khả năng thấm thích hợp của polyme chứa nhóm amino là quan trọng để một số nhóm amino có thể tạo ra hình thể mà giúp kim loại tạo ra nhiều liên kết phối trí hơn.

Khả năng liên kết cao với kim loại của chất hấp thụ theo sáng chế hoặc chất hấp thụ được tạo ra theo quá trình sau đây theo sáng chế là rất bất ngờ đối với các tác giả sáng chế vì những lý do sau đây:

- Bất chấp việc làm đầy hầu như hoàn toàn các lỗ của chất mang với polyme chứa nhóm amino, các lỗ là có thể tiếp cận bởi kim loại do khả năng thấm của polyme, kết quả là chất hấp thụ theo sáng chế có khả năng liên kết cao với kim loại. Càng bất ngờ hơn là vì tiêu chuẩn đối với polyme từ phương pháp sắc ký loại trừ kích thước đảo không có khả năng tiếp cận hoặc khả năng thấm. Điều này cũng quan sát được với trên 90% thậm chí đối với tiêu chuẩn nhỏ nhất với 450 Da.
- Ngược lại so với chất hấp thụ sắc ký và chất hấp thụ liên kết kim loại bình thường, mà trên cơ sở nguyên tắc của việc tạo chức năng bề mặt, các tác giả sáng chế đã ngạc nhiên phát hiện ra rằng nhờ đặc tính liên kết kim loại cao

mà sáng chế tận dụng được toàn bộ thể tích của polyme dùng để liên kết và không chỉ bề mặt của chúng, cụ thể là polyme chứa nhóm amino cùng với dung môi chứa kim loại tạo ra dạng còn gọi là hydrogel, mà còn cả mạng polyme có lỗ xốp nano. Điều này có tác dụng đó là khả năng liên kết kim loại không được xác định chỉ bởi bề mặt của chất mang, mà còn bởi thể tích của polyme được sử dụng.

- Khả năng liên kết cao với kim loại của chất hấp thụ theo sáng chế hoặc chất hấp thụ được tạo ra theo sáng chế do sự tạo thành phức chất hóa học giữa các nhóm của polyme chứa nhóm amino và kim loại cần liên kết. Các nhóm này có thể chính là các nhóm amino, hoặc có thể là phần mà có tính chất bazơ Lewis, mà được liên kết với polyme chứa nhóm amino (như được mô tả dưới đây). Điều này, ví dụ, tạo ra trong thuận lợi về độ dung nạp muối cao và khả năng liên kết trong môi trường axit so với các chất trao đổi ion thông thường.
- Cùng với sự tạo thành phức chất hóa học thông qua việc kim loại được liên kết, pha vẫn còn có khả năng liên kết rất cao đối với các anion, ví dụ, sulfat, phosphat, nitrit, nitrat, cromat, arsenat, v.v.

Polyme chứa nhóm amino trên chất hấp thụ theo sáng chế tốt hơn là polyme mà có các nhóm amino bậc nhất và/hoặc bậc hai. Nó có thể là polyme của cùng một đơn vị lặp lại (monome được polyme hóa), nhưng nó cũng có thể là copolyme mà tốt hơn là có monome alken đơn giản hoặc monome trơ phân cực như vinyl pyrrolidon làm comonome.

Ví dụ về polyme chứa nhóm amino là polyme sau đây: polyamin, như polyalkylamin bất kỳ, ví dụ, polyvinyl amin và polyalylamin, polyetylenimin, polylysin, v.v. Trong số chúng, polyalkylamin được ưu tiên, và polyvinylamin và poly-alylamin được ưu tiên hơn, và polyvinylamin được ưu tiên đặc biệt.

Theo phương án ưu tiên về chất hấp thụ theo sáng chế, polyme chứa nhóm amino có mức độ tạo liên kết ngang ít nhất là 2%, dựa trên tổng số các nhóm có thể tạo liên kết ngang trong polyme chứa nhóm amino. Tốt hơn nữa là, mức độ tạo liên

kết ngang nằm trong khoảng từ 2,5 đến 60%, tốt hơn nữa là trong khoảng từ 5 đến 50% và tốt nhất là trong khoảng từ 10 đến 40%, trong mỗi trường hợp, dựa trên tổng số các nhóm có thể tạo liên kết ngang trong polyme chứa nhóm amino. Mức độ tạo liên kết ngang có thể được điều chỉnh bằng lượng mong muốn thích hợp của chất tạo liên kết ngang. Ở đây, giả sử rằng 100 % mol của chất tạo liên kết ngang phản ứng và tạo ra các liên kết ngang. Điều này có thể được xác định bằng phương pháp phân tích như quang phổ MAS-NMR và phương pháp định lượng lượng chất tạo liên kết ngang so với lượng của polyme được sử dụng. Phương pháp này được ưu tiên theo sáng chế. Tuy nhiên, mức độ tạo liên kết ngang có thể còn được xác định bằng quang phổ IR dựa trên, ví dụ, sự dao động của liên kết C-O-C hoặc OH bằng cách sử dụng đường cong hiệu chỉnh. Cả hai phương pháp này đều là phương pháp phân tích chuẩn đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Nếu mức độ tạo liên kết ngang nằm trên hơn giới hạn trên nêu trên, lớp phủ polyme của polyme chứa nhóm amino không đủ linh hoạt và làm giảm khả năng liên kết kim loại. Nếu mức độ tạo liên kết ngang là thấp hơn giới hạn dưới nêu trên, lớp phủ polyme không đủ ổn định trên bề mặt của chất mang xốp.

Chất tạo liên kết ngang có hai, ba hoặc nhiều hơn các nhóm chức nhờ việc liên kết của chúng với polyme việc tạo liên kết ngang xảy ra. Chất tạo liên kết ngang mà được sử dụng cho việc tạo liên kết ngang polyme chứa nhóm amino tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm axit dicarboxylic, axit tricarboxylic, ure, bis-epoxit hoặc tris-epoxit, diisoxyanat hoặc triisoxyanat, và dihaloalkylen hoặc trihaloalkylen, trong đó axit dicarboxylic và bis-epoxit được ưu tiên, ví dụ axit terephthalic, axit biphenyldicarboxylic, etylen glycol diglycidyl ete và axit 1,12-bis-(5-norbornen-2,3-dicarboximido)-decandicarboxylic, trong đó etylen glycol diglycidyl ete và axit 1,12-bis-(5-norbornen-2,3-dicarboximido)-decandicarboxylic được ưu tiên hơn. Theo một phương án của sáng chế, chất tạo liên kết ngang tốt hơn là phân tử mạch thẳng với chiều dài nằm trong khoảng từ 4 đến 20 nguyên tử.

Khối lượng phân tử được ưu tiên của polyme chứa nhóm amino của chất hấp thụ theo sáng chế tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5000 đến 50000 g/mol, mà sử dụng cụ thể cho polyvinylamin được sử dụng.

Theo một phương án được ưu tiên khác, chất hấp thụ theo sáng chế có thể còn có hữu cơ phân mà được liên kết trên polyme chứa nhóm amino và có bản chất của bazơ Lewis. Trong bản mô tả này, được ưu tiên cụ thể là phần hữu cơ được liên kết trên nhóm amino của polyme chứa nhóm amino. Còn được ưu tiên cụ thể là nhóm amino trên đó phần hữu cơ được liên kết sau khi liên kết nhóm amino bậc hai, sao cho chúng đều có độ bazơ Lewis đủ hiệu quả, nhưng không bị án ngữ về mặt không gian.

Theo một phương án khác nữa, sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất chất hấp thụ, tốt hơn là chất hấp thụ theo sáng chế, mà bao gồm các bước sau đây (tốt hơn là theo thứ tự được mô tả):

- (a) tạo ra chất mang xốp;
- (b) sử dụng polyme chứa nhóm amino trên chất mang xốp bằng phương pháp làm đầy lỗ;
- (c) loại bỏ dung môi được sử dụng trong phương pháp làm đầy lỗ;
- (d) lặp lại các bước (b) và (c); và
- (e) tạo liên kết ngang của polyme chứa nhóm amino.

Trong quy trình sản xuất chất hấp thụ theo sáng chế, chất mang xốp được tạo ra trong bước (a) là chất mang xốp như được mô tả trên đây liên quan đến chất hấp thụ theo sáng chế. Có thể sử dụng các phương án được ưu tiên trên đây theo nghĩa tương tự.

Trong bước (b) của quá trình theo sáng chế, tốt hơn là polyme chứa nhóm amino không chứa liên kết ngang, như được mô tả trên đây liên kết với polyme chứa nhóm amino của chất hấp thụ theo sáng chế, được sử dụng. Có thể sử dụng các phương án được ưu tiên trên đây theo nghĩa tương tự.

Phương pháp làm đầy lỗ trong bước (b) phủ polyme chứa nhóm amino lên chất mang xốp trong quá trình theo sáng chế tạo ra thuận lợi so với phương pháp ngâm tẩm thông thường ở chỗ lượng lớn hơn của polyme chứa nhóm amino có thể được sử dụng trên chất mang xốp, kết quả là làm tăng khả năng liên kết cho kim loại. Điều này tạo ra thuận lợi bất ngờ nêu trên.

Nói chung, phương pháp làm đầy lỗ được hiểu theo nghĩa là phương pháp phủ đặc biệt trong đó dung dịch mà chứa polyme chứa nhóm amino, được sử dụng trên chất mang xốp với lượng mà tương ứng với tổng thể tích lỗ của chất mang xốp. Trong bản mô tả này, tổng thể tích lỗ của chất mang xốp trong bước (b), cụ thể là bước thứ nhất theo sáng chế, được xác định trước và như được mô tả trên đây.

Trong bước (c) của quá trình theo sáng chế, dung môi được sử dụng cho phương pháp làm đầy lỗ tốt hơn là được loại bỏ bằng chất làm khô ở nhiệt độ trong khoảng từ 40°C đến 90°C, tốt hơn nữa là trong khoảng từ 50°C đến 70°C và tốt nhất là trong khoảng từ 50°C đến 60°C. Trong suốt quá trình này, quá trình làm khô được thực hiện ở áp suất trong khoảng từ 0,01 đến 1 bar (1 đến 100 KPa), tốt hơn nữa là ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 bar (10 đến 50 KPa).

Bước cần thiết của quá trình theo sáng chế để sản xuất chất hấp thụ đó là trong bước (d) sau quá trình làm khô hoặc loại bỏ dung môi từ bước thứ nhất theo sáng chế bằng phương pháp làm đầy lỗ, bước (b) và (c) phủ polyme chứa nhóm amino lên chất mang xốp bằng phương pháp làm đầy lỗ được thực hiện lặp lại. Đối với việc này, tổng thể tích lỗ mà hữu dụng cho việc sử dụng lặp lại của polyme chứa nhóm amino trên chất mang xốp được xác định sau bước (b) bởi sự chênh lệch khối lượng của chất ướt và chất khô. Theo một phương án được ưu tiên khác của quá trình theo sáng chế, được ưu tiên hơn nếu bước (b) và (c) được thực hiện lặp lại ít nhất là hai lần. Tổng thể tích lỗ hữu dụng cho phương pháp làm đầy lỗ còn được xác định bởi sự chênh lệch khối lượng của chất ướt và chất khô trước lần lặp lại thứ hai của các bước (b) và (c). Việc lặp lại các bước (b) và (c) tốt hơn là được thực hiện theo thứ tự được mô tả.

Sau bước sử dụng polyme chứa nhóm amino, việc tạo liên kết ngang của polyme chứa nhóm amino được thực hiện trong bước (e), tốt hơn là bằng chất tạo liên kết ngang được mô tả liên quan đến chất hấp thụ theo sáng chế. Tất cả các dấu hiệu như được mô tả trên đây liên quan đến chất hấp thụ theo sáng chế dùng cho việc tạo liên kết ngang còn được sử dụng cho quá trình sản xuất theo sáng chế.

Được ưu tiên hơn nữa đó là giữa các bước sử dụng polyme chứa nhóm amino trên chất mang xốp bằng phương pháp làm đầy lỗ, việc tạo liên kết ngang của polyme chứa nhóm amino không được thực hiện.

Tốt hơn là việc loại bỏ dung môi được sử dụng trong phương pháp làm đầy lỗ mỗi lần được thực hiện bằng quá trình làm khô trong thiết bị làm khô lưới cày, nhờ đó bước này có thể được thực hiện nhanh hơn một cách đáng kể.

Theo một phương án khác nữa, trong quá trình theo sáng chế bước (b) và (c) được thực hiện lặp lại trước bước (e) một cách hiệu quả sao cho nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ được xác định sau bước (e) bằng chuẩn độ ít nhất là 600 $\mu\text{mol/mL}$, tốt hơn nếu ít nhất là 800 $\mu\text{mol/mL}$, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 1000 $\mu\text{mol/mL}$ và tốt nhất nếu ít nhất là 1200 $\mu\text{mol/mL}$, trong mỗi trường hợp, dựa trên tổng thể tích của chất hấp thụ. Giới hạn trên đối với nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ như được mô tả trên đây liên quan đến chất hấp thụ theo sáng chế cũng là giới hạn trên được ưu tiên trong quá trình theo sáng chế.

Theo một phương án khác nữa của quá trình theo sáng chế, tốt hơn nếu tỷ lệ của khối lượng của polyme chứa nhóm amino so với tổng thể tích lỗ của chất mang xốp sau bước (d) lớn hơn hoặc bằng 0,1 g/mL, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,125 g/mL, và tốt nhất là lớn hơn hoặc bằng 0,15g/ml. Giới hạn trên đối với tỷ lệ này tốt hơn nếu khoảng cao nhất là 0,5 g/mL, tốt hơn nữa nếu cao nhất là 0,4 g/mL và tốt nhất nếu cao nhất là 0,3g/mL.

Trong phương pháp làm đầy lỗ trong bước (b) của quá trình theo sáng chế, đối với dung môi cho polyme chứa nhóm amino, tốt hơn là một dung môi trong đó polyme chứa nhóm amino hòa tan được sử dụng. Nồng độ của polyme chứa nhóm

amino trong dung môi được sử dụng cho phương pháp làm đầy lỗ trong bước (b) của quá trình theo sáng chế tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 g/L đến 200 g/L, tốt hơn nữa là trong khoảng từ 10 g/L đến 180 g/L, tốt nhất là trong khoảng từ 30 đến 160 g/L. Nồng độ thấp hơn giới hạn dưới nêu trên có thuận lợi ở chỗ đó là bước (b) và (c) sẽ được thực hiện thường xuyên hơn để tạo ra nồng độ mong muốn của nhóm amino của chất hấp thụ được xác định bằng chuẩn độ, mà đảm bảo tạo ra khả năng liên kết với kim loại đủ hiệu quả. Nồng độ lớn hơn giới hạn trên nêu trên không đảm bảo rằng polyme có thể thấm ở mức đủ lớn vào trong các lỗ của chất mang xốp.

Theo một phương án khác nữa của quá trình theo sáng chế tốt hơn nêu trong bước (f) – tốt hơn là sau bước (e) – phần hữu cơ mà có bản chất của bazơ Lewis được liên kết trên polyme chứa nhóm amino. Trong bản mô tả này, được ưu tiên cụ thể là phần hữu cơ được liên kết trên nhóm amino của polyme chứa nhóm amino. Được ưu tiên hơn nữa là sau việc liên kết của phần hữu cơ, nhóm amino có mặt ở dạng nhóm amino bậc hai, sao cho tính bazơ Lewis của chúng không bị mất và không gây cản trở về mặt không gian đối với việc liên kết của nhóm amino với kim loại. Phần hữu cơ mà có bản chất của bazơ Lewis được hiểu theo nghĩa là đề cập một cách cụ thể đến phần mà tham gia vào trong việc liên kết tạo phức với kim loại cần liên kết.

Phần hữu cơ mà chứa bazơ Lew là, ví dụ, các phần hữu cơ mà chứa nguyên tử dị vòng với cặp electron tự do, như N, O, P, As hoặc S.

Tất cả các phương án được ưu tiên được mô tả trên đây liên quan đến chất hấp thụ theo sáng chế được sử dụng theo nghĩa giống như nghĩa cho chất hấp thụ được tạo ra bằng quá trình theo sáng chế, hoặc cho các thành phần được sử dụng trong quá trình theo sáng chế.

Theo một phương án khác nữa, sáng chế còn đề cập đến chất hấp thụ mà có thể thu được bằng quá trình theo sáng chế, cụ thể là chất hấp thụ mà có thể thu được bằng quá trình theo sáng chế, trong đó trong bước (f) phần hữu cơ mà có bản chất của bazơ Lewis được liên kết trên polyme chứa nhóm amino. Chất hấp thụ này có

thể, nhờ việc được tạo chức năng bằng phần hữu cơ, còn có nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ được xác định bằng chuẩn độ là nhỏ hơn giới hạn như được mô tả trên đây, và tuy nhiên cụ thể đặc trưng ở chỗ đó là nhờ thực hiện lặp lại một hoặc nhiều lần các bước (b) và (c) trong quá trình theo sáng chế, các lỗ có thể tiếp cận một cách tự do của chất mang được làm đầy hầu như hoàn toàn bằng polyme chứa nhóm amino (điều này được tạo nếu WAC nhỏ hơn 0,5 % khối lượng (%wt)), hoặc tỷ lệ của khối lượng của polyme chứa nhóm amino so với tổng thể tích của chất mang xấp xỉ sau bước (d) nằm trong khoảng được mô tả trên đây. Chất hấp thụ này, mà có phần hữu cơ mà có bản chất của bazơ Lewis, còn bao gồm các chất hấp thụ mà sau khi loại bỏ phần hữu cơ từ polyme chứa nhóm amino có nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ được xác định bằng chuẩn độ ít nhất là 600 $\mu\text{mol/mL}$, dựa trên tổng thể tích của chất hấp thụ.

Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến việc sử dụng chất hấp thụ để liên kết với kim loại từ dung dịch, trong đó chất hấp thụ này là chất mang xấp xỉ được phủ bằng polyme chứa nhóm amino, trong đó nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ được xác định bằng chuẩn độ ít nhất là 300 $\mu\text{mol/mL}$, tốt hơn nếu ít nhất là 400 $\mu\text{mol/mL}$, và tốt hơn nữa là 500 $\mu\text{mol/mL}$, hoặc trong đó chất hấp thụ này là chất hấp thụ có thể thu được bằng quá trình theo sáng chế.

Sáng chế còn đề cập đến quá trình liên kết với kim loại từ dung dịch bằng cách sử dụng chất hấp thụ, trong đó chất hấp thụ này là chất mang xấp xỉ được phủ bằng polyme chứa nhóm amino, trong đó nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ được xác định bằng chuẩn độ ít nhất là 300 $\mu\text{mol/mL}$, tốt hơn nếu ít nhất là 400 $\mu\text{mol/mL}$, và tốt hơn nữa là 500 $\mu\text{mol/mL}$, hoặc trong đó chất hấp thụ là chất hấp thụ có thể thu được bằng quá trình theo sáng chế.

Dung dịch theo sáng chế mà từ đó kim loại cần liên kết có thể là dung dịch đặc hoặc loãng, chứa nước hoặc không chứa nước, axit, bazơ hoặc trung tính

Kim loại theo sáng chế tốt hơn là kim loại mà có mặt trong dung dịch này ở dạng ion hoặc ở dạng phức chất phối trí kim loại-phối tử ở dạng ion. Kim loại tốt hơn là kim loại tạo ra phức chất, cụ thể là kim loại mà có thể tham gia vào trong liên

kết phối trí kim loại-phối tử. Tốt hơn nữa là, kim loại là kim loại chuyển tiếp hoặc kim loại đất hiếm, tốt hơn nữa là kim loại quý hoặc đất hiếm. Đặc biệt tốt hơn nếu kim loại là đồng, niken và crom.

Theo một phương án khác nữa về việc sử dụng theo sáng chế, dung dịch mà từ đó kim loại cần liên kết là dung dịch mà có nồng độ muối của ion kim loại kiềm ít nhất là 5 g/l.

Ngoài ra, dung dịch mà từ đó kim loại cần liên kết tốt hơn là dung dịch chứa nước, cụ thể là dung dịch nước axit, với pH là ≤ 5 , tốt hơn nữa là ≤ 4 và tốt hơn nữa là ≤ 3 .

Để liên kết với kim loại từ dung dịch, dung dịch chứa kim loại được cho tiếp xúc với chất hấp thụ theo sáng chế. Điều này có thể, ví dụ, thực hiện trong cột thường. Đồng thời, các chất hấp thụ theo sáng chế mà được phát triển để liên kết với các kim loại khác nhau cũng có thể có mặt ở dạng kết hợp với nhau. Điều này được thực hiện nhờ việc liên kết của phần hữu cơ khác nhau trên polyme chứa nhóm amino.

Tương tự, việc cho chất hấp thụ theo sáng chế tiếp xúc với dung dịch chứa kim loại cũng có thể được thực hiện trong chế độ xử lý theo lô, cụ thể là không cần đường dẫn của dung dịch qua thùng chứa chất hấp thụ, nhưng ở dạng huyền phù của chất hấp thụ trong dung dịch.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phương pháp phân tích

Việc xác định nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ bằng phương pháp đo giao thoa bằng axit 4-toluensulfonic (phân tích chuẩn độ):

Khả năng trao đổi ion động được xác định bằng cột pha tĩnh cần kiểm tra. Đối với việc này, đầu tiên tất cả các anion có thể trao đổi trong cột được trao đổi với trifloaxetat. Sau đó, cột được rửa bằng dung dịch chất phản ứng chứa nước của axit

toluen-4-sulfonic cho đến khi dung dịch này lại tạo ra với nồng độ giống với ở đầu của cột (giao thoa). Từ nồng độ của dung dịch axit toluen-4-sulfonic, tốc độ dòng của nó và diện tích giao thoa trong sắc ký đồ, lượng của axit toluen-4-sulfonic được liên kết bằng cột được xác định. Nhờ xác định được lượng của axit toluen-4-sulfonic, mà nhờ đó xác định được nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ.

Khả năng trao đổi ion động đối với axit toluen-4-sulfonic trong nước tương ứng với thể tích pha và được ghi nhận theo mmol trên lit (mM/L).

Ví dụ 1: Quy trình sản xuất chất hấp thụ theo sáng chế

200 g của chất mang polystyren/divinylbenzen được sulfonat hóa (kích thước lỗ trung bình 30 nm) được cân vào trong bình chứa. Chất này có thể tích lỗ xốp được xác định từ WAC là 1,48 mL/g. Trong quá trình phủ thứ nhất thể tích lỗ xốp tốt hơn là được làm đầy 95%. Dung dịch polyme để phủ được điều chế. 165,3 g của dung dịch polyvinylamin (lượng chất rắn là 12,1 % khối lượng) được pha loãng bằng 108 g nước. pH của dung dịch được điều chỉnh đến 9,5 bằng 7 ml axit clohydric đậm đặc. Dung dịch polyme được bổ sung vào chất mang và được trộn trong 3 giờ (3 h) trên thiết bị lắc treo. Sau đó, chất mang được phủ được làm khô trong 48 giờ ở 50°C trong buồng làm khô chân không ở 25 mBar (2,5 KPa). Chất mất 197,7 g nước nhờ quá trình làm khô. Chất được phủ hai lần. Đối với việc này, 165,0 g dung dịch polyvinylamin (lượng chất rắn là 12,1 % khối lượng) được điều chỉnh đến pH là 9,5 bằng 6,8 mL HCl đậm đặc và được pha loãng bằng 20 g nước. Dung dịch polyme được bổ sung vào chất mang và được trộn trong 3 giờ trên thiết bị lắc treo. Sau đó, chất mang được phủ được làm khô trong 48 giờ ở 50°C trong buồng làm khô chân không ở 25 mBar (2,5 KPa). Chất mất 181,2 g nước nhờ quá trình làm khô. Chất được phủ cho lần thứ ba. Đối với việc này, 165,2 g dung dịch polyvinylamin (lượng chất rắn là 12,1%) được điều chỉnh đến pH là 9,5 bằng 7,1 mL HCl đậm đặc và được pha loãng bằng 5 g nước. Dung dịch polyme được bổ sung vào chất mang và được trộn trong 3 giờ trên thiết bị lắc treo. Sau đó, pha được làm khô đến khối lượng không đổi trong buồng làm khô chân không ở 50°C và 25 mBar (2,5 KPa).

Chất được phủ trong 3 bước với tổng 0,20 g PVA trên mỗi mL thể tích lỗ xốp.

Chất được làm khô được phân tán trong 1,5 L isopropanol trong thiết bị phản ứng vỏ bọc hai lớp và được tạo liên kết ngang bằng 24,26 g etylen diglycol diglycidyl ete ở 55°C trong 6 giờ.

Chất được phủ được rửa bằng các dung môi sau đây: 600 mL isopropanol, 3600 mL HCl 0,1 M, 1800 mL nước, 1800 mL NaOH 1 M, 1800 mL nước và 1800 mL metanol.

Sau đó chất được làm khô. Tạo ra 275 g chất được làm khô.

Phân tích: Nồng độ của nhóm amino được xác định bằng cách chuẩn độ là 963 $\mu\text{mol/mL}$.

Ví dụ so sánh 1: Quy trình sản xuất chất hấp thụ thông thường

Chất hấp thụ thông thường là silica gel được biến đổi bằng 2-aminoethylsulfua etyl ((Si)-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-NH₂) với kích thước hạt > 45 μm (Manufacturer Phosphonics, Supplier Sigma-Aldrich, số catalogue: 743453-10G; 0,8-1,3 mmol/g lượng tải).

Quá trình biến đổi có thể được thực hiện bằng phản ứng giữa silica gel với 3-mercapto-propyl-trimetoxy-silan và phản ứng tiếp với etylimin.

Ví dụ 2: Việc sử dụng chất hấp thụ được tạo ra theo Ví dụ 1 và ví dụ so sánh 1 để liên kết với đồng từ dung dịch chứa nước.

Đối với việc xây dựng các đường đẳng nhiệt trong các Fig. 1 và 2, quá trình sau đây được sử dụng:

Mỗi 10 mẫu của khoảng 100 mg của chất hấp thụ được cân một cách chính xác và đối với mỗi trường hợp được ủ bằng các dung dịch nước Cu-II (ở dạng CuSO_4) với nồng độ khác nhau trong ít nhất là 1,5 giờ. Chất hấp thụ được lọc ra và nồng độ Cu-II trong dung dịch được xác định bằng trắc quang. Từ nồng độ còn lại của đồng, lượng của đồng liên kết được xác định và các đường đẳng nhiệt được tạo ra.

Từ việc so sánh các đường đẳng nhiệt trong các Fig. 1 và 2, có thể thấy rằng chất hấp thụ theo sáng chế có khả năng liên kết cao hơn một cách đáng kể so với chất hấp thụ thông thường. Từ các đường đẳng nhiệt có dạng gần giống hình chữ nhật đối với chất hấp thụ theo sáng chế, có thể thấy rằng chất này thể hiện khả năng liên kết rất mạnh mà không tạo ra trạng thái cân bằng. Chất này còn giúp tách hầu như hoàn toàn kim loại nặng từ dung dịch rất loãng.

Ví dụ 3: Việc sử dụng chất hấp thụ được tạo ra theo Ví dụ 1 để liên kết ba kim loại chuyển tiếp niken, đồng và crom từ dung dịch

Trong mỗi trường hợp 10 mẫu của lượng xác định của chất hấp thụ được cân một cách chính xác và đối với mỗi trường hợp được ủ bằng các dung dịch nước kim loại với nồng độ khác nhau trong ít nhất là 1,5 giờ. Chất hấp thụ được lọc ra và nồng độ kim loại trong dung dịch được xác định bằng trắc quang hoặc bằng phương pháp xác định nồng độ kim loại theo Hach-Lange (tốt hơn là bằng trắc quang). Từ nồng độ còn lại của kim loại, lượng của kim loại được liên kết được xác định và các đường đẳng nhiệt được tạo ra.

Từ Fig.3, có thể thấy rằng chất hấp thụ theo sáng chế liên kết với kim loại niken (khoảng 70 mg/g chất hấp thụ), đồng (khoảng 120 mg/g chất hấp thụ) và crom (khoảng 80 mg/g chất hấp thụ) với mức độ cao. Điều này cũng được quan sát đối với các dung dịch với kim loại paladi, chì và iridi.

Ví dụ 4: Việc sử dụng chất hấp thụ được tạo ra theo Ví dụ 1 để liên kết kim loại từ dung dịch với nồng độ muối cao

5 mẫu có khoảng 100 mg chất hấp thụ được cân một cách chính xác và mỗi mẫu được ủ trong ít nhất là 0,5 giờ bằng dung dịch của Cu (ở dạng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 50 mg/ml nước), mà lần lượt chứa NaCl 0 M, NaCl 0,01 M, NaCl 0,1 M, NaCl 0,5 M và NaCl 1 M. Sau đó, chất hấp thụ được lọc ra và nồng độ đồng trong phần nước lọc được xác định bằng trắc quang. Từ nồng độ còn lại của kim loại, lượng của đồng liên kết được xác định và các đường đẳng nhiệt được tạo ra.

Như có thể thấy từ Fig. 4, thậm chí ở nồng độ muối ăn lên đến 1 M, khả năng liên kết với đồng là >100 mg Cu/g chất hấp thụ. Điều này cho thấy có cơ chế liên kết không ion, mà do đó khác đáng kể so với chất trao đổi ion “thương mại thông thường”.

Không có bất kỳ sự cạnh tranh nào đối với vị trí liên kết của đồng với natri, mà không được tạo phức. Nhờ đó, duy trì khả năng liên kết đối với đồng.

Đặc tính này giúp việc sử dụng pha trong quá trình xử lý nước uống, bề mặt, hầm mỏ, và nước thải, nhà máy khử muối của nước biển, quá trình điện phân muối ăn, v.v., trong đó chứa nhiều kim loại kiềm và kiềm thổ và có mặt với lượng dư lớn hơn không cần phải can thiệp.

Ví dụ 5: Tốc độ liên kết của chất hấp thụ được tạo ra theo Ví dụ 1

Mỗi mẫu với khoảng 100 mg của pha được cân một cách chính xác và được ủ với dung dịch Cu (ở dạng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 50 mg/ml nước) trong khoảng thời gian như nêu trên đây. Sau đó, chất hấp thụ được lọc ra và nồng độ đồng trong phần nước lọc được xác định bằng trắc quang. Từ nồng độ còn lại của kim loại, lượng của đồng liên kết được xác định.

Fig.5 và Fig.6 thể hiện việc liên kết với đồng từ dung dịch theo thời gian. Sau khoảng 90 phút, tất cả các vị trí liên kết của chất hấp thụ bị chiếm giữ bằng đồng. Không có sự thay đổi nào về nồng độ đến được quan sát thậm chí sau 48 giờ.

Ví dụ 6: Tái sử dụng chất hấp thụ được tạo ra theo Ví dụ 1

1 g của chất hấp thụ từ Ví dụ 1 được cân và được xử lý như sau:

1. Rửa bằng NaOH 1 M (3 x 5 ml),
2. Nước (3x5 ml được rửa),
3. Bổ sung 50 ml Cu (ở dạng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 mg/ml),
4. Ủ trong 90 phút,
5. Lọc,
6. Xác định đồng nồng độ trong phần nước lọc (bằng trắc quang) và xác định lượng của đồng liên kết,
7. Lặp lại quá trình này.

Như có thể thấy từ Fig. 7, khả năng liên kết với đồng được duy trì không đổi sau 10 chu trình tái sinh và việc tái sử dụng chất hấp thụ sau 10 chu trình (ngoại trừ chu trình 5 và 6) thậm chí bằng việc xử lý với HCL 5 M và NaOH 1 M.

Ví dụ 7: So sánh chất hấp thụ được phủ nhiều lớp với chất hấp thụ được phủ một lớp

Quy trình sản xuất chất hấp thụ được phủ một lớp trên chất mang silica

100 g silica gel AGC D-50-120A (kích thước lỗ trung bình 12 nm) được cân vào trong bình chứa. Chất này có thể tích lỗ xốp được xác định từ WAC là 1,12 mL/g. Dung dịch polyme để phủ được điều chế. 79,6g của dung dịch polyvinylamin (lượng chất rắn là 11,3 % khối lượng) được pha loãng với 20 g nước. pH của dung dịch được điều chỉnh đến 9,5 bằng 3 ml axit clohydric đậm đặc. Dung dịch polyme được bổ sung vào chất mang và được trộn trong 6 giờ trên máy sàng. Sau đó, chất mang được phủ được làm khô trong 48 giờ ở 50°C trong buồng làm khô chân không ở 25 mBar (2,5 KPa).

Chất được phủ bằng 0,08 g PVA trên mỗi mL thể tích lỗ xốp.

Chất được làm khô được phân tán trong 0,5 L isopropanol trong thiết bị phản ứng có vỏ bọc hai lớp và được tạo liên kết ngang với 3,64 g etylen diglycol diglycidyl ete ở 55°C trong 6 giờ.

Chất được phủ được rửa bằng các dung môi sau đây: 400 mL isopropanol, 1200 mL HCl 0,1 M, 400 mL nước, 800 mL triethylamin trong nước 0,5 M, 600 mL nước và 600 mL metanol.

Sau đó, chất được làm khô. Tạo ra 108,0 g chất được làm khô .

Phân tích: Nồng độ của nhóm amino được xác định bằng cách chuẩn độ là 593 $\mu\text{mol/mL}$.

Quá trình sản xuất hấp thụ được phủ hai lớp trên chất mang silica

250 g silica gel AGC D-50-120A (kích thước lỗ trung bình 12 nm) được cân vào trong bình chứa. Chất này có thể tích lỗ xốp được xác định từ WAC là 1,12 mL/g. Dung dịch polyme để phủ được điều chế. 200g của dung dịch polyvinylamin (lượng chất rắn là 11,3 % khối lượng) được pha loãng với 60 g nước. pH của dung dịch được điều chỉnh đến 9,5 bằng 7,5 ml axit clohydric đậm đặc. Dung dịch polyme được bổ sung vào chất mang và được trộn kèm rung lắc trong 6 giờ trên máy sàng. Sau đó, chất mang được phủ được làm khô trong 48 giờ ở 50°C trong buồng làm khô chân không ở 25 mBar (2,5 KPa). Chất mất 230 g nước nhờ quá trình làm khô. Chất được phủ hai lần. Đối với việc này, 200 g dung dịch polyvinylamin (lượng chất rắn là 11,3 % khối lượng) được điều chỉnh đến pH là 9,5 bằng 6,8 mL HCl đậm đặc và được pha loãng bằng 23 g nước. Dung dịch polyme được bổ sung vào chất mang và tiếp tục được trộn kèm rung lắc trong 6 giờ trên máy sàng. Sau đó, chất mang được phủ được làm khô trong 48 giờ ở 50°C trong buồng làm khô chân không ở 25 mBar (2,5 KPa).

Chất được phủ bằng 0,16 g PVA trên mỗi mL thể tích lỗ xốp.

Chất được làm khô được phân tán trong 1,5 L isopropanol trong thiết bị phản ứng có vỏ bọc hai lớp và được tạo liên kết ngang bằng 18,2 g etylen diglycol diglycidyl ete ở 55°C trong 6 giờ.

Chất được phủ được rửa bằng các dung môi sau đây: 1000 mL isopropanol, 3000 mL HCl 0,1 M, 1000 mL nước, 2000 mL triethylamin trong nước 0,5 M, 1500 mL nước và 1500 mL metanol.

Sau đó chất được làm khô. Tạo ra 308 g chất được làm khô .

Phân tích: Nồng độ của nhóm amino được xác định bằng cách chuẩn độ là 1254 $\mu\text{mol/mL}$.

Quy trình sản xuất chất hấp thụ được phủ ba lớp trên chất mang silica

250 g silica gel AGC D-50-120A (kích thước lỗ trung bình 12 nm) được cân vào trong bình chứa. Chất này có thể tích lỗ xốp được xác định từ WAC là 1,12 mL/g. Dung dịch polyme để phủ được điều chế. 199 g của dung dịch polyvinylamin (lượng chất rắn là 11,3 % khối lượng) được pha loãng bằng 60 g nước. pH của dung dịch được điều chỉnh đến 9,5 bằng 7,6 ml axit clohydric đậm đặc. Dung dịch polyme được bổ sung vào chất mang và được trộn kèm rung lắc trong 6 giờ trên máy sàng. Sau đó, chất mang được phủ được làm khô trong 48 giờ ở 50°C trong buồng làm khô chân không ở 25 mBar (2,5 KPa). Chất mất 231 g nước nhờ quá trình làm khô. Chất được phủ hai lần. Đối với việc này, 200 g dung dịch polyvinylamin (lượng chất rắn là 11,3 % khối lượng) được điều chỉnh đến pH là 9,5 bằng 7,0 mL HCl đậm đặc và được pha loãng bằng 24 g nước. Dung dịch polyme được bổ sung vào chất mang và tiếp tục được trộn kèm rung lắc trong 6 giờ trên máy sàng. Sau đó, chất mang được phủ được làm khô trong 48 giờ ở 50°C trong buồng làm khô chân không ở 25 mBar (2,5 KPa). Chất mất 210 g nước nhờ quá trình làm khô. Chất được phủ ba lần. Đối với việc này, 199 g dung dịch polyvinylamin (lượng chất rắn là 11,3 % khối lượng) được điều chỉnh đến pH là 9,5 bằng 7,0 mL HCl đậm đặc và được pha loãng với 4 g nước. Dung dịch polyme được bổ sung vào chất mang và tiếp tục được trộn kèm rung lắc trong 6 giờ trên máy

sàng. Sau đó, chất mang được phủ được làm khô trong 48 giờ ở 50°C trong buồng làm khô chân không ở 25 mBar (2,5 KPa).

Chất được phủ bằng 0,24 g PVA trên mỗi mL thể tích lỗ xốp.

Chất được làm khô được phân tán trong 1,5 L isopropanol trong thiết bị phản ứng có vỏ bọc hai lớp và được tạo liên kết ngang với 27,3 g etylen diglycol diglycidyl ete ở 55°C trong 6 giờ.

Chất được phủ được rửa bằng các dung môi sau đây: 1000 mL isopropanol, 3000 mL HCl 0,1 M, 1000 mL nước, 2000 mL triethylamin trong nước 0,5 M, 1500 mL nước và 1500 mL metanol.

Sau đó chất được làm khô. Tạo ra 330 g chất được làm khô .

Phân tích: Nồng độ của nhóm amino được xác định bằng cách chuẩn độ là 1818 $\mu\text{mol/mL}$.

Fig. 8 thể hiện rõ ràng rằng khả năng liên kết với chất hấp thụ được phủ hai và ba lớp tăng đáng kể so với chất hấp thụ được phủ một lớp.

Ví dụ so sánh 2: Quy trình sản xuất chất hấp thụ theo Ví dụ 2 của DE 10 2011 107 197 A1

Đối với chất nền cho chất hấp phụ, Amberchrom CG1000S từ Rohm & Haas dạng được sử dụng. Chất này được sulfonat hóa như sau: đối với việc này, 165 mL H_2SO_4 đậm đặc được đặt trong thiết bị phản ứng có thể kiểm soát nhiệt độ với dung tích là 250 mL. 30,0 g của chất mang được bổ sung vào axit sulfuric và cân khối lượng chai, sau đó được rửa ba lần trong mỗi trường hợp, bằng 20 mL axit sulfuric đậm đặc. Sau khi bổ sung chất mang, huyền phù được khuấy và duy trì ở 80°C. Sau 3 giờ phản ứng, huyền phù được xả ra khỏi thiết bị phản ứng và được phân bố vào trong hai ống tiêm dung tích 150 mL. Axit sulfuric được loại bỏ bằng cách hút và sau đó pha được rửa lần lượt bằng 200 mL axit sulfuric được pha loãng (62%), 125 mL nước, 175 mL metanol, 125 mL nước và cuối cùng là 175 mL metanol. Pha

được làm khô bằng cách hút và sau đó được làm khô ở 50°C dưới chân không. Khả năng hấp thụ nước hoặc thể tích lỗ xốp của polystyren được sulfonat hóa tạo thành được xác định bằng cách cân khối lượng polystyren được sulfonat hóa, được làm khô, xử lý với thể tích tương đương của nước và sau đó ly tâm loại bỏ lượng dư nước. Nước có mặt trong các lỗ được duy trì tại chỗ trong suốt quá trình này.

Đối với quá trình phủ polystyren, dung dịch polyvinylamin trong nước được điều chế, mà chứa polyvinylamin với khối lượng mol trung bình là 35, 000 g/mol. pH là được điều chỉnh đến 9,5. Ở thời điểm này, lượng của polyvinylamin là 15% của polystyren được phủ, và thể tích của dung dịch là 95% thể tích lỗ xốp được xác định của polystyren. Dung dịch polyvinylamin cùng với polystyren được đặt trong chai PE được làm kín và được lắc ở tần số cao trong 6 giờ trên thiết bị sàng rung lắc. Trong suốt quá trình này, cần chú ý đến việc trộn phù hợp. Sau quá trình này, dung dịch polyvinylamin được xử lý trong các lỗ của polystyren. Polystyren sau đó được làm khô đến khối lượng không đổi ở 50°C trong buồng làm khô chân không.

Đối với việc tạo liên kết ngang của polyvinylamin, polystyren được phủ được hấp thụ trong thể tích gấp ba lần của isopropanol và được xử lý với 5% dietylen glycol diglycidyl ete, dựa trên số lượng nhóm amino của polyvinylamin. Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong sáu trong thiết bị phản ứng ở 55°C. Sau đó, nó được chuyển lên bộ lọc hút bằng thủy tinh và được rửa bằng 2 bed thể tích isopropanol, 3 bed thể tích 0,5 M TFA dung dịch, 2 đơn vị thể tích cơ sở nước, 4 đơn vị thể tích cơ sở dung dịch natri hydroxit 1 M và cuối cùng là 8 đơn vị thể tích cơ sở nước.

Phân tích: Nồng độ của nhóm amino được xác định bằng cách chuẩn độ là 265 $\mu\text{mol/mL}$.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất hấp thụ dùng để liên kết với kim loại từ dung dịch có độ pH ≤ 5 ,

trong đó chất hấp thụ chứa chất mang xốp được phủ bằng polyme chứa nhóm amino, trong đó nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ được xác định bằng cách chuẩn độ ít nhất bằng 600 $\mu\text{mol/mL}$, dựa trên tổng thể tích của chất hấp thụ,

trong đó chất mang xốp chứa polyme hữu cơ, hoặc vật liệu compozit của polyme hữu cơ và chất vô cơ, và

trong đó polyme chứa nhóm amino là polyalkylamin, và

trong đó polyme chứa nhóm amino là polyme được tạo liên kết ngang và không được liên kết cộng hóa trị với chất mang xốp.

2. Chất hấp thụ theo điểm 1, trong đó tỷ lệ của khối lượng của polyme chứa nhóm amino so với tổng thể tích lỗ của chất mang xốp lớn hơn hoặc bằng 0,1 g/mL.

3. Chất hấp thụ theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thể tích lỗ xốp của chất mang xốp nằm trong khoảng từ 30 đến 90 % thể tích, dựa trên tổng thể tích của chất mang xốp.

4. Chất hấp thụ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó chất mang xốp có kích thước lỗ trung bình nằm trong khoảng từ 6 nm đến 400 nm.

5. Quy trình sản xuất chất hấp thụ dùng để liên kết với kim loại từ dung dịch theo điểm 1 có độ pH ≤ 5 , quy trình này bao gồm các bước sau đây:

a) tạo ra chất mang xốp chứa polyme hữu cơ, hoặc vật liệu compozit của polyme hữu cơ và chất vô cơ;

b) phủ polyme chứa nhóm amino lên chất mang xốp bằng phương pháp làm đầy lỗ;

c) loại bỏ dung môi được sử dụng trong phương pháp làm đầy lỗ;

d) lặp lại các bước (b) và (c); và

e) tạo liên kết ngang của polyme chứa nhóm amino.

6. Quy trình theo điểm 5, trong đó bước (b) và (c) được thực hiện lặp lại trước bước (e) luôn đủ cho việc xác định nồng độ của nhóm amino của chất hấp thụ sau bước (e) bằng cách chuẩn độ ít nhất bằng 600 $\mu\text{mol/mL}$, dựa trên tổng thể tích của chất hấp thụ.

7. Quy trình theo điểm 5 hoặc 6, trong đó tỷ lệ của khối lượng của polyme chứa nhóm amino so với tổng thể tích lỗ của chất mang xốp sau bước (d) lớn hơn hoặc bằng 0,1 g/mL.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, trong đó bước (c) được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40 đến 80°C và/hoặc áp suất nằm trong khoảng từ 0,01 bar đến 1 bar (1 KPa đến 100 KPa).

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 8, trong đó nồng độ của polyme chứa nhóm amino trong dung môi được sử dụng cho phương pháp làm đầy lỗ trong bước (b) nằm trong khoảng từ 5 g/L đến 200 g/L.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 9, trong đó ở bước (f) phân hữu cơ có bản chất bazơ Lewis được liên kết trên polyme chứa nhóm amino.

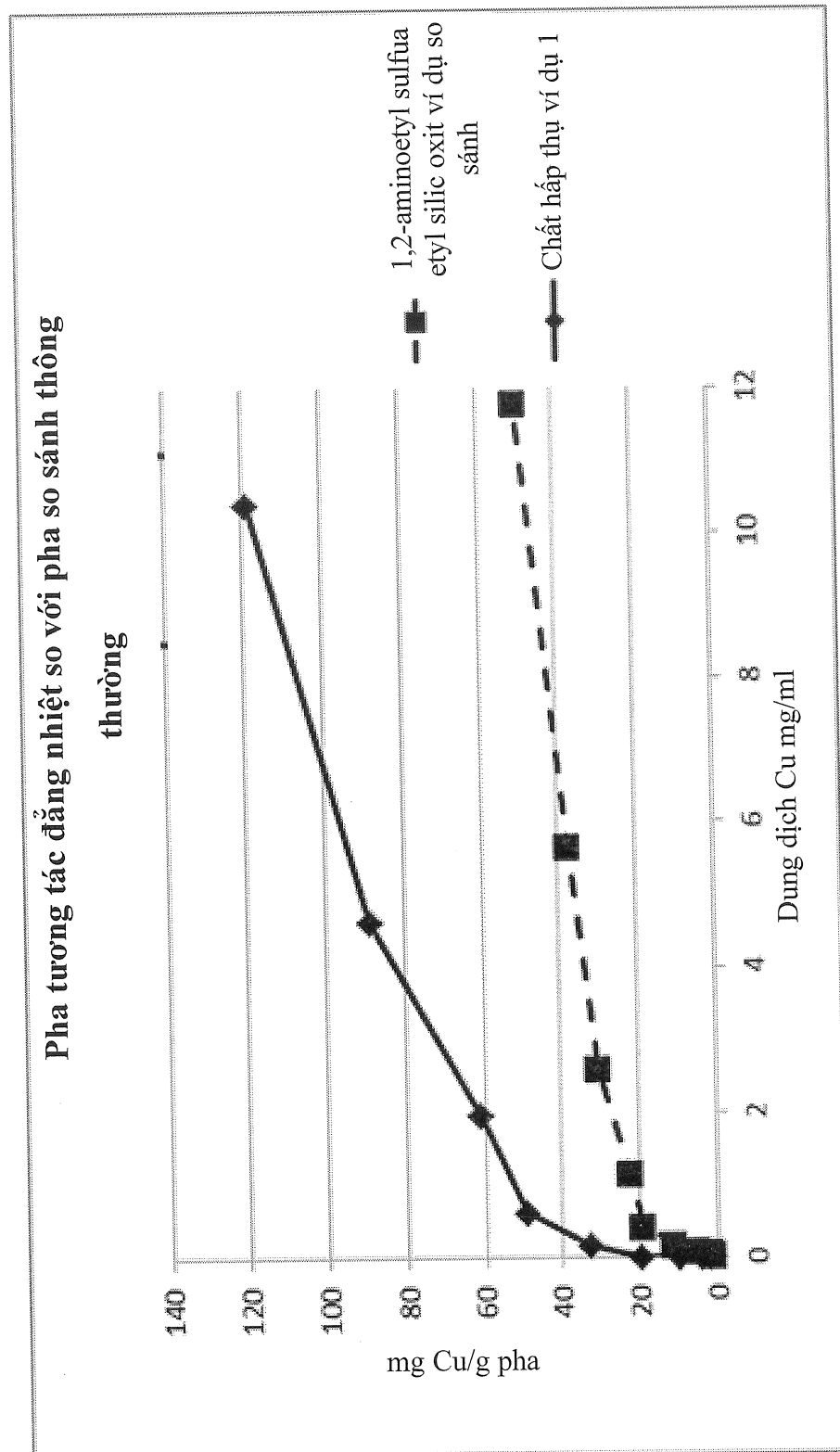


FIG. 1

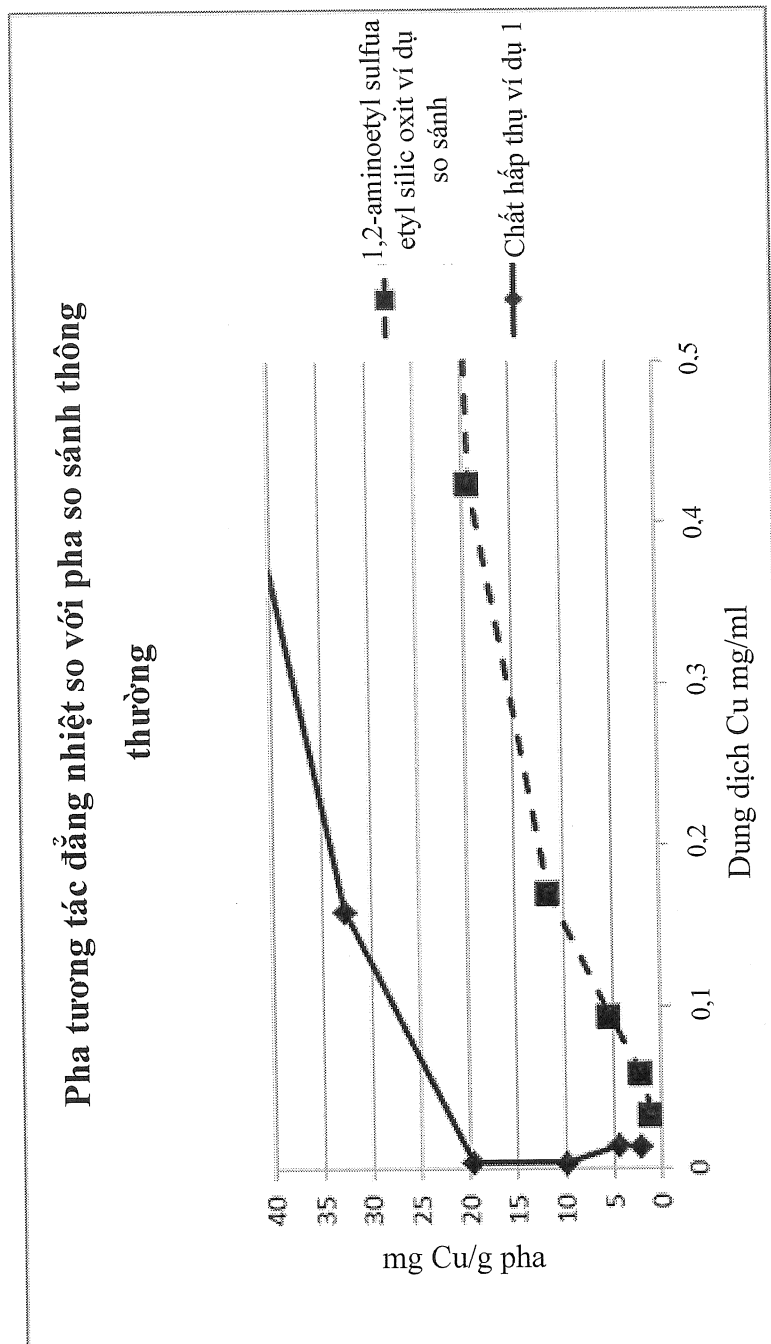


FIG. 2

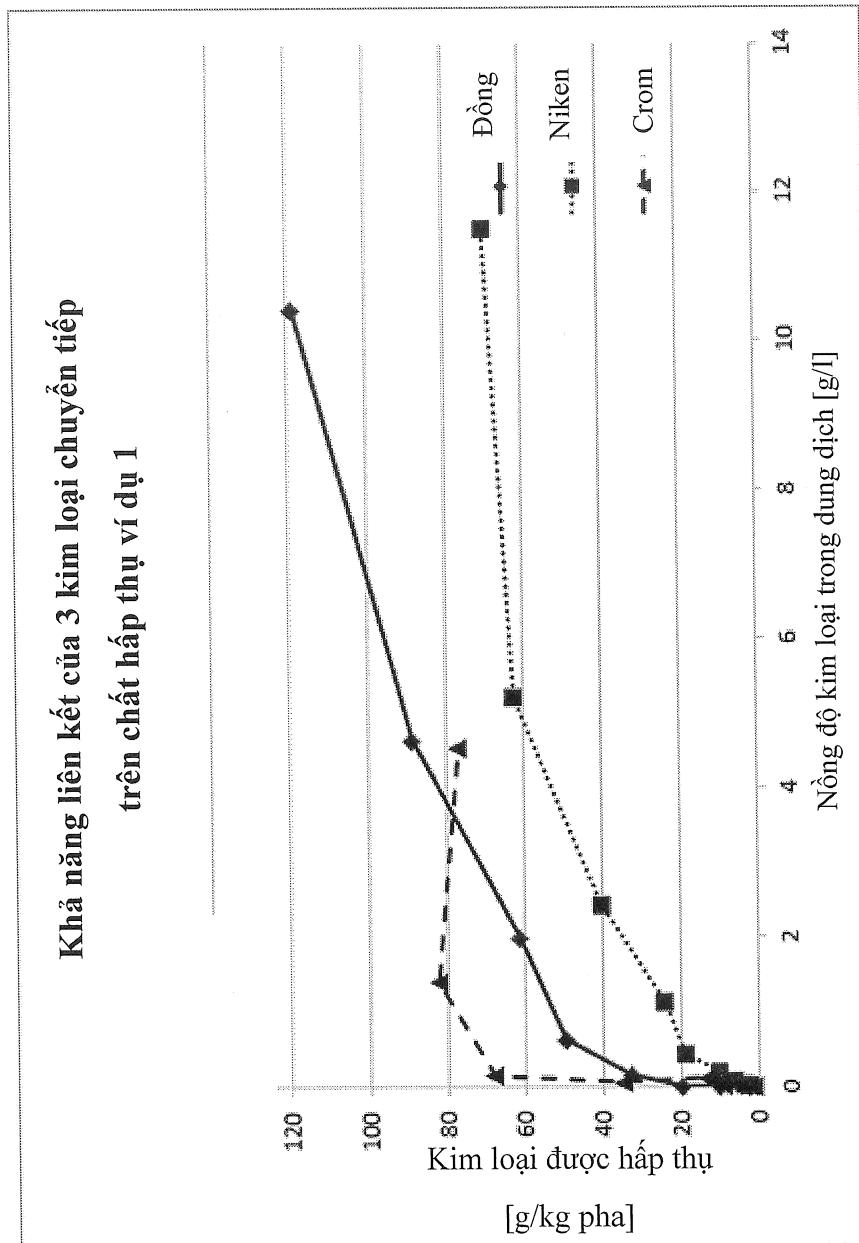


FIG. 3

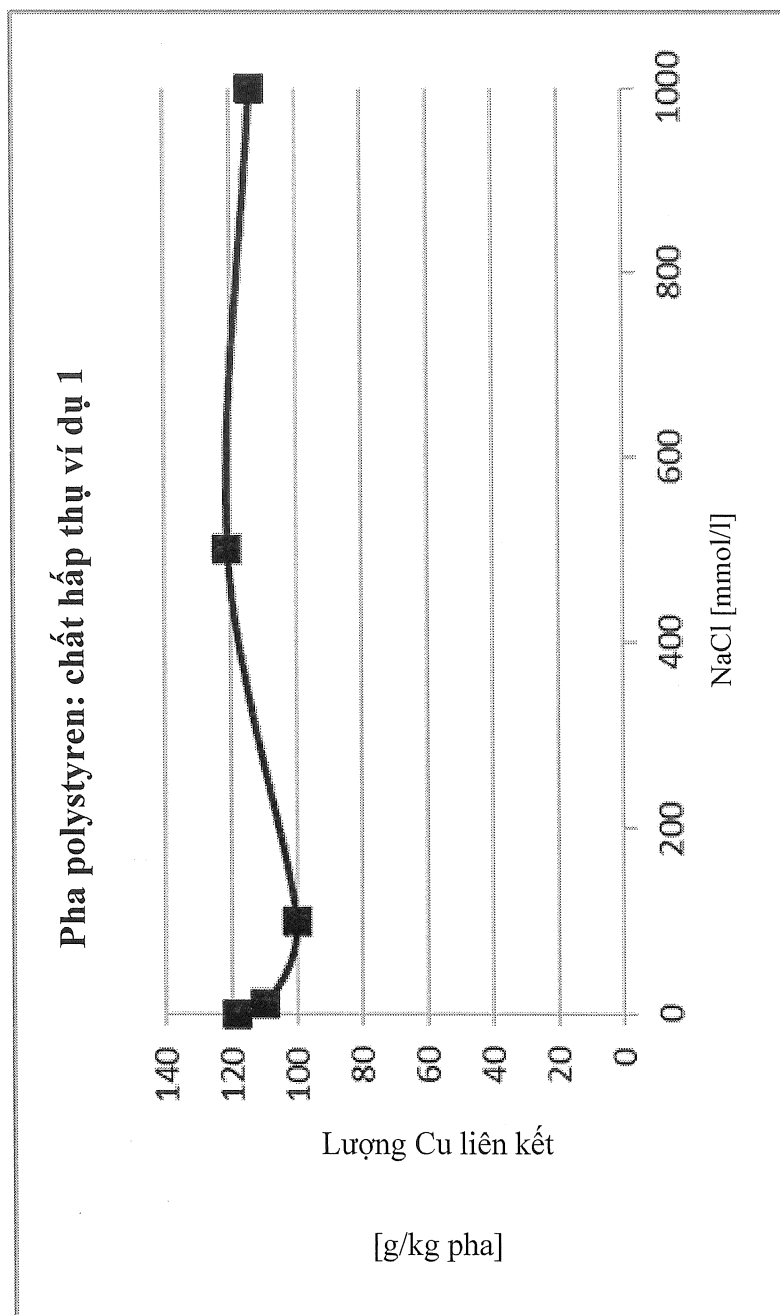
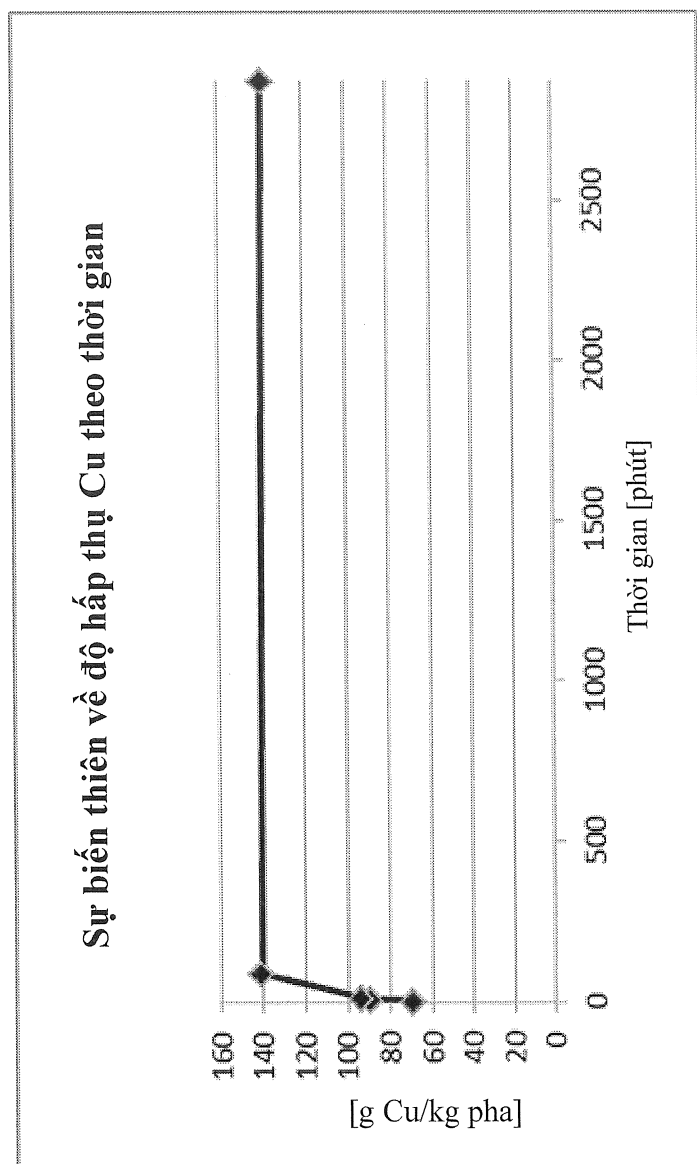


FIG. 4

**FIG. 5**

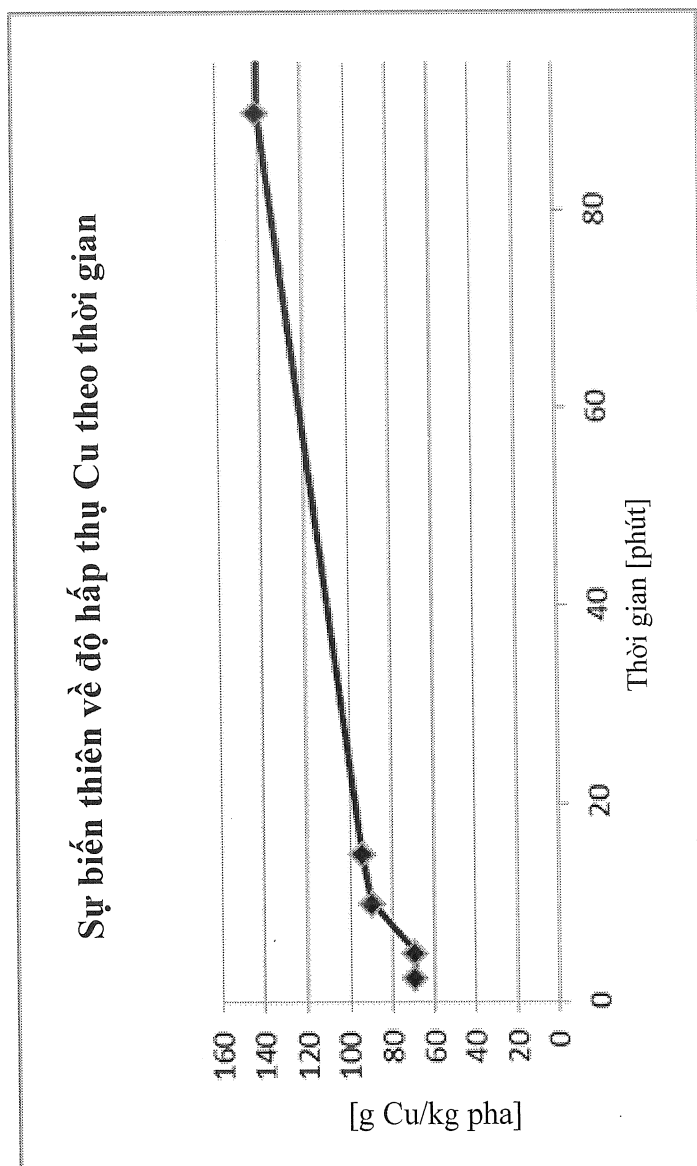
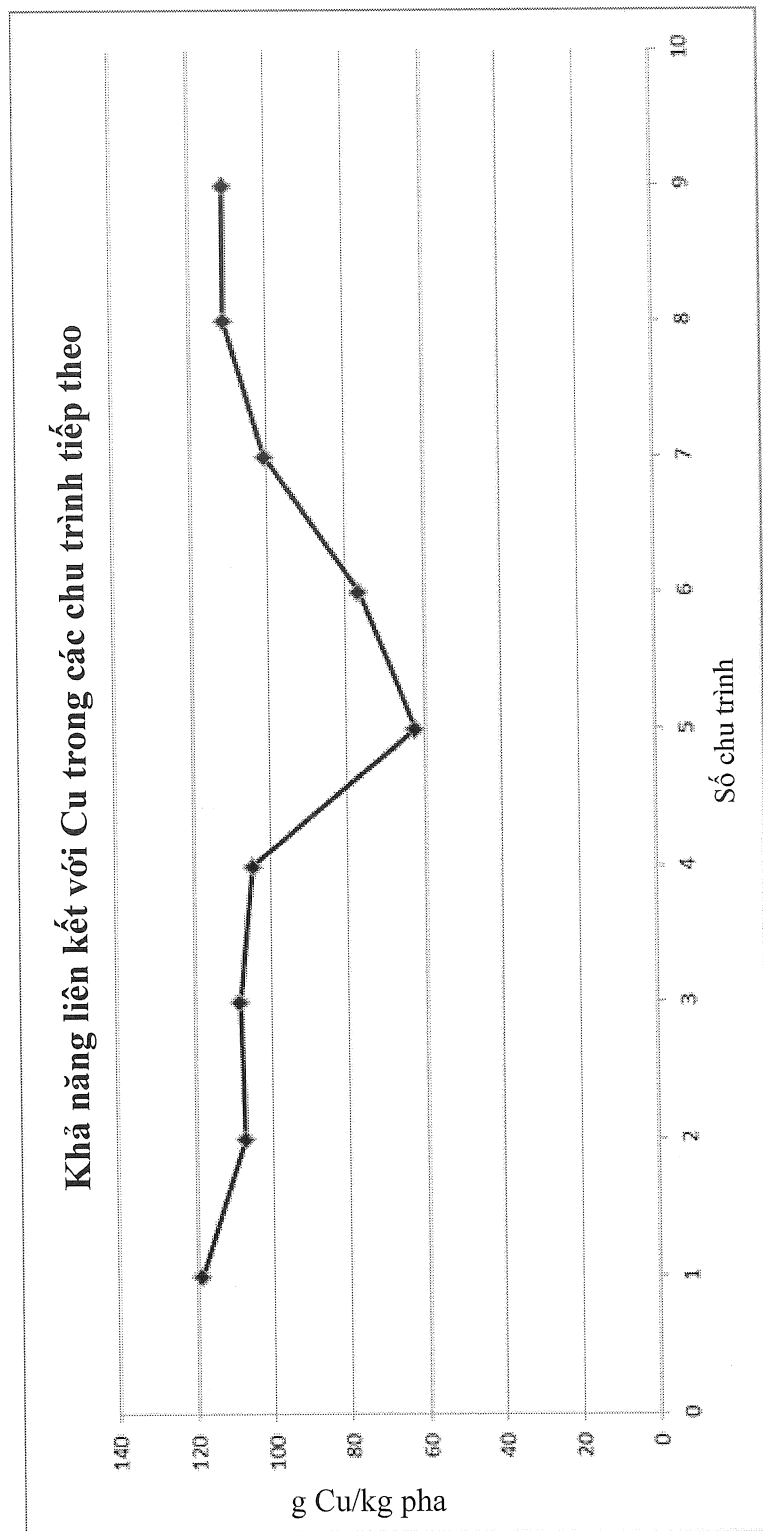


FIG. 6

**FIG. 7**

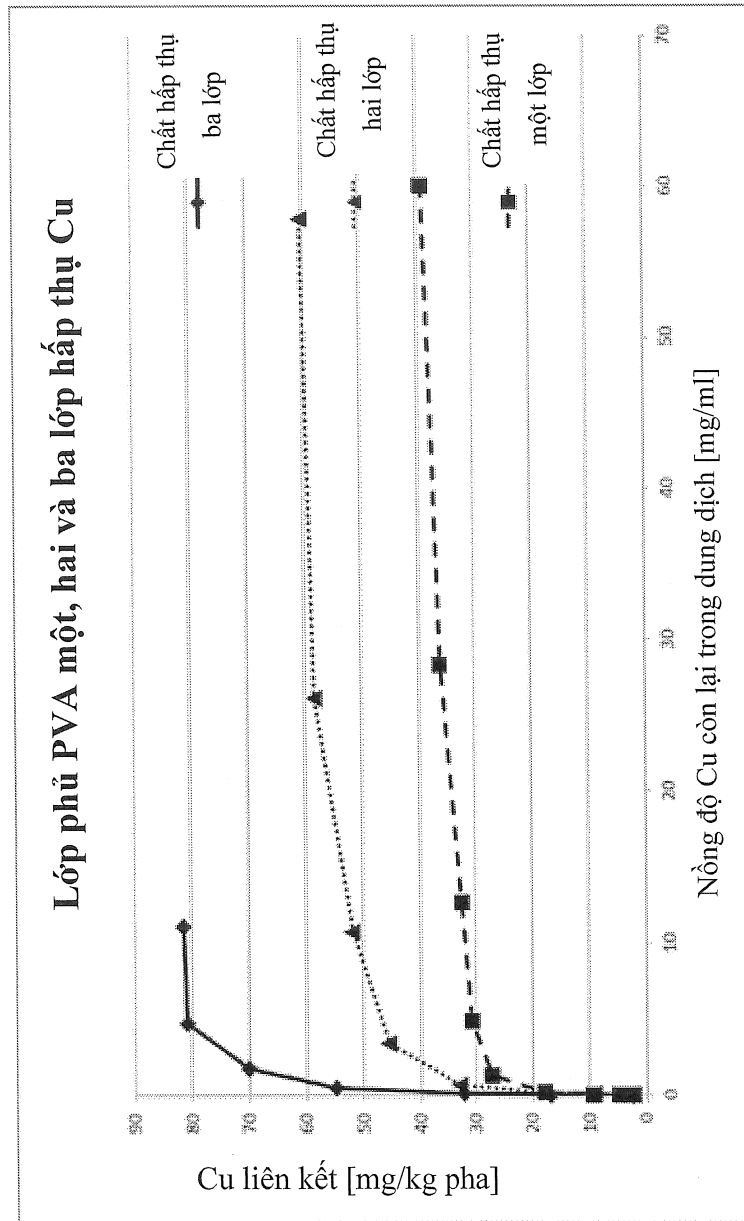


FIG. 8