



(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)



1-0030718

(51)⁷ B01D 53/14

(13) B

(21) 1-2016-02455

(22) 03/12/2014

(86) PCT/CN2014/092859 03/12/2014

(87) WO 2015/085880 18/06/2015

(30) 201310682799.2 12/12/2013 CN

(45) 25/01/2022 406

(43) 26/09/2016 342A

(73) 1. BEIJING BOYUAN HENGSHENG HIGH-TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)
Room 2209, Tri-tower B Building No. 66 Zhongguancun East Road, Haidian District
Beijing 100190 (CN)

2. YONGFENG BOYUAN INDUSTRY CO. LTD., JIANGXI PROVINCE (CN)

The South Section of Yongfeng Industrial Park, Yongfeng Ji'an, Jiangxi 331500 (CN)

3. PEKING UNIVERSITY (CN)

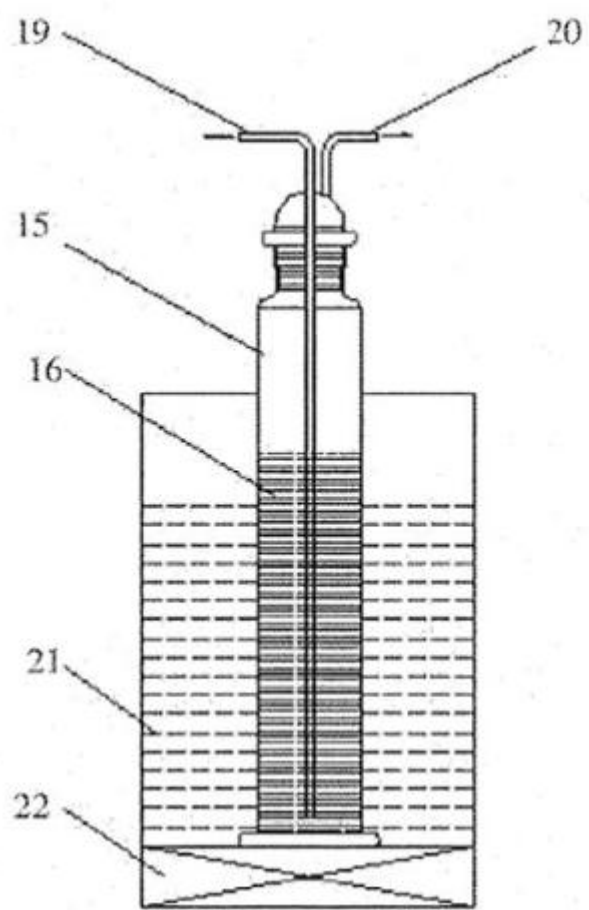
No. 5 Yiheyuan Road, Haidian District Beijing 100871 (CN)

(72) WEI, Xionghui (CN); ZOU, Meihua (CN); LI, Lifang (CN); CHEN, Li (CN); HU,
Chun (CN); LI, Xiangbin (CN); SUN, Yong (CN); LIU, Jiaxu (CN); WANG, Jun
(CN).

(74) Công ty cổ phần Tư vấn S&B (S&B CONSULTANT., CORP.)

(54) PHƯƠNG PHÁP LOẠI BỎ SO_x RA KHỎI KHÍ BẰNG CÁCH SỬ DỤNG DUNG
DỊCH HỖN HỢP ETYLEN GLYCOL

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp loại bỏ SO_x bằng cách sử dụng dung dịch hỗn hợp etylen glycol. Dung dịch hỗn hợp etylen glycol được tạo thành bằng cách trộn etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol với một axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và/hoặc một muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử, và dung dịch hỗn hợp etylen glycol vừa tạo thành được phản ứng với khí chứa SO_x để hấp thụ SO_x trong khí, trong đó x=2 và/hoặc 3. Dung dịch hỗn hợp etylen glycol chứa SO_x đã hấp thụ được tái sinh bằng cách sử dụng một hoặc nhiều các phương pháp gia nhiệt, phương pháp hút chân không, phương pháp tách khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng, và phương pháp bức xạ, sản phẩm là lưu huỳnh dioxit và lưu huỳnh trioxit được giải phóng và dung dịch hỗn hợp etylen glycol đã tái sinh sẽ được tái sử dụng. Phương pháp này có thể áp dụng vào khử lưu huỳnh trong khí thải, khí đốt, khí lò than cốc, khí thải tổng hợp tại nhà máy nhuộm, khí xử lý nước thải trong nhà máy sợi hóa học và khí nguyên liệu thô công nghiệp khác hoặc các loại khí thải chứa SO_x.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp làm sạch khói, khí thải và/hoặc khí nguyên liệu thô công nghiệp, đặc biệt là phương pháp loại bỏ SO_x ($x=2$ và/hoặc 3) từ khói, khí thải khác và/hoặc khí nguyên liệu thô công nghiệp SO_x .

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sự tiêu thụ và thải khói, khí nguyên liệu thô công nghiệp và các loại khí thải khác chứa lưu huỳnh đang ngày càng gia tăng do sự phát triển nhanh chóng của công nghiệp. Việc xả khí thải chứa lưu huỳnh gây nên việc ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, như sự hình thành mưa axit, ăn mòn axit xây dựng, các bệnh đường hô hấp và các bệnh về da,... mà có hại trực tiếp đến sức khỏe con người. Qua nhiều năm, nghiên cứu khoa học và công nghệ ở các nước khác nhau đã nghiên cứu sâu về quá trình khử lưu huỳnh của khói, khí nguyên liệu thô công nghiệp và các khí thải khác chứa lưu huỳnh và lưu trữ rất nhiều dữ liệu nghiên cứu. Việc khử lưu huỳnh trong khói, khí nguyên liệu thô công nghiệp và các khí thải khác chứa lưu huỳnh ngày càng nhận được nhiều sự quan tâm và nâng cao nhận thức về môi trường. Tuy nhiên, tính đến thời điểm hiện tại, vẫn không có tiến bộ đáng kể nào trong kỹ thuật khử lưu huỳnh trong khói, khí nguyên liệu thô công nghiệp và các khí thải khác chứa lưu huỳnh. Việc khử lưu huỳnh trong khói, khí nguyên liệu thô công nghiệp và các khí thải khác chứa lưu huỳnh vẫn là một thách thức.

Các quá trình khử lưu huỳnh trong khói, khí nguyên liệu thô công nghiệp và các loại khí thải khác chứa lưu huỳnh chủ yếu bao gồm hai loại khử lưu huỳnh ướt và khử lưu huỳnh khô. Khử lưu huỳnh ướt bao gồm phương pháp lọc ẩm, phương pháp sử dụng đá vôi và nước vôi, phương pháp sử dụng kim loại kiềm, phương pháp kiềm hóa, phương pháp amoniac và phương pháp khử gốc amin,... Khử lưu huỳnh khô bao gồm phương pháp oxit sắt, phương pháp oxit kẽm, phương pháp oxit mangan, phương pháp oxit coban, phương pháp oxit crom, phương pháp oxit molypden và phương pháp kích hoạt cacbon,... Phương pháp lọc ẩm, phương pháp sử dụng đá vôi và nước vôi đã được sử dụng chủ yếu tại Trung Quốc. Phương pháp sử dụng đá vôi và nước vôi, phương pháp sử dụng kim loại kiềm, phương pháp kiềm hóa, phương pháp amoniac và phương pháp

pháp khử gốc amin được sử dụng rộng rãi ở các nước phát triển. Phương pháp lọc ẩm có những bất lợi như cần phải tiêu thụ một lượng nước lớn, nước đã sử dụng không thể tái chế, dẫn đến việc ô nhiễm thứ cấp do thải nước có chứa lưu huỳnh và ảnh hưởng xấu từ việc khử lưu huỳnh. Phương pháp sử dụng đá vôi và nước vôi tốt hơn việc sử dụng phương pháp lọc ẩm. Tuy nhiên, phương pháp sử dụng đá vôi và nước vôi có những bất lợi là tạo ra những chất thải rắn như canxi sulfat, canxi sulfite và canxi cacbonat, tiêu thụ một lượng lớn đá vôi và canxi oxit, thiết bị lớn, đầu tư nhiều và thiết bị có thể bị tắc do kết tủa được tạo ra trong quá trình hấp thụ. Thêm vào đó, canxi hydroxit phản ứng trước với cacbon dioxide trong suốt quá trình hấp thụ do đá vôi và canxi hydroxit ít tan trong nước và sau đó là phản ứng với lưu huỳnh oxit, hiệu quả khử lưu huỳnh của phương pháp dùng nước vôi không được như mong muốn. Thêm vào đó, phương pháp dùng nước vôi có những bất lợi như xả nhiều nước thải và ô nhiễm thứ cấp nghiêm trọng. Phương pháp sử dụng kim loại kiềm, phương pháp kiềm hóa, phương pháp amoniac và phương pháp khử gốc amin được sử dụng chủ yếu để khử lưu huỳnh trong khí thải với lượng lưu huỳnh dioxide tương đối cao (các khí tạo ra từ việc làm nóng chảy như thép nóng chảy và đồng nóng chảy, khi đó lượng lưu huỳnh dioxide có thể lên tới 8% hoặc nhiều hơn) và lưu huỳnh dioxide đã loại bỏ lại được tái sinh. Những phương pháp này không phù hợp để khử lưu huỳnh trong khí thải thông thường do yêu cầu kỹ thuật tương đối cao, năng lượng tiêu thụ tương đối cao và yêu cầu cao đối với nguyên liệu của thiết bị. Trong khi đó, các thiết bị bị ăn mòn một cách vô cùng nghiêm trọng trong toàn bộ quá trình khử lưu huỳnh trong khói, khí nguyên liệu thô công nghiệp và các loại khí thải khác chứa lưu huỳnh.

Cho đến nay, nhiều loại khí hiếm khi được xử lý khử lưu huỳnh trước khi thải vào môi trường. Các loại khí vẫn có lượng lưu huỳnh tương đối cao mặc dù đã được xử lý khử lưu huỳnh. Các phương pháp khử lưu huỳnh hiện có như phương pháp HiPure, phương pháp Benfield, phương pháp G-V, phương pháp A.D.A, phương pháp lọc ẩm, phương pháp sử dụng đá vôi và nước vôi, phương pháp sử dụng kim loại kiềm, phương pháp kiềm hóa, phương pháp amoniac, phương pháp khử gốc amin, phương pháp trích xuất tannin và phương pháp sulfolan, cũng như phương pháp khử lưu huỳnh khô như phương pháp oxit sắt, phương pháp oxit kẽm, phương pháp oxit mangan, phương pháp oxit coban, phương pháp oxit crom, phương pháp molypden và phương pháp kích hoạt cacbon được sử dụng chủ yếu như phương pháp khử lưu huỳnh để loại

bỏ hydro sulfua từ các khí nguyên liệu thô công nghiệp, nhưng không thường được sử dụng để loại bỏ hydro sulfua ra khỏi khí tổng hợp. Các lý do chính để phương pháp khử lưu huỳnh này có hiệu quả thấp là do chi phí vận hành cao, đầu tư lớn cho trang thiết bị, thiết bị bị ăn mòn nghiêm trọng, hiệu quả khử lưu huỳnh không được như mong muốn, tốc độ loại bỏ lưu huỳnh hữu cơ thấp^[1-3]. Phương pháp khử lưu huỳnh bằng metanol nhiệt độ thấp^[4] là phương pháp tự nhiên hấp thụ vật lý hydro sulfua, cacbonyl sulfua, cacbon disulfit và cacbon dioxit và thường được sử dụng cho việc khử cacbon và khử lưu huỳnh của khí nguyên vật liệu trong kinh doanh hóa chất quy mô lớn hiện đại. Tuy nhiên, do metanol có nhiệt độ sôi thấp, không ổn định và có áp suất hơi bão hòa cao, nó thường phải phản ứng trong áp suất cao và nhiệt độ thấp (dưới -10°C) và dẫn đến năng lượng tiêu thụ cao, metanol hao hụt nghiêm trọng, quá trình tổng hợp tạp, vận hành kéo dài và toàn bộ chi phí vận hành cao. Phương pháp metanol nhiệt độ thường^[5] là phương pháp hấp thụ hydro sulfua, cacbonyl sulfua, cacbon disulfit và cacbon dioxit trong khí ga bằng cách trộn 60% metanol và 40% dietanolamin và sau đó giải phóng hydro sulfua, cacbonyl sulfua, cacbon disulfit và cacbon dioxit bằng nhiệt độ và giảm áp suất. Tuy nhiên, do metanol có nhiệt độ sôi thấp, không ổn định và có áp suất hơi bão hòa cao, khí được thoát ra chứa một lượng lớn metanol, dẫn đến dung dịch sản phẩm biến đổi và mất lượng lớn metanol. Thêm vào đó, sự ổn định của dung dịch thấp vì những lý do sau dietanolamin dễ bị oxy hóa phân hủy sau khi tiếp xúc với ánh sáng ban ngày và không khí. Vì vậy, dung dịch tái sinh có được sau khi hỗn hợp hydro sulfua, cacbonyl sulfua, cacbon disulfit và cacbon dioxit được tái sinh và giải phóng bằng nhiệt độ và giảm áp suất, sau đó sử dụng phương pháp Claus để chuyển đổi khí thoát ra chứa lưu huỳnh thành lưu huỳnh. Việc này dẫn đến tiêu thụ năng lượng nhiều, mất một lượng lớn metanol và dietanolamin, quá trình tổng hợp tạp, vận hành kéo dài và tổng chi phí vận hành cao. Các phương pháp được mô tả ở trên chủ yếu được sử dụng để loại bỏ lưu huỳnh hữu cơ như hydro sulfua, cacbonyl sulfua và cacbon disulfit trong khí, nhưng không được dùng để loại bỏ SO_2 và/hoặc SO_3 trong khí.

Sự cân bằng của dung dịch chất lỏng glyxerol (glyxerin) hấp thụ lưu huỳnh dioxit đã được thực hiện^[6] và nó cho thấy rằng dung dịch chất lỏng có khả năng hấp thụ lưu huỳnh dioxit kém, do đó không thể sử dụng trực tiếp như là tác nhân cho việc khử lưu huỳnh bằng hấp thụ lưu huỳnh dioxit trong khí thải; glyxerol (glyxerin) được thêm vào

một dung dịch chứa Cl^- hoặc một dung dịch có chứa natri hydroxit như là một chất ổn định phân tích lượng lưu huỳnh dioxit trong khí^[7-10], nhưng nó không được sử dụng như là một chất khử lưu huỳnh để loại bỏ lưu huỳnh dioxit trong khí thải và sau khi dung dịch chứa glyxerol đã hấp thụ lưu huỳnh dioxit, nó có thể được tái sinh để giải phóng lưu huỳnh dioxit, do đó, dung dịch không thể được sử dụng như là một dung môi khử lưu huỳnh trong khí thải; Một dung dịch urotropin chứa glyxerol (glyxerin) cũng được đưa ra để hấp thụ SO_2 trong khí thải^[11]. Tuy nhiên, thực tế thực nghiệm cho thấy urotropin có xu hướng bị oxy hóa phân hủy bởi oxy trong khí thải sau khi tác dụng với nó, dẫn đến các dụng cụ thí nghiệm hóa học không bền. Thêm vào đó, urotropin là sản phẩm hóa học và được phẩm đắt và không có sẵn. Do đó, phương pháp này không thể được áp dụng rộng rãi do chi phí vận hành đắt và phản ứng khử lưu huỳnh không ổn định.

Dung dịch đệm của axit axetic và amoniac chứa Fe^{2+} và Fe^{3+} ^[12-14] đã được sử dụng để khử lưu huỳnh của khí than ướt, có hiệu quả khử lưu huỳnh tương đối cao và sự ăn mòn tương đối thấp. Tuy nhiên, dung dịch không ổn định do hiệu ứng ion và muối. Trong phương pháp dùng xúc tác là ion sắt trong dung dịch kiềm khử cacbon, khử lưu huỳnh và khử xyanua ra khỏi khí, dung dịch có chứa các ion sắt được sử dụng để hấp thụ lưu huỳnh trong khí. Phương pháp này có khả năng loại bỏ nhiều loại chất chứa lưu huỳnh và có hiệu quả khử lưu huỳnh tốt hơn phương pháp khử lưu huỳnh ướt trong khí trước đây cho những khí có lượng lưu huỳnh thấp. Tuy nhiên, ion sắt không bền trong dung dịch kiềm và tạo ra một lượng lớn kết tủa của sắt (II) hydroxit và sắt (III) hydroxit. Đồng thời, một lượng lớn kết tủa sắt sulfat hoặc sắt sulfit sẽ được tạo ra khi dung dịch kiềm chứa các ion sắt tác dụng với khí ga chứa sulfit. Do đó, lượng ion sắt trong dung dịch sẽ giảm một cách nhanh chóng và hiệu quả khử lưu huỳnh sẽ giảm đáng kể. Thêm vào đó, hiện tượng tắc nghẽn tháp khử lưu huỳnh sẽ xảy ra. Do đó, phương pháp này không phù hợp để khử lưu huỳnh trong khí có hàm lượng lưu huỳnh cao^[15]. Để cải thiện tình trạng này, chủ đơn nỗ lực thực hiện phương pháp khử lưu huỳnh bằng "dung dịch kiềm chứa ion sắt" chứa các vi sinh vật mà trong áp suất thường hoặc áp suất cao và đem lại hiệu quả cao^[16]. Thêm vào đó, nó hấp thụ hydro sulfua bằng etylen glycol, hoặc etylen glycol este, hoặc dung dịch dietylen glycol monometyl etc. Sau đó, khí lưu huỳnh dioxit được thổi vào dung dịch hữu cơ để hấp thụ hydro sulfua và hydro sulfua được tác dụng với lưu huỳnh dioxit để tạo ra lưu

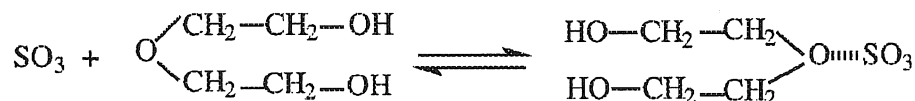
huỳnh để cho phép các dung dịch hữu cơ tái sinh và tái sử dụng^[17-19]. Mặc dù phương pháp tái sinh dung dịch etylen glycol chứa hydro sulfua bằng lưu huỳnh dioxit rất đơn giản, lưu huỳnh dioxit có hạn và không có sẵn. Thêm vào đó, nó đòi hỏi thiết bị đặc biệt và biện pháp an toàn trong quá trình vận chuyển. Do đó, phương pháp này có hạn chế là chi phí vận hành cao và biện pháp an toàn nghiêm ngặt. Phương pháp hấp thụ hydro sulfua, lưu huỳnh hữu cơ và nước trong khí tự nhiên hoặc các loại khí khác bằng dung dịch etylen glycol, hoặc trộn dung dịch etylen glycol và alkanolamin, hoặc trộn dung dịch etylen glycol, alkanolamin và natri cacbonat, hoặc dung dịch dietanol dimetyl ete hoặc dung dịch diethanol dimetyl ete, hoặc trộn hỗn hợp dung dịch dietylamin, dietylen glycol, trietylen glycol và trietylen glycol metyl ete, hoặc trộn dung dịch amin và axetaldehyt, hoặc trộn hỗn hợp dung dịch dietylen glycol monometyl ete và sắt (III) nitrilotriaxetat^[20-28]. Tuy nhiên, những quá trình được mô tả bên trên hiện nay chỉ được sử dụng để khử lưu huỳnh trong khí nguyên liệu thô công nghiệp với số lượng lớn để loại bỏ hydro sulfua, cacbonyl sulfua và cacbon sulfit, nhưng không được sử dụng để khử lưu huỳnh trong khí thải và các loại khí khác để loại bỏ SO_x (bao gồm lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit).

Sáng chế trước đó của chủ đơn “Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí bằng polyetylen glycol (Bằng sáng chế số ZL200910009058.1)” và “Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí thải bằng etylen glycol (Bằng sáng chế số ZL200710110446.X)” có hiệu quả khử lưu huỳnh tốt trong quá trình thử nghiệm sản xuất công nghiệp. Tuy nhiên, trong quá trình tái sinh bằng nhiệt độ, nhiệt độ sôi của etylen glycol chỉ là 197°C, theo đó sẽ mất một lượng etylen glycol và trong khi đó, một lượng nhỏ dung dịch etylen glycol và polyetylen glycol sẽ bị hư hỏng, làm tăng chi phí vận hành và ảnh hưởng đến hiệu quả khử lưu huỳnh. Bằng các nghiên cứu, điều này cho thấy rằng lưu huỳnh dioxit hoặc lưu huỳnh trioxit chủ yếu tác dụng với các nhóm hydroxyl trong phân tử etylen glycol hoặc polyetylen glycol và đồng thời làm yếu sự liên kết ete trong polyetylen glycol khi tương tác với etylen glycol hoặc polyetylen glycol. Cơ chế tương tác như sau:

Lấy etylen glycol và dietylen glycol làm ví dụ, phản ứng hóa học như sau:



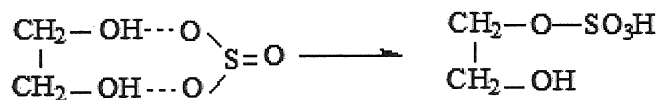
Các liên kết yếu sau đây sẽ xảy ra bên cạnh những phản ứng chính trên:



Các phản ứng phụ sau đây sẽ xảy ra trong quá trình tái sinh bằng cách gia nhiệt:



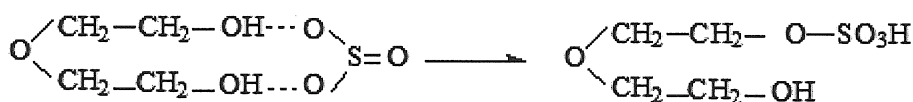
este etylen glycol sulfinat



este etylen glycol sulfonat



este dietylen glycol sulfinat



este dietylen glycol sulfonat

Từ những kết quả nghiên cứu của chủ đơn, có thể thấy được các phản ứng phụ nêu trên có thể là phản ứng không đảo ngược. Nói cách khác, không có cách nào để đảo ngược các phản ứng phụ. Từ đó dẫn đến este sulfinat và este sulfonat không thể được tái sinh để giải phóng lưu huỳnh dioxide hoặc lưu huỳnh trioxide. Khả năng hấp thụ lưu huỳnh của dung dịch sẽ giảm khi lượng este sulfinat và este sulfonat trong dung dịch tăng. Dung dịch giảm, hệ bị phá hủy và sẽ không hoạt động.

Tài liệu tham chiếu:

[1] Benson, H.E. Parrish, R.W. (1974) HiPure Process Removes CO₂/H₂S. Hydrocarbon Processing, April. 81-82.

[2] Jenett, E. (1962), Giammarco-Vetrocoke Process. The Oil and Gas Journal. April 30, 72-79.

[3] F.C. Riesenfeld, A.L. Kohl, translated by Yusheng Shen, <Gas Purification>, Beijing, China Architecture & Building Press, 1982.

[4] Wenbin Dai, Hongqing Tang, <Computer and Applied Chemistry>, 1994, 11 (1), P44-51.

[5] Bin Ma, <Coal Chemical Industry>, 1994, Vol. 68, P35-38.

[6] Zhiqiang He, Jinrong Liu, Lijun Li, Dawei Lan, and Jianbin Zhang, Absorption Properties and Spectroscopic Studies of Dilute Sulfur Dioxide in Aqueous Glycerol Solutions, Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 13882-13890.

[7] B. L. Wedzicha & P. P. Webb, Vapour pressure of SO₂ above solutions of sulphur (IV) oxospecies: the effects of chloride ion and glycerol, *Food Chem.*, 1996, 55 (4), 337-341.

[8] Zheng Hui, Junxi Zhang, Xianwu Ji, Qunjie Xu, Fu Zhang, Daquan Zhang,

Glycerine-water Solution Humidity-controlling Method and its Effects on SO₂ Atmospheric Corrosion of Hot Galvanized Steel, Corrosion and Protection, 2013, 34 (2), 114-116.

[9] Li Gao, Simultaneous Collection and Determination of Sulfur Dioxide, Hydrogen Fluoride and Nitrogen Oxides by Sodium Hydroxide-Glycerol Solution, Yunnan Metallurgy, 2012, 41 (6), 56-59.

[10] Yang Li, Yueqiang Liu, Study on colorimetric method of the thin alkali glycerol solution absorbs sulfur dioxide, Chemical Engineer, 2003, 95 (3), 32-33.

[11] Zh. Prikl. Khim. (S.-Peterburg), 1993, 66 (10), 2383-2385 (Russian).

[12] Xionghui Wei, Qianhuan Dai, Zhongming Chen, Kesheng Shao, Chending Zhang, Principle of Desulfurization by Buffer Aqueous Solution of Alkaline Iron Salt, Journal of Chemical Engineering, 1998, 49 (1), 48-58.

[13] Xionghui Wei, (1994) Novel method of Desulfurization and Deoxygenation for Semi-water Gas, Chinese patent publication CN1087110.

[14] Xionghui Wei, (1996) Decarbonization and Desulfurization Method by Pressurized Iron-alkaline Solution, Chinese patent publication CN1133817.

[15] Xionghui Wei, Meihua Zou, Fenghui Wei, (1999) Decarbonization, Desulfurization and Decyanation Method for Gas by Iron-alkaline Solution via Catalysis, Chinese patent No. ZL99100596.1.

[16] Xionghui Wei, (2002) Desulfurization Method for Gas by Biochemical Iron-alkaline Solution via Catalysis, Chinese patent No. ZL02130605.2.

[17] Galeeva R. G., Kamalov Kh. S., Aminov M. Kh., Gafiatullin R. R., Mitina A. P., Bakhshijan D. Ts., Safin G. R., Levanov V. V., Installation for Complete purification of Petroleum and Natural Gases, RU2070423C1.

[18] Biedermann, Jean-Michel, Process for Eliminating Hydrogen Sulphide Contained in Gas Mixture, PCT/FR83/00174.

[19] Biedermann, Jean-Michel, etc., Process for Eliminating Hydrogen Sulphide Contained in Gas Mixture, FR2532190-A1.

[20] Muraoka Hiromitsu, Dehydration Method by Ethylene Glycol, JP62-95118A.

[21] German Patent, Dehydration Method by Ethylene Glycol, DT2333708A1.

[22] The Former Soviet Union Patent, SU1611411A1.

[23] Komuro Takeyong, JP6-228573A.

[24] The Former Soviet Union Patent, SU655410A.

[25] WYSCHOFISKY Michael, HOBERG Dirk, Method for the Separation of Gaseous Components from Technical Gases by Means of Ethylene Glycol Dimethyl Ethers at Low Temperatures, WO03011432A1(PCT/EP02/07915).

[26] The Former Soviet Union Patent, SU927282B.

[27] DILLON Edward Thomas, Composition and Method for Sweetening Hydrocarbons, WO9007467A1(PCT/US89/05742).

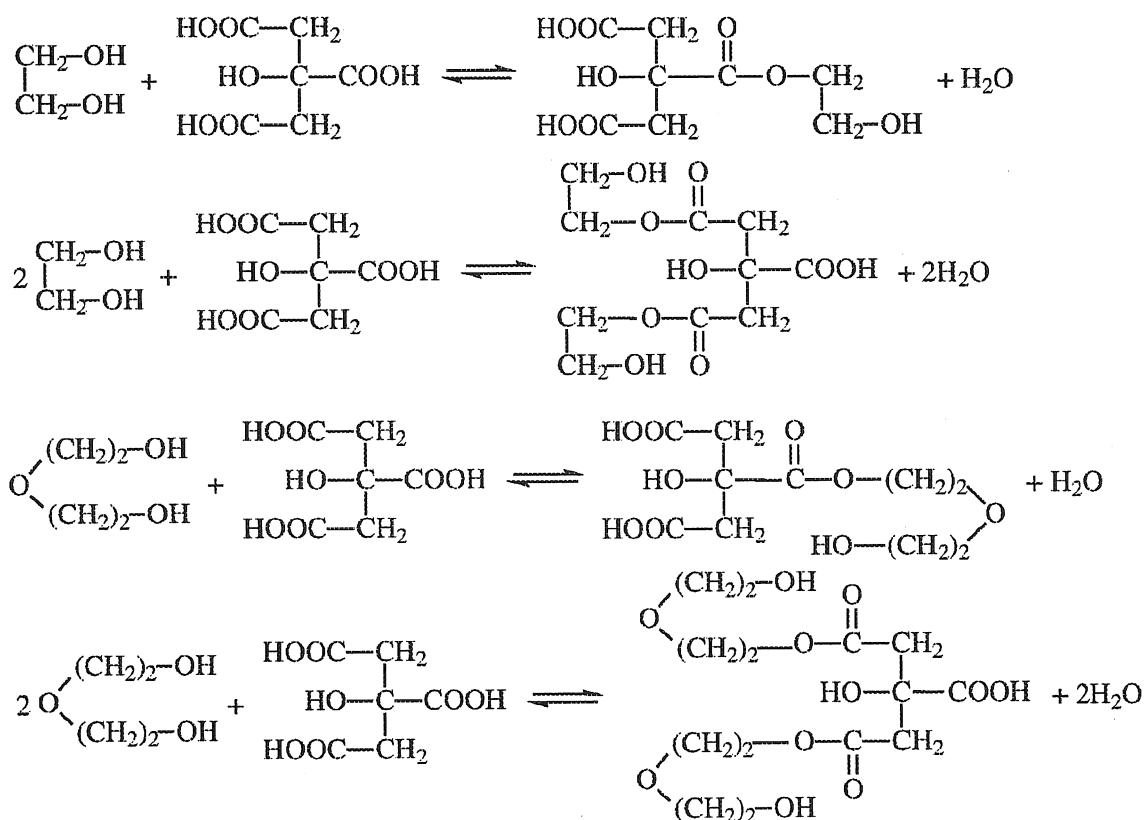
[28] Zaida Diaz, Process for the Removal of H_2S and CO_2 from Gaseous Streams, US4368178.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để giải quyết những thiếu sót được mô tả bên trên trong những sáng chế trước đây của “Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí bằng polyetylen glycol (Sáng chế số ZL200910009058.1)” và “Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí thải bằng etylen glycol (Sáng chế số ZL200710110446.X)”, nâng cao nhiệt độ sôi của dung dịch, giảm sự mất mát của dung môi trong khi tăng khả năng khử lưu huỳnh của dung dịch và tránh hoặc giảm một cách đáng kể sự tái sinh este sulfinat và este sulfonat, sáng chế sử dụng một dung dịch tổng hợp chứa etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol cùng với một axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử để hấp thụ SO_x ra khỏi khí, trong đó axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử gồm có axit hữu cơ đơn

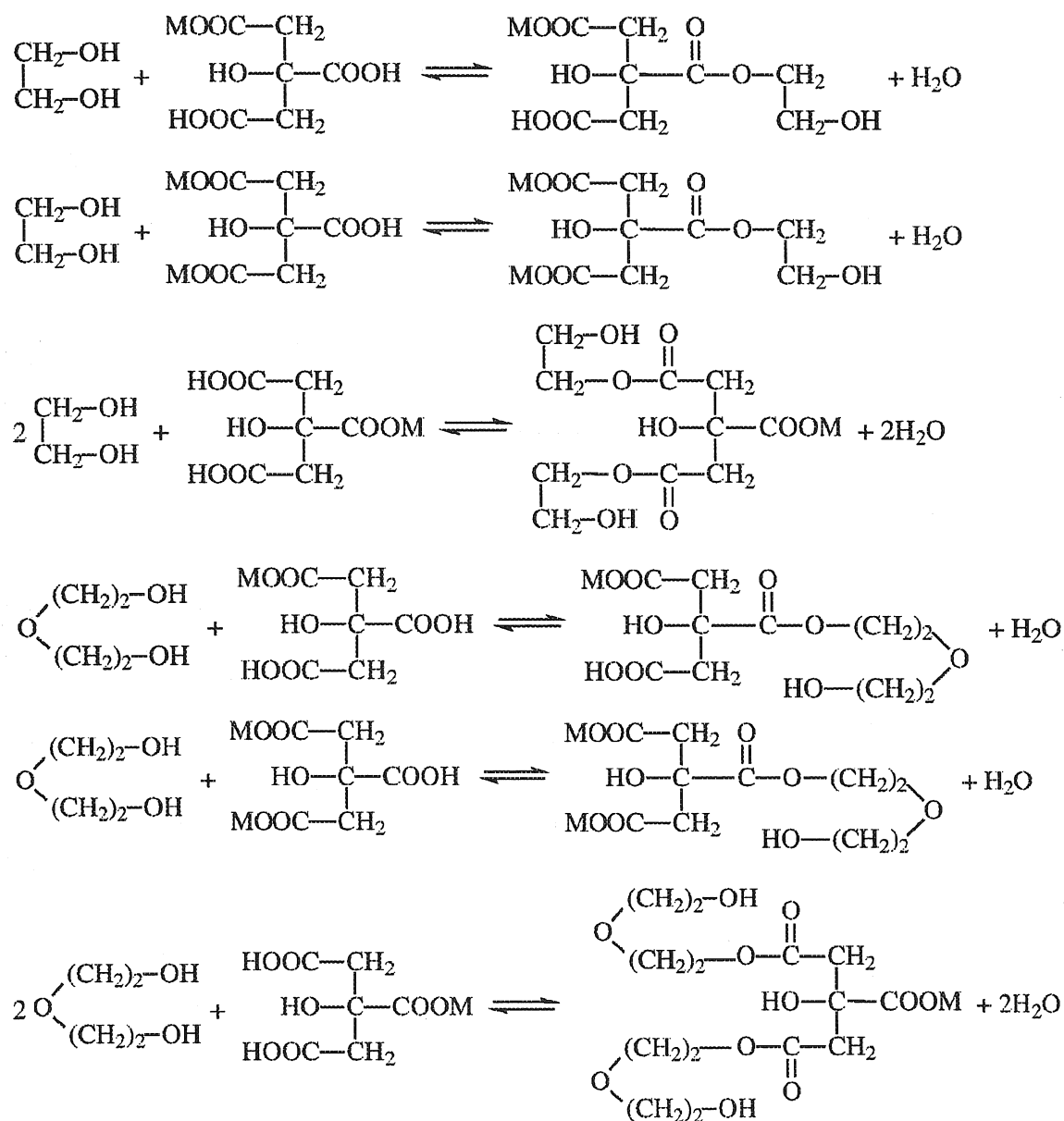
chức, muối của axit hữu cơ đơn chức, một axit đa chức và một muối của axit hữu cơ đa chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử. Trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol chứa etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol cùng với axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử, etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol sẽ tạo thành chất liên kết ổn định với axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử thông qua liên kết hydro và cũng tạo thành các este ổn định, do đó dung dịch hỗn hợp etylen glycol được tăng cường ổn định đáng kể, dung dịch hỗn hợp etylen glycol được cải thiện đáng kể trong việc chống bị axit và bazơ làm hỏng và nhiệt độ sôi của dung dịch hỗn hợp etylen glycol cũng tăng lên rất nhiều.

Sau đây etylen glycol và dietylen glycol cùng với axit xitric và muối của nó sẽ được đưa ra làm ví dụ minh họa cho cơ chế este hóa của dung dịch hỗn hợp etylen glycol trong sáng chế, tuy nhiên dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế không bị giới hạn chỉ chứa etylen glycol và/hoặc dietylen cùng với axit xitric và muối của nó, nó là một dung dịch hỗn hợp etylen glycol gồm có etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol cùng một axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử.



Trong công thức dưới đây, M đại diện cho ion kim loại, như ion natri, ion kali, ion

magiê, ion canxi và/hoặc ion của một kim loại chuyển tiếp.



Trong phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế, đầu tiên, một dung dịch hỗn hợp etylen glycol được dùng để hấp thụ SO_x ($x=2$ và/hoặc 3) trong không khí và sau đó dung dịch hỗn hợp etylen glycol đã hấp thụ SO_x được tái sinh bằng một hoặc nhiều phương pháp gia nhiệt, phương pháp hút chân không, phương pháp tách khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng và phương pháp bức xạ và dung dịch hỗn hợp etylen glycol đã được tái sinh sẽ được tái sử dụng.

Trong phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế, không có yêu cầu đặc biệt nào đối với đối với hàm lượng SO_x trong không khí chứa lưu huỳnh trước khi khử lưu huỳnh. Tuy nhiên, để đạt được hiệu suất khử lưu huỳnh tốt

hơn, hàm lượng tổng cộng của SO_x trong khí chứa lưu huỳnh nên ít hơn 99.9% (phần trăm khối lượng).

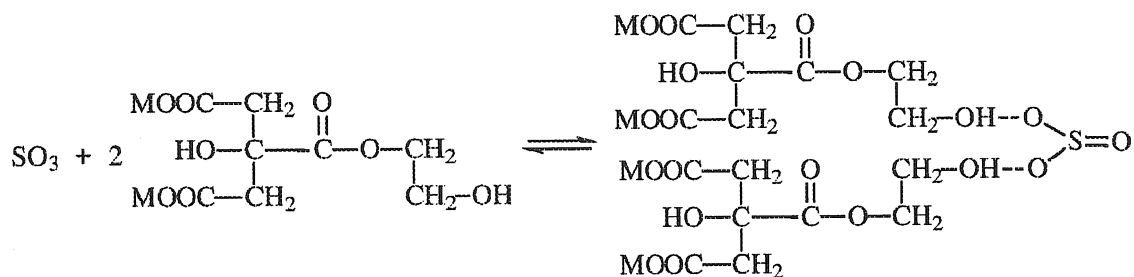
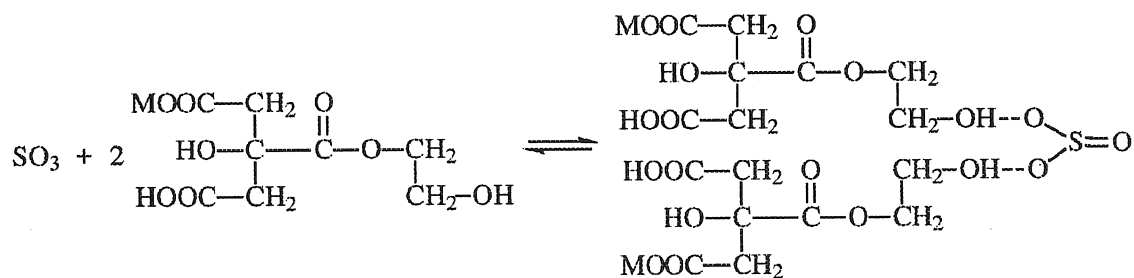
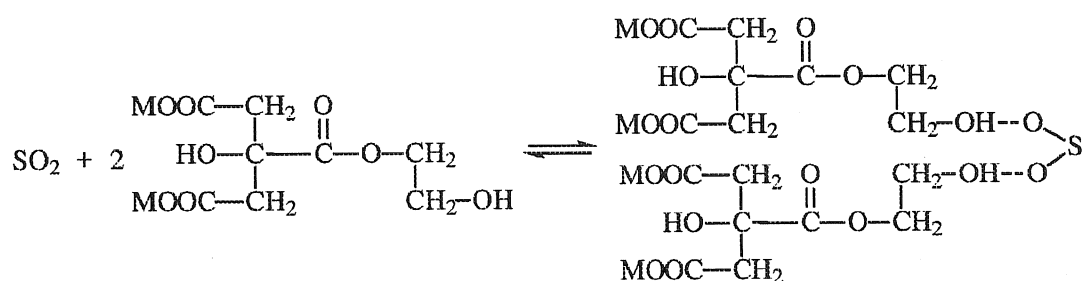
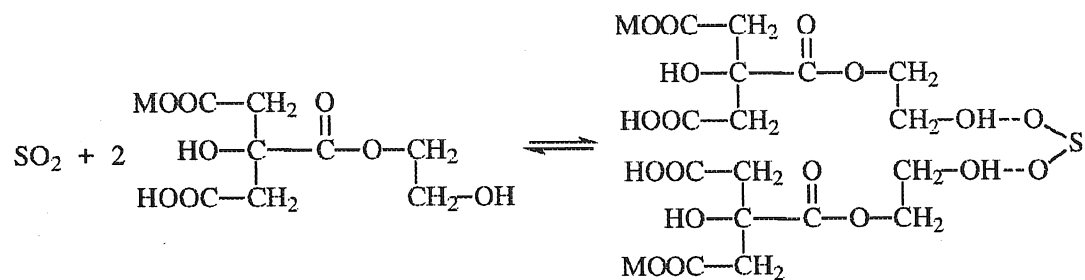
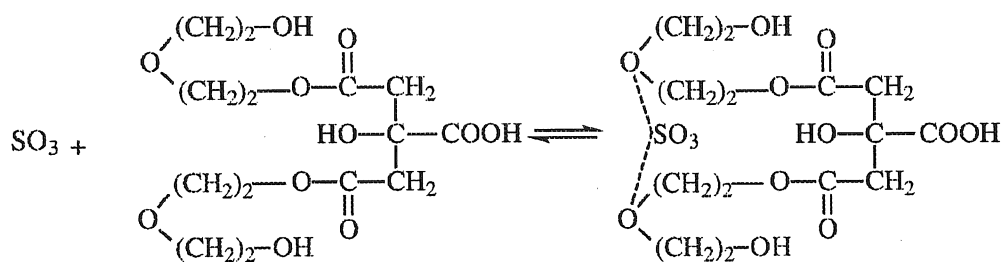
Trong phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế, không có hạn chế nghiêm ngặt trong điều kiện xử lý. Tuy nhiên, việc hấp thụ được thực hiện tốt nhất trong áp suất bình thường hoặc cao và nhiệt độ trong khoảng từ -20 đến 80°C . Tiếp đó, dung dịch khử gốc amin đã hấp thụ SO_x sẽ được tái sinh bằng phương pháp gia nhiệt, phương pháp hút chân không, phương pháp tách khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng và phương pháp bức xạ. Tốt hơn, nhiệt độ của phản ứng trong khoảng $0-300^\circ\text{C}$.

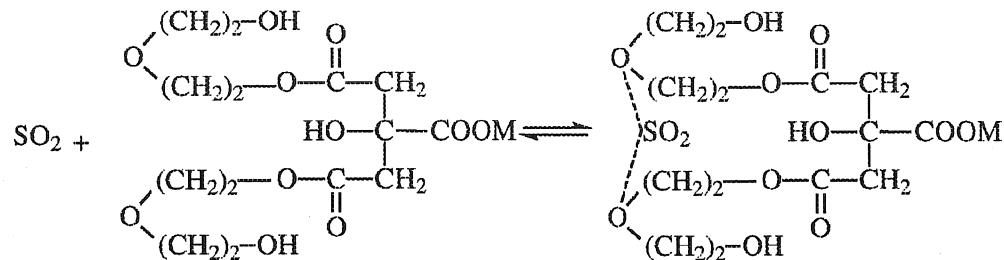
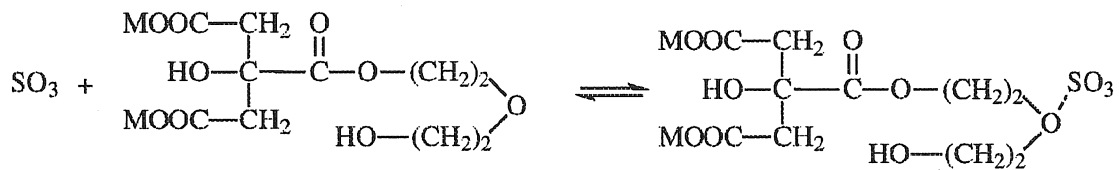
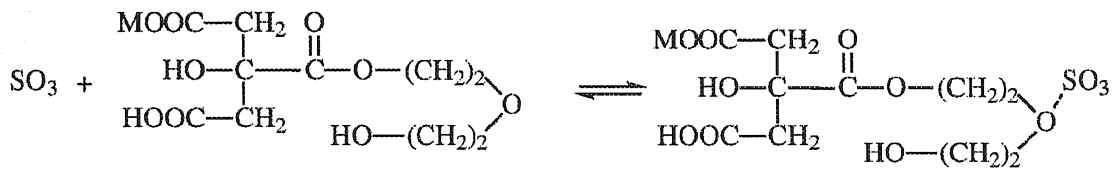
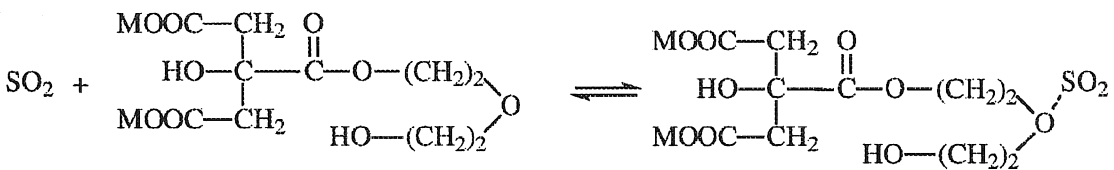
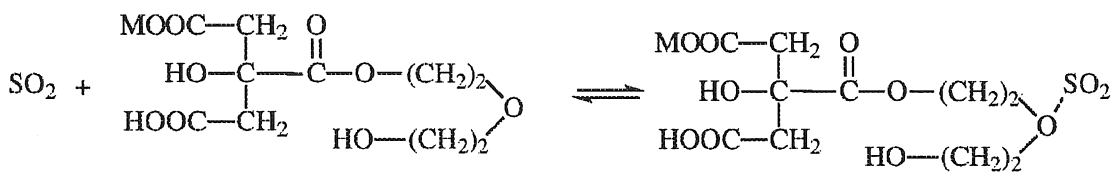
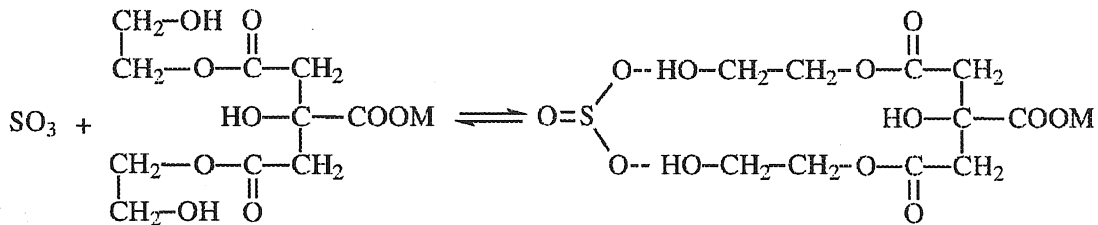
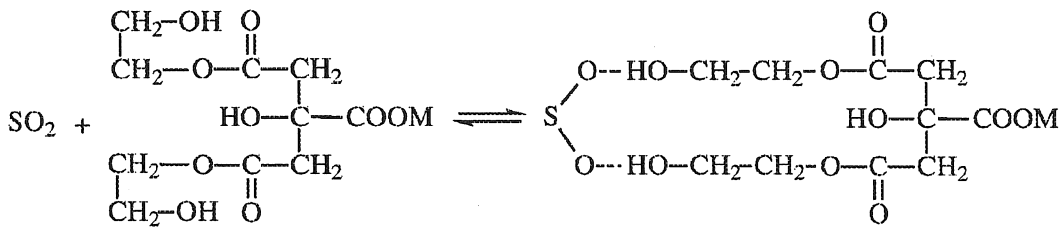
Dung dịch hỗn hợp etylen glycol là một dung dịch hỗn hợp etylen glycol chứa etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol cùng với một axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và/hoặc một muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử, trong đó tổng lượng etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol cùng với axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử nhiều hơn hoặc bằng 50% và lượng nước nhỏ hơn 50%.

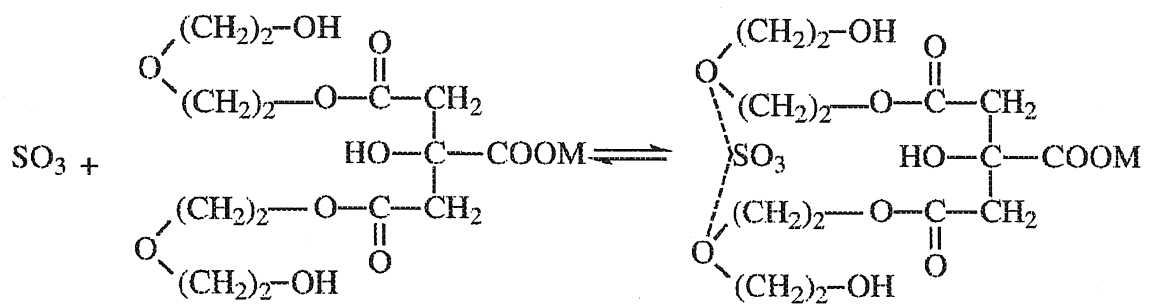
Trong phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế, khi dung dịch hỗn hợp etylen glycol với SO_x bị hấp thụ được tái sinh bằng phương pháp gia nhiệt, phương pháp hút chân không, phương pháp tách khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng, và phương pháp bức xạ, sản phẩm tạo ra là lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit.

Các nguyên tắc cơ bản của sáng chế như sau:

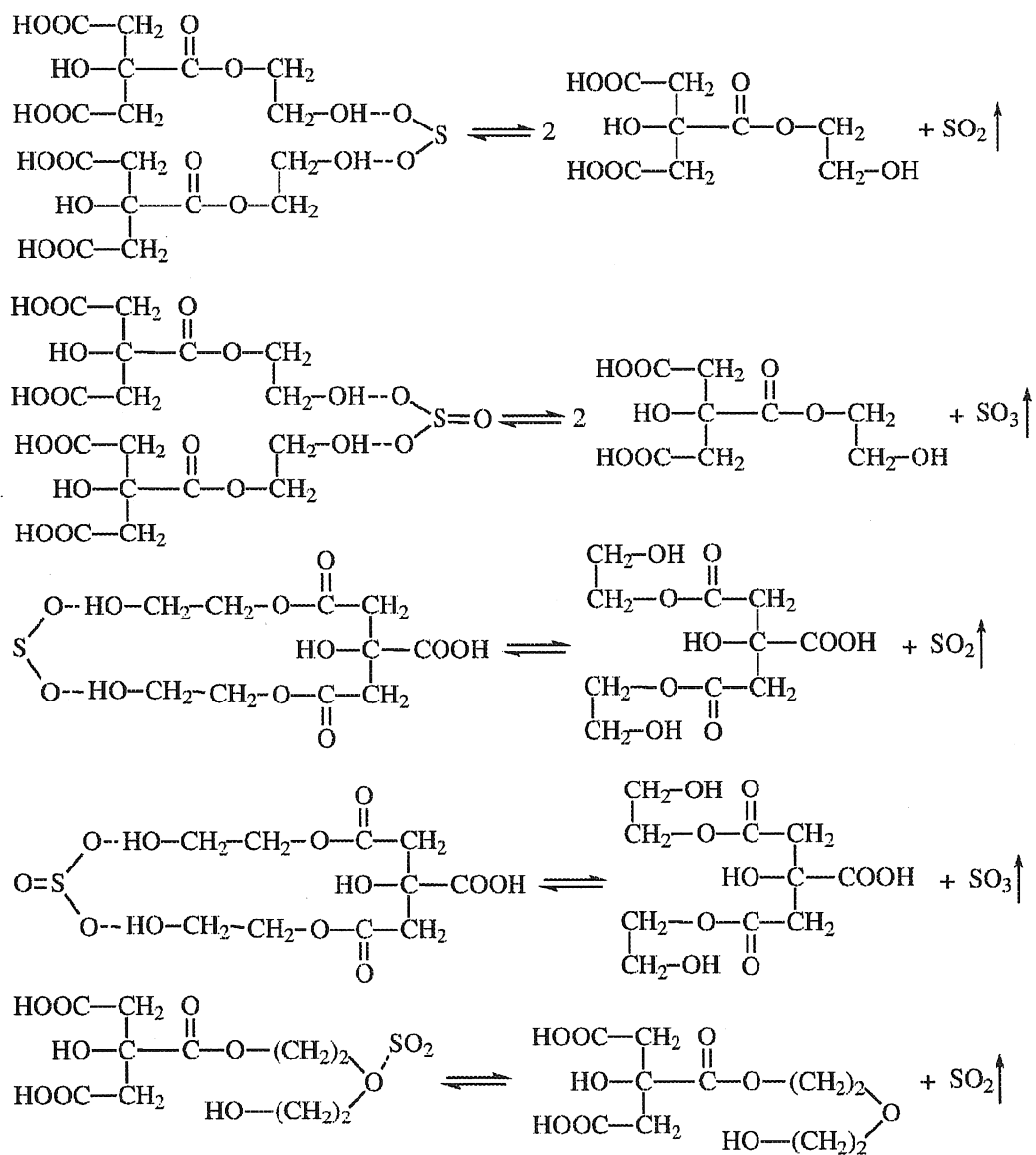
Sau đây, etylen glycol cùng với axit xitric và/hoặc muối của axit xitric, cũng như dietylen glycol cùng axit xitric và/hoặc muối của axit xitric sẽ được sử dụng để làm ví dụ để minh họa giải thích cho nguyên lý loại bỏ SO_x khỏi không khí bằng dung dịch hỗn hợp etylen glycol, nhưng dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế không chỉ bị giới hạn trong dung dịch chỉ chứa etylen glycol cùng với axit xitric và/hoặc muối của axit xitric, hoặc dietylen glycol cùng với axit xitric và/hoặc muối của axit xitric và nó không làm giới hạn yêu cầu bảo hộ theo sáng chế.

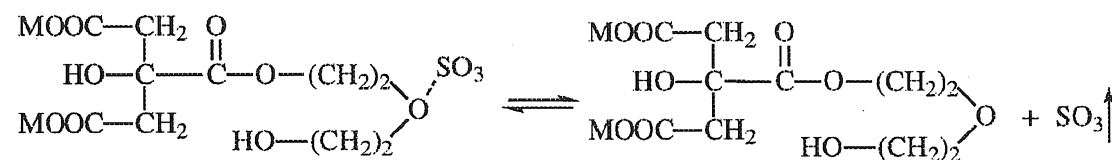
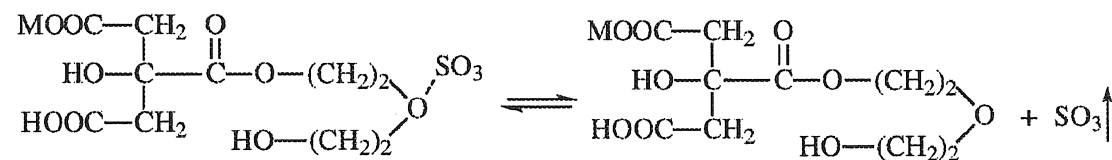
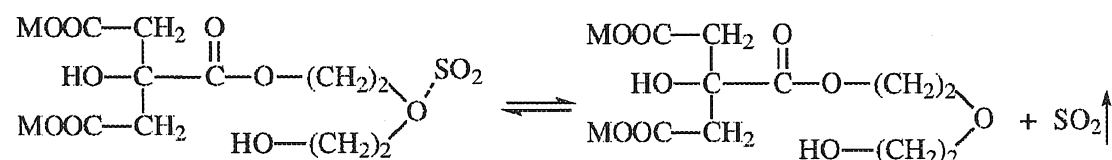
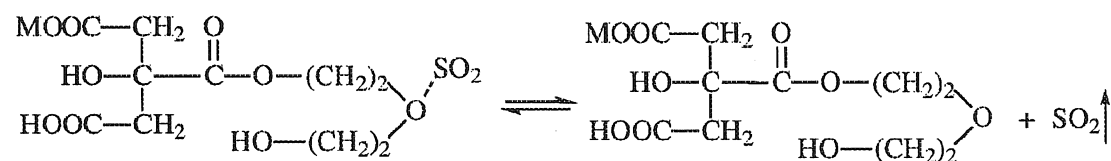
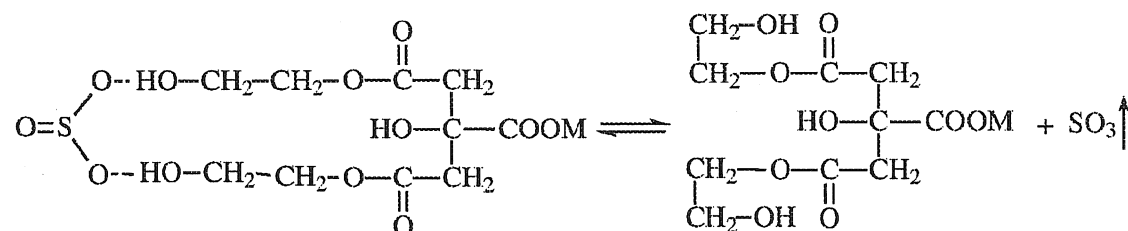
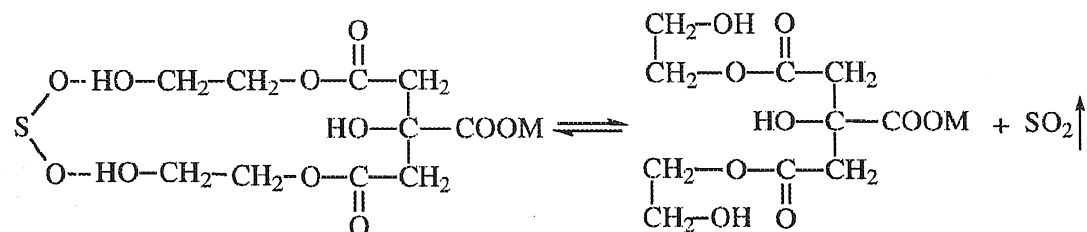
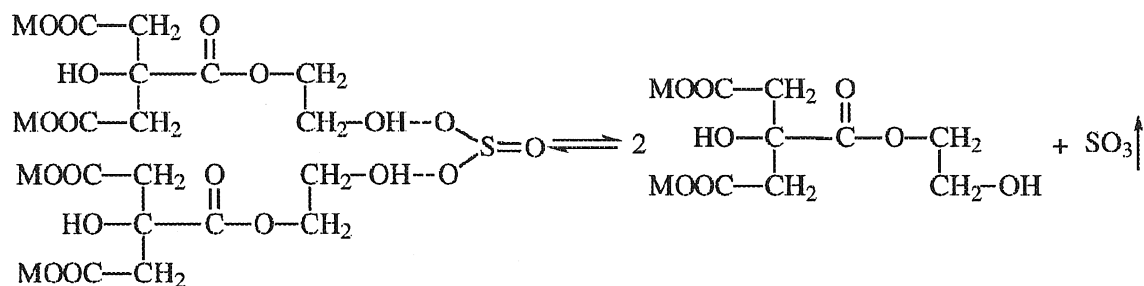


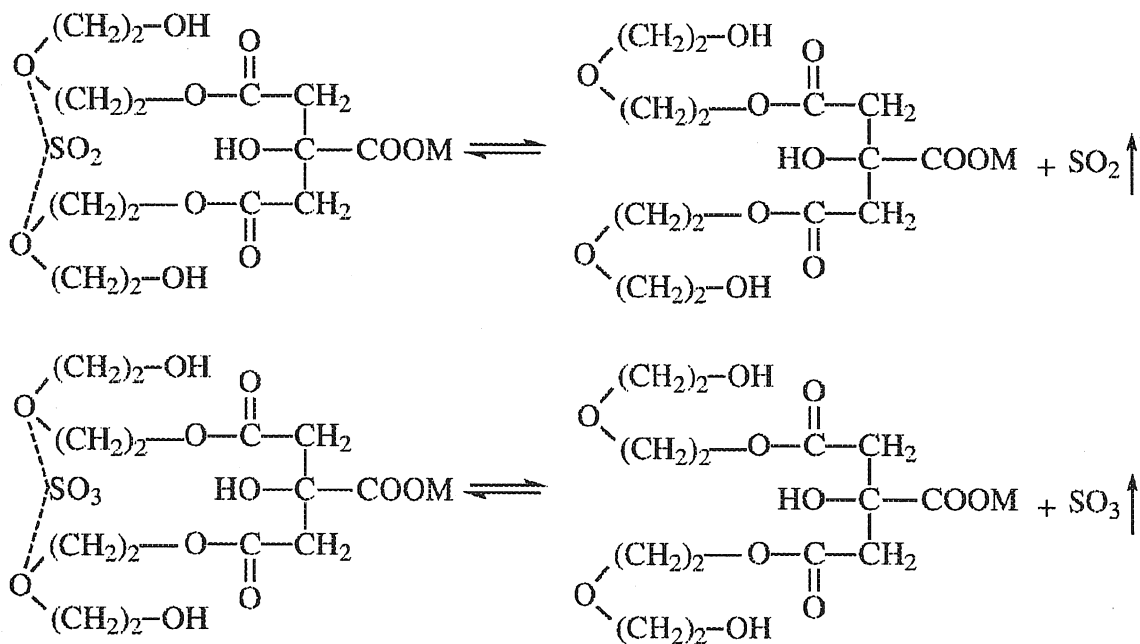




Dung dịch hỗn hợp etylen glycol hấp thụ lưu huỳnh dioxit và lưu huỳnh trioxit tạo thành dung dịch nồng độ cao, chảy ra từ đáy của tháp khử lưu huỳnh và chảy vào buồng tái sinh để được tạo ra bằng một hoặc nhiều phương pháp gia nhiệt, phương pháp hút chân không, phương pháp tách khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng, và phương pháp bức xạ, sản phẩm tạo ra là lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit với nồng độ cao. Các phản ứng sau đây sẽ được thực hiện trong bộ tái sinh cho dung dịch nồng độ cao.







Dung dịch hỗn hợp etylen glycol được tái sinh (sau đây gọi là "dung dịch khử lưu huỳnh") có thể tái sử dụng.

Để đạt được các nguyên tắc cơ bản nêu trên, cần thực hiện hai quá trình. Quá trình thứ nhất là khử lưu huỳnh và hấp thụ, và quá trình thứ hai là tái sinh dung dịch khử lưu huỳnh. Phương pháp sử dụng trong quá trình tái sinh dung dịch khử lưu huỳnh bao gồm phương pháp gia nhiệt, phương pháp hút chân không, phương pháp khử khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng, và phương pháp bức xạ.

Quá trình thứ nhất được mô tả như sau: quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ có thể thực hiện trong điều kiện thường hoặc áp suất cao. Quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ được thể hiện trong Hình 1. Quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ thực hiện trong tháp khử lưu huỳnh. Thông thường, khí chứa SO_x được đưa vào trong tháp khử lưu huỳnh từ đáy tháp khử lưu huỳnh. Dung dịch khử lưu huỳnh được tái sinh (thường được gọi là "chất khử lưu huỳnh nồng độ thấp") được đưa vào tháp khử lưu huỳnh từ đỉnh của tháp khử lưu huỳnh. Trong tháp khử lưu huỳnh, khí chứa SO_x phản ứng với dung dịch khử lưu huỳnh chảy ngược và SO_x trong khí được hấp thụ bởi dung dịch khử lưu huỳnh. Sau đó, khí chứa SO_x bị loại bỏ được thải ra từ đỉnh tháp khử lưu huỳnh. Dung dịch khử lưu huỳnh với SO_x được hấp thụ trong khí được chuyển thành "chất khử lưu huỳnh nồng độ cao". "Chất khử lưu huỳnh nồng độ cao" được thải ra từ đáy của tháp khử lưu huỳnh và sau đó chảy vào buồng tái sinh. Ngoài ra, cả khí và dung dịch khử

lưu huỳnh được đưa vào tháp khử lưu huỳnh từ đỉnh tháp khử lưu huỳnh trong quá trình hấp thụ. Quá trình hấp thụ được thực hiện đồng hiện trong tháp khử lưu huỳnh.

Quá trình thứ hai là quá trình tái sinh dung dịch khử lưu huỳnh. Phương pháp sử dụng bao gồm phương pháp gia nhiệt, phương pháp hút chân không, phương pháp khử khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng, và phương pháp bức xạ.

Các sơ đồ dòng chảy của việc tái sinh phương pháp gia nhiệt được thể hiện trong Hình 2. Cách thức tái sinh là "chất khử lưu huỳnh nồng độ cao" với SO_x được hấp thụ được đưa vào máy tái sinh nhiệt và làm nóng để giải phóng SO_2 và/hoặc SO_3 . Dung dịch khử lưu huỳnh được tái sinh bằng phương pháp gia nhiệt thường được gọi là chất khử lưu huỳnh "nồng độ trung" hoặc "nồng độ thấp". "Chất khử lưu huỳnh nồng độ trung" hoặc "chất khử lưu huỳnh nồng độ thấp" có thể biến đổi trực tiếp trong quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ để có thể sử dụng nhiều lần. Ngoài ra, nó có thể tiếp tục được chuyển đổi sang một máy tái sinh khác để tái sinh bằng một phương pháp tái sinh khác và sau đó được chuyển đổi để thực hiện lặp lại quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ.

Các sơ đồ dòng chảy của việc tái sinh bằng phương pháp hút chân không được thể hiện trong Hình 3. Cách thức tái sinh là "Chất khử lưu huỳnh nồng độ cao" với SO_x đã được hấp thụ được đưa vào máy tái sinh chân không và được tái sinh để giải phóng SO_2 và/hoặc SO_3 . Dung dịch khử lưu huỳnh được tái sinh bởi buồng chân không thường được gọi là "chất khử lưu huỳnh nồng độ trung" hoặc "chất khử lưu huỳnh nồng độ thấp". "Chất khử lưu huỳnh nồng độ trung" hoặc "chất khử lưu huỳnh nồng độ thấp" có thể biến đổi trực tiếp trong quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ để có thể sử dụng nhiều lần. Ngoài ra, nó có thể tiếp tục được chuyển đổi sang một máy tái sinh khác để tái sinh bằng một phương pháp tái sinh khác và sau đó được chuyển đổi để thực hiện lặp lại quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ.

Các sơ đồ dòng chảy của việc tái sinh bằng phương pháp tách khí được thể hiện trong Hình 4. Cách thức tái sinh là chất khử lưu huỳnh "nồng độ cao" với SO_x đã được hấp thụ được thổi vào máy tái sinh tách khí. Khí trơ (như ni tơ, cacbon dioxit, argon, và hơi nước,...) được thổi từ phía cuối cùng của máy tái sinh tách khí. Thời điểm này, SO_2 và/hoặc SO_3 được thực hiện từ chất khử lưu huỳnh "nồng độ cao" bằng khí trơ, và

dung dịch khử lưu huỳnh được tái sinh. Dung dịch khử lưu huỳnh được tái sinh bởi buồng tách khí thường được gọi là “chất khử lưu huỳnh nồng độ trung” hoặc “chất khử lưu huỳnh nồng độ thấp”. “Chất khử lưu huỳnh nồng độ trung” hoặc “chất khử lưu huỳnh nồng độ thấp” có thể biến đổi trực tiếp trong quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ để có thể sử dụng nhiều lần. Ngoài ra, nó có thể tiếp tục được chuyển đổi sang một máy tái sinh khác để tái sinh bằng một phương pháp tái sinh khác và sau đó được chuyển đổi để thực hiện lặp lại quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ.

Các sơ đồ dòng chảy của quá trình tái sinh bằng phương pháp siêu âm và/hoặc phương pháp vi sóng hoặc phương pháp bức xạ được thể hiện tại Hình 5. Cách thức tái sinh là chất khử lưu huỳnh “nồng độ cao” với SO_x đã được hấp thụ được thổi vào máy tái sinh siêu âm và/hoặc vi sóng hoặc bức xạ và được tái sinh bởi chiếu siêu âm và/hoặc vi sóng hoặc bức xạ để giải phóng SO_2 và/hoặc SO_3 . Dung dịch khử lưu huỳnh được tái sinh bởi siêu âm và/hoặc vi sóng hoặc bức xạ thường được gọi là “chất khử lưu huỳnh nồng độ trung” hoặc “chất khử lưu huỳnh nồng độ thấp”. “Chất khử lưu huỳnh nồng độ trung” hoặc “chất khử lưu huỳnh nồng độ thấp” có thể biến đổi trực tiếp trong quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ để có thể sử dụng nhiều lần. Ngoài ra, nó có thể tiếp tục được chuyển đổi sang một máy tái sinh khác để tái sinh bằng một phương pháp tái sinh khác và sau đó được chuyển đổi để thực hiện lặp lại quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ.

Hai hoặc nhiều quá trình tái sinh của phương pháp gia nhiệt, phương pháp hút chân không, phương pháp tách khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng, và phương pháp bức xạ đã được đề cập có thể được kết hợp trong một máy tái sinh.

Dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế là một dung dịch chứa etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol cùng với một axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và/hoặc một muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử, trong đó tổng lượng etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol cùng với axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử nhiều hơn hoặc bằng 50% và lượng nước nhỏ hơn 50%.

Trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế, axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử sẽ là axit hữu cơ đơn chức, muối

của axit hữu cơ đơn chức, axit hữu cơ đa chức và muối của axit hữu cơ đa chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử, trong đó axit hữu cơ đơn chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử là một hợp chất hữu cơ không chứa nhóm amin và chỉ chứa một nhóm axit cacboxylic trong một phân tử, như axit focmic, axit axetic, axit butyric và các chất tương tự; muối của axit hữu cơ đơn chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử không chứa nhóm amin và chỉ chứa một nhóm axit cacboxylic trong một phân tử, với nhóm axit cacboxylic mang liên kết ion, như ion natri và/hoặc ion kali và/hoặc ion magiê và/hoặc ion canxi và/hoặc ion kim loại chuyển tiếp, do đó tạo nên muối của axit cacboxylic, như muối của axit focmic, muối của axit axetic, muối của axit butyric và các chất tương tự. Khi hình thành dung dịch hỗn hợp etylen glycol, các muối của axit hữu cơ đơn chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử này có thể thu được bằng cách thêm trực tiếp axit hữu cơ đơn chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và hydroxit kim loại và/hoặc cacbonat kim loại vào dung dịch để phản ứng; axit hữu cơ đa chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử là một axit hữu cơ không chứa nhóm amin và chứa hai hay nhiều nhóm axit cacboxylic trong cùng một phân tử, như axit etandioic, axit propandioic, axit butandioic, axit tannin, axit polygallic, axit xitric và các chất tương tự; muối của axit hữu cơ đa chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử không chứa nhóm amin và chứa hai hay nhiều nhóm axit cacboxylic trong cùng một phân tử, với ít nhất một nhóm axit cacboxylic chứa liên kết ion kim loại, như ion natri và/hoặc ion kali và/hoặc ion magiê và/hoặc ion canxi và/hoặc ion kim loại chuyển tiếp, do đó hình thành muối của axit cacboxylic, như muối natri của axit etandioic, muối kali của axit propandioic, muối kali của axit butandioic, muối kali của axit tannin, muối kali của axit polygallic, muối kali của axit xitric và các chất tương tự. Khi tạo thành dung dịch hỗn hợp etylen glycol, các muối của axit hữu cơ đa chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử này có thể thu được bằng cách thêm trực tiếp axit hữu cơ đơn chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và hydroxit kim loại và/hoặc cacbonat kim loại vào dung dịch để phản ứng. Dung dịch hỗn hợp etylen glycol trong sáng chế có thể chứa một hoặc hai hoặc nhiều axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và lượng axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol nhỏ hơn 30%.

Để cải thiện khả năng hấp thụ lưu huỳnh của dung dịch hỗn hợp etylen glycol, một

lượng chất xúc tác có thể được thêm vào dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế. Các chất xúc tác có thể là amin hữu cơ, amit, sulfon, sulfoxit và hợp chất cơ kim. Các amin hữu cơ có thể là alkylamin (ví dụ amin béo như monometylamin, dimetylamin, trimetylamin, monoetylamin, dietylamin, trietylamin, monopropylamin, dipropylamin, tripropylamin, n-propylamin, iso-propylamin, monobutylamin, dibutylamin, tributylamin, n-butylamin, sec-butylamin, iso-butylamin, tert-butylamin, etylendiamin, propandiamin, hexametylendiamin, trietylendiamin, dietylentriamin, trietylentetraamin, tetraetylenpentaamin, polyetylenpolyamin), và amin thơm (như anilin, N-metylanilin, N-etylanilin, N-propylanilin, N-butylanilin, N,N-dimetylanilin, N,N-dietylanilin, N,N-dipropylanilin, N,N-dibutylanilin, phenylendiamin, alpha-naphtylamin, anilin halogen, nitroanilin, anilin sulfonic và các chất tương tự). Amit gồm có focmylamit, axetamit, DMF, MDEA, focmanilit, axetanilit, propionanilit, butyrylanilit, benzyldimetylamin, benzyldiethylamin, benzyldimetylpropylamin, benzyldibutylamin và các chất tương tự; sulfon gồm có dimetyl sulfon, diethyl sulfon, dipropyl sulfon, dibutyl sulfon, bis-hydroxyethyl sulfon và các chất tương tự; sulfoxit gồm có dimetyl sulfoxit (DMSO), diethyl sulfoxit, dipropyl sulfoxit, dibutyl sulfoxit và các chất tương tự; hợp chất cơ kim gồm có các hợp chất cơ kim chuyển tiếp. Chất xúc tác trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol có thể gồm bất kỳ một, hai hoặc nhiều hợp chất được thêm vào dung dịch hỗn hợp etylen glycol. Các chất xúc tác trong dung dịch hỗn hợp polyol chiếm một lượng nhỏ hơn 10%.

So sánh với quá trình khử lưu huỳnh ướt thông thường (ví dụ quá trình khử lưu huỳnh bằng canxi, và quá trình khử lưu huỳnh bằng amin), sáng chế có những lợi ích sau đây. (1) Quá trình khử lưu huỳnh ướt thông thường chỉ có thể thực hiện việc khử lưu huỳnh trong khí có hàm lượng lưu huỳnh thấp. Phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế có thể thực hiện việc khử lưu huỳnh cho khí có hàm lượng lưu huỳnh thấp và khí có hàm lượng lưu huỳnh cao. (2) Quá trình khử lưu huỳnh ướt thông thường, kết tủa không tan của muối canxi hoặc muối amoni sẽ tạo ra trong suốt quá trình khử lưu huỳnh và tái sinh, dẫn đến các thiết bị và ống dẫn bị tắc. Đối với phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế, không có kết tủa không tan của muối canxi hay muối amoni. (3) Đối với phương pháp khử lưu huỳnh ướt đã được sử dụng để loại bỏ lưu huỳnh ra khỏi khí thải, các sản phẩm phụ là canxi sulfat và calcium sulfit, hoặc amoni sulfat và amoni

sulfit. Đối với phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế, sản phẩm phụ là lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit với độ tinh khiết cao, có thị trường rộng lớn và được áp dụng rộng rãi như một nguyên liệu hóa học quan trọng. (4) Đối với sáng chế trước đây “Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí bằng polyetylen glycol (Bằng sáng chế số ZL200910009058.1)” và “Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí bằng etylen glycol (Bằng sáng chế số ZL200710110446.X)”, este sulfinat và este sulfonat sẽ được tạo ra trong quá trình hoạt động, do đó khả năng hấp thụ lưu huỳnh giảm, và dung dịch bị biến chất, do đó gây tổn hại cho hệ và thậm chí khiến hệ ngừng hoạt động. Đối với phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế, este sulfinat và este sulfonat sẽ khó được tạo ra trong quá trình phản ứng, và dung dịch sẽ không bị suy giảm. Do đó, dung dịch sẽ ổn định và do đó hoạt động ổn định. Thêm vào đó, phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế, lưu huỳnh trong khí có thể được tinh chế và tổng lượng lưu huỳnh trong khí có thể được giảm dần còn 50 mg/m^3 hoặc ít hơn. Dung dịch có nhiệt độ sôi cao, và lượng bị mất nhỏ. Lượng khí/chất lỏng của việc khử lưu huỳnh là rất lớn, và mức tiêu thụ năng lượng thấp. Thêm vào đó, chi phí hoạt động thấp, thời gian hoạt động ngắn, đầu tư thấp và vận hành đơn giản.

Phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế có ứng dụng công nghiệp lớn và có thể được sử dụng để khử lưu huỳnh trong khí thải, khí đốt, khí than cốc lò, tổng hợp các loại khí thải từ các nhà máy nhuộm, khí thải từ các nhà máy hóa chất xơ, và các khí nguyên liệu thô công nghiệp khác và các khí thải có chứa SO_x . Các khí đề cập bên trên chứa tổng lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 99.9% (phần trăm khối lượng).

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ.

Hình 2 thể hiện sơ đồ tái sinh dung dịch khử lưu huỳnh bằng phương pháp gia nhiệt.

Hình 3 thể hiện sơ đồ tái sinh dung dịch khử lưu huỳnh bằng phương pháp hút chân không.

Hình 4 thể hiện sơ đồ tái sinh dung dịch khử lưu huỳnh bằng phương pháp khử khí.

Hình 5 thể hiện sơ đồ tái sinh dung dịch khử lưu huỳnh bằng phương pháp siêu âm, và/hoặc phương pháp vi sóng, và/hoặc phương pháp bức xạ.

Hình 6 thể hiện cấu trúc nhỏ của thiết bị khử lưu huỳnh và hấp thụ.

Hình 7 thể hiện cấu trúc nhỏ của thiết bị gia nhiệt và khử khí.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp etylen glycol theo sáng chế được mô tả dưới đây theo một số phương án cụ thể. Các phương án sau đây chỉ để minh họa rõ hơn về sáng chế chứ không giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Quá trình đầu tiên là quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ được thể hiện trong Hình 1. Khí 2 chứa SO_x được đưa từ đáy tháp khử lưu huỳnh 1 và tiếp xúc với dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp 4 chảy từ đỉnh tháp. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp 4 hấp thụ SO_x trong môi trường khí 2 chứa SO_x . Khí 2 chứa SO_x được chuyển đổi thành khí sạch 3 và đi ra từ đỉnh tháp khử lưu huỳnh 1. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp 4 và SO_x được hấp thụ tiếp xúc với dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao 5 ở dưới đáy của tháp khử lưu huỳnh 1. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao 5 đi ra từ dưới đáy của tháp khử lưu huỳnh 1 và chuyển tới quá trình tái sinh dung dịch khử lưu huỳnh để được tái sinh bằng một hoặc một số các phương pháp gia nhiệt, phương pháp hút chân không, phương pháp khử khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng, và phương pháp bức xạ.

Quá trình thứ hai là quá trình tái sinh dung dịch khử lưu huỳnh. Phương pháp sử dụng bao gồm phương pháp gia nhiệt, phương pháp hút chân không, phương pháp khử khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng, và phương pháp bức xạ.

Phương án tái sinh của phương pháp gia nhiệt được thể hiện trong Hình 2. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao 5 được chuyển vào máy tái sinh nhiệt 6 và được làm nóng để giải phóng lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit dạng khí 7. Khí lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit 7 được chuyển thành sản phẩm phụ của dung

dịch lưu huỳnh dioxit và/hoặc trioxit lưu huỳnh có độ tinh khiết cao bằng phương thức xử lý nhất định. Trong khi đó, bột lưu huỳnh và/hoặc bụi 8 có thể được sản xuất hoặc tích lũy, và được tách ra khỏi phần lớn dung dịch khử lưu huỳnh. Các bột lưu huỳnh tách và/hoặc bụi 8 có thể được tiếp tục chế biến thành các sản phẩm phụ của lưu huỳnh, và cũng có một số dư lượng tro thải ra. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao 5 được tái sinh bởi tái sinh bằng máy tái sinh nhiệt 6 và sau đó được chuyển đổi thành dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp 4. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp 4 được chuyển trực tiếp đến quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ để tái sử dụng. Ngoài ra, quá trình trên có thể được chuyển sang máy hút chân không và/hoặc máy khử khí, và/hoặc máy siêu âm, và/hoặc máy vi sóng, và/hoặc máy bức xạ để tái sinh thêm.

Phương án tái sinh của phương pháp chân không được thể hiện trong Hình 3. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao 5 được chuyển vào máy tái sinh chân không 9, chân không được tạo ra với sự trợ giúp của phòng chân không 10 và để giải phóng lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit dạng khí 7. Khí lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit 7 được chuyển thành sản phẩm phụ của dung dịch lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit có độ tinh khiết cao. Trong khi đó, bột lưu huỳnh và/hoặc bụi 8 có thể được sản xuất hoặc tích lũy, và được tách ra khỏi phần lớn dung dịch khử lưu huỳnh. Các bột lưu huỳnh tách và/hoặc bụi 8 có thể được tiếp tục chế biến thành các sản phẩm phụ của lưu huỳnh, và cũng có một số dư lượng tro thải ra. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao 5 được tái sinh bởi tái sinh bằng máy tái sinh chân không 9 và sau đó được chuyển đổi thành dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp 4. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp 4 được chuyển trực tiếp đến quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ để tái sử dụng. Ngoài ra, quá trình trên có thể được chuyển sang máy tái sinh nhiệt và/hoặc máy khử khí, và/hoặc máy siêu âm, và/hoặc máy vi sóng, và/hoặc máy bức xạ để tái sinh thêm.

Phương pháp khử bằng máy tái sinh tách khí được thể hiện tại Hình 4. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao 5 được chuyển đến máy tái sinh tách khí 11, và tác dụng ngược với khí trơ 12 (bao gồm nitơ, cacbon dioxit, argon và hơi nước,...) từ phía cuối cùng của máy tái sinh tách khí 11. Lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit trong dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao 5 trộn vào khí trơ và hỗn hợp khí 13 của lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit với nồng độ cao được hình thành và được thải

ra từ phía trên cùng của máy tái sinh tách khí 11. Khí lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit được thải ra trong khí trơ được chuyển thành sản phẩm phụ của dung dịch lưu huỳnh dioxit và/hoặc trioxit lưu huỳnh có độ tinh khiết cao bằng phương thức xử lý nhất định. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao 5 được tái sinh bởi tái sinh bằng máy tái sinh tách khí 11 và sau đó được chuyển đổi thành dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp 4. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp 4 được chuyển trực tiếp đến quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ để tái sử dụng. Ngoài ra, quá trình trên có thể được chuyển sang máy tái sinh nhiệt và/hoặc máy hút chân không, và/hoặc máy siêu âm, và/hoặc máy vi sóng, và/hoặc máy bức xạ để tái sinh thêm.

Phương pháp tái sinh khí bằng phương pháp siêu âm, và/hoặc phương pháp vi sóng, và/hoặc phương pháp bức xạ được thể hiện tại Hình 5. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao 5 được chuyển vào máy tái sinh siêu âm, và/hoặc máy tái sinh vi sóng, và/hoặc máy tái sinh bức xạ 14 trong điều kiện sóng siêu âm và/hoặc vi sóng và/hoặc bức xạ để giải phóng lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit dạng khí 7. Khí lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit 7 chuyển thành sản phẩm phụ của dung dịch lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit có độ tinh khiết cao. Trong khi đó, bột lưu huỳnh và/hoặc bụi 8 có thể được sản xuất hoặc tích lũy, và được tách ra khỏi phần lớn dung dịch khử lưu huỳnh. Các bột lưu huỳnh tách và/hoặc bụi 8 có thể được tiếp tục chế biến thành các sản phẩm phụ của lưu huỳnh, và cũng có một số dư lượng tro thải ra. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao 5 được tái sinh bởi tái sinh bằng máy tái sinh siêu âm, và/hoặc máy tái sinh vi sóng, và/hoặc máy tái sinh bức xạ 14 và sau đó được chuyển đổi thành dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp 4. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp 4 được chuyển trực tiếp đến quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ để tái sử dụng. Ngoài ra, quá trình trên có thể được chuyển sang máy tái sinh nhiệt và/hoặc máy hút chân không, và/hoặc máy tách khí để tái sinh thêm.

Theo khái niệm cụ thể của các phương án nêu trên, một thiết bị hấp thụ thu nhỏ được thể hiện tại Hình 6 và một thiết bị gia nhiệt và thiết bị tách khí thu nhỏ được thể hiện tại Hình 7 đã được thiết kế và lắp đặt tương ứng.

Thiết bị hấp thụ cỡ nhỏ được thể hiện ở Hình 6, 15 thể hiện bình hấp thụ (hoặc bình tái sinh khi đang thực hiện việc tái sinh), 16 thể hiện dung dịch hỗn hợp polyol, 17 thể hiện khí chứa lưu huỳnh dioxit, và 18 thể hiện khí thoát.

Trong thiết bị gia nhiệt và thiết bị tách khí thu nhỏ được thể hiện tại Hình 7, 15 thể hiện bình hấp thụ (hoặc bình tái sinh nếu thực hiện việc tái sinh), 16 thể hiện dung dịch hỗn hợp polyol đã được hấp thụ lưu huỳnh dioxit, 19 thể hiện khí dùng cho việc tách khí (trong thí nghiệm này là N_2), 20 thể hiện khí tách chứa lưu huỳnh dioxit, 21 thể hiện dầu silicon hoặc bình dầu, và 22 thể hiện bộ cảm ứng nhiệt.

Trong thí nghiệm như được thể hiện tại Hình 6, khoảng 100 ml dung dịch hỗn hợp etylen glycol tinh khiết 16 được đưa vào bình hấp thụ 15. Một lượng nhất định (L, lit) khí 17 gồm lưu huỳnh dioxit được thổi vào bình hấp thụ 15 có chứa dung dịch hỗn hợp etylen glycol 16 tại nhiệt độ phòng và đi qua dung dịch hỗn hợp etylen glycol 16. Lưu huỳnh dioxit trong khí đã được hấp thụ bởi dung dịch hỗn hợp etylen glycol 16. Khí chứa lưu huỳnh dioxit bị loại bỏ đi ra ngoài như khí thoát 18. Khí thoát 18 được đưa ra ngoài. Tại cùng thời điểm, lượng khí lưu huỳnh dioxit ($C^*_{SO_2}$, g/L) trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol 16 được đo theo phép chuẩn độ iot. Sau đó, bình hấp thụ chứa dung dịch hỗn hợp etylen glycol với lưu dioxit đã bị hấp thụ được đưa đến bộ cảm ứng nhiệt trong bình dầu. Tại thời điểm đó, bình hấp thụ 15 được dùng như bình tái sinh 15. Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol 16 đã được đo và có thể sử dụng như dung dịch hỗn hợp etylen glycol 16 với lưu huỳnh dioxit được hấp thụ đã được tái sinh. Tham chiếu Hình 7, nhiệt độ của bộ cảm ứng nhiệt 22 được điều chỉnh đến một nhiệt độ ổn định bằng cách làm nóng dầu silicon 21 cho bình dầu. Khi nhiệt độ của hệ đã được giữ ở một nhiệt độ mong muốn (t , °C), khí 19 dùng cho việc tách khí (N_2 trong thí nghiệm này) đã được thổi vào bình tái sinh 15. Khí 19 dùng cho việc tách khí (N_2 trong thí nghiệm này) được tác dụng đủ với dung dịch hỗn hợp etylen glycol 16 chứa lưu huỳnh dioxit. Tại thời điểm này, lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol đã được chuyển hóa thành khí 19 dùng cho việc tách khí (N_2 trong thí nghiệm này). Tại thời điểm này, khí 19 dùng cho việc tách khí (N_2 trong thí nghiệm này) chứa lưu huỳnh dioxit đã được chuyển hóa thành khí tách 20 chứa lưu huỳnh dioxit, được thoát ra ngoài. Sau khi được tái sinh trong một khoảng thời gian (T , phút) bằng phương pháp gia nhiệt hoặc tách khí, bình tái sinh 15 được đưa ra và làm mát bằng nước để trở về nhiệt độ bình thường. Lượng khí lưu huỳnh dioxit (C_{SO_2} , g/L) trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol 16 đã được tái sinh được đo theo phép chuẩn độ iot. Sự hấp thụ và tái sinh dung dịch hỗn hợp etylen glycol 16 được thực hiện lặp đi lặp lại nhiều lần theo các bước trên. Những thay đổi của dung dịch hỗn hợp

polyol được quan sát.

Theo thí nghiệm trên, các thí nghiệm cho sự hấp thụ và phát khí SO_2 trong khí đã được lặp đi lặp lại nhiều lần với hệ 84% EG (etylen glycol) + 6% muối kali của axit xitric + 10% axit xitric, hệ 93% EG (etylen glycol) + 7% muối kali của axit xitric, hệ 60% PEG (polyetylen glycol 400) + 3,3% axit xitric + 4% muối kali của axit xitric + 32,7% H_2O , hệ 60% PEG + 3% axit xitric + 5% muối kali của axit xitric + 32% H_2O , hệ 60% PEG + 8% axit xitric + 5% muối kali của axit xitric + 27% H_2O , hệ 76% EG (etylen glycol) + 22% axit axetic + 2% muối kali của axit axetic và hệ 60% EG + 30% nước + 7,8% muối kali của axit oxalic + 2,2% axit oxalic. Thông tin thí nghiệm được liệt kê tương ứng từ Bảng 1 đến Bảng 7.

Bảng 1: Sự hấp thụ và thoát ra SO_2 với 84% EG (etylen glycol) + 6% muối kali của axit xitric + 10% axit xitric (100mL)

Chỉ số thời gian hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO_2 trong khí khoảng 1%) L (lít)	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp polyol sau khi hấp thụ $C_{\text{SO}_2}^*$ (g/L)	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh C_{SO_2} (g/L)	Nhiệt độ tái sinh t ($^{\circ}\text{C}$)	Thời gian tái sinh T (phút)	Sự hấp thụ dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh
1	30	3,6288	0,2097	150	45	không có sự thay đổi màu sắc
2	40	4,4029	0,2097	150	45	
3	50	4,6610	0,4516	150	45	
4	50	5,6448	0,2419	150	45	
5	50	5,5158	0,3226	150	45	
6	50	5,6125	0,2903	150	45	

Bảng 2: Sự hấp thụ và thoát ra SO_2 với 93% EG (etylen glycol) + 7% muối kali của axit xitric (100mL)

Chỉ số thời gian hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO_2 trong khí	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp	Nhiệt độ tái sinh t ($^{\circ}\text{C}$)	Thời gian tái sinh T (phút)	Sự hấp thụ dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh
--------------------------------------	---	--	--	--	-----------------------------	--

	khoảng 1%) L (lít)	polyol sau khí hấp thụ $C_{SO_2}^*$ (g/L)	polyol sau khí tái sinh C_{SO_2} (g/L)			
1	10,5	1,2096	0,5645	135	30	không có sự thay đổi màu sắc
2	20	2,1612	0,9838	135	30	
3	10	1,7741	0,6451	135	30	
4	10	1,6934	0,6129	140	45	
5	27	3,7901	1,9837	140	30	
6	13	3,3385	1,1773	140	30	
7	10	2,1492	0,4838	140	90	
8	38	4,5481	0,8064	145	60	
9	30	4,1610	0,7741	145	60	
10	30	4,2739	0,8548	145	60	
11	30	4,5158	0,4838	150	90	

Bảng 3: Sự hấp thụ và thoát ra SO_2 với 60% PEG + 3,3% axit xitric + 4% muối kali của axit xitric + 32,7% H_2O (150mL)

Chỉ số thời gian hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO_2 trong khí khoảng 1%) L (lít)	Lượng lưu huỳnh dioxid trong dung dịch hỗn hợp polyol sau khi hấp thụ $C_{SO_2}^*$ (g/L)	Lượng lưu huỳnh dioxid trong dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh C_{SO_2} (g/L)	Nhiệt độ tái sinh t (°C)	Thời gian tái sinh T (phút)	Sự hấp thụ dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh
1	20	2,2579	0,2592	150	60	không có sự thay đổi màu sắc
2	20	2,5915	0,6479	150	15	
3	15	2,9155	0,1296	150	30	
4	15	2,2676	0,1296	150	30	
5	15	1,9436	0,1296	150	30	
6	15	2,1056	0,1296	150	30	
7	15	1,9436	0,1296	150	30	
8	15	2,0408	0,1296	150	30	
9	15	2,0732	0,1296	150	30	
10	15	2,0408	0,1296	150	30	

11	15	1,9436	0,1296	150	30	
12	15	2,1056	0,1296	150	30	
13	15	1,9436	0,1296	150	30	
14	15	2,0084	0,1296	150	30	
15	15	1,9436	0,1296	150	30	
16	10	1,4577	0,1296	120	30	

Bảng 4: Sự hấp thụ và thoát ra SO₂ với 60% PEG + 3% axit xitric + 5% muối kali của axit xitric + 32% H₂O (150mL)

Chỉ số thời gian hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO ₂ trong khí khoảng 1%) L (lít)	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp polyol sau khi hấp thụ C* _{SO2} (g/L)	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh C _{SO2} (g/L)	Nhiệt độ tái sinh t (°C)	Thời gian tái sinh T (phút)	Sự hấp thụ dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh
1	16	2,2028	1,2310	120	30	không có sự thay đổi màu sắc
2	15	2,9802	0,4211	130	30	
3	15	2,2676	0,5507	130	30	
4	15	2,5915	0,3239	130	30	
5	30	4,0816	0,1296	130	30	
6	15	2,4295	0,1296	130	30	
7	15	2,4619	0,1296	130	30	
8	15	2,4295	0,1296	130	30	
9	19	3,1422	0,3239	130	30	
10	15	2,5915	0,2592	130	30	
11	15	2,7535	0,1296	130	30	

Bảng 5: Sự hấp thụ và thoát ra SO₂ với 60% PEG + 8% axit xitric + 5% muối kali của axit xitric + 27% H₂O (150mL)

Chỉ số thời gian hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO ₂ trong khí khoảng 1%) L (lít)	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp polyol sau khi hấp thụ C* _{SO2} (g/L)	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh C _{SO2} (g/L)	Nhiệt độ tái sinh t (°C)	Thời gian tái sinh T (phút)	Sự hấp thụ dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh
--------------------------------------	--	---	---	--------------------------	-----------------------------	--

1	15	2,7859	0,1296	/	0	không có sự thay đổi màu sắc
2	15	2,4619	0,1296	130	30	
3	15	2,5267	0,1296	130	30	
3	15	2,4295	0,1296	130	30	
5	15	2,2676	0,1296	130	30	
6	15	2,1704	0,2592	130	30	
7	15	2,2676	0,2592	130	30	
8	15	2,3324	0,2592	130	30	
9	15	2,2676	0,2592	130	30	
10	15	2,2352	0,1296	130	30	

Bảng 6: Sự hấp thụ và thoát ra SO₂ với 76% EG (etylen glycol) + 22% axit axetic axit + 2% muối kali của axit axetic (130mL)

Chỉ số thời gian hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO ₂ trong khí khoảng 1%) L (lít)	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp polyol sau khi hấp thụ C _{SO2} * (g/L)	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh C _{SO2} (g/L)	Nhiệt độ tái sinh t (°C)	Thời gian tái sinh T (phút)	Sự hấp thụ dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh
1	15	2,0408	0,1296	130	30	không có sự thay đổi màu sắc
2	15	2,4295	0,1296	130	30	
3	15	2,2028	0,1296	130	30	
4	15	2,3000	0,1296	130	30	
5	15	2,4295	0,1296	130	30	
6	15	2,5915	0,1296	130	30	
7	15	2,5267	0,1296	130	30	
8	15	2,7535	0,1296	130	30	
9	15	2,9155	0,2592	130	30	
10	15	2,8507	0,2592	130	30	

Bảng 7 Sự hấp thụ và thoát ra SO₂ với 60% EG + 30% nước + 7,8% muối kali của axit oxalic + 2,2% axit oxalic (150mL)

Chỉ số thời gian hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO ₂ trong khí khoảng	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp polyol	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp polyol	Nhiệt độ tái sinh t (°C)	Thời gian tái sinh T (phút)	Sự hấp thụ dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh
--------------------------------------	--	---	---	--------------------------	-----------------------------	--

	1%) L (lít)	sau khi hấp thụ $C_{SO_2}^*$ (g/L)	sau khi tái sinh C_{SO_2} (g/L)			
1	15	2,4295	0,1296	130	30	Dung dịch trở thành màu trắng sữa và hơi đục trong quá trình hấp thụ, và dung dịch trở nên không màu khi tái sinh
2	15	1,9436	0,1296	130	30	
3	15	2,1056	0,1296	130	30	
4	15	2,1704	0,1296	130	30	
5	15	2,1056	0,1296	130	30	
6	15	1,9436	0,1296	130	30	
7	15	1,9436	0,1296	130	30	
8	15	1,8788	0,1296	130	30	
9	15	1,9436	0,1296	130	30	
10	15	1,8788	0,1296	130	30	

Từ các thông số thực nghiệm từ Bảng 1 đến Bảng 7, có thể thấy rằng các dung dịch hỗn hợp etylen glycol có ảnh hưởng tốt đến sự hấp thụ SO_2 và tái sinh. Điều này cho thấy rằng các hệ này là các dung môi khử lưu huỳnh tốt cho các loại khí thải.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí, bao gồm: trộn etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol với một axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và/hoặc một muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử để tạo thành một dung dịch hỗn hợp etylen glycol, mang dung dịch hỗn hợp etylen glycol phản ứng với khí chứa SO_x để hấp thụ SO_x trong khí, trong đó $x=2$ và/hoặc 3;

trong đó trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol chứa etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol cùng với axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử, etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol sẽ tạo thành chất liên kết ổn định với axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử thông qua liên kết hydro và cũng tạo thành các este;

trong đó dung dịch hỗn hợp etylen glycol chứa một lượng chất xúc tác nhất định, chất xúc tác là một hoặc nhiều trong số các chất amin hữu cơ, amit, sulfon, sulfoxit và các hợp chất cơ kim và tổng lượng chất xúc tác trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol nhỏ hơn 10%;

các amin hữu cơ có thể là alkylamin và amin thơm; các alkylamin như monometylamin, dimetylamin, trimetylamin, monoetylamin, dietylamin, trietylamin, monopropylamin, dipropylamin, tripropylamin, n-propylamin, iso-propylamin, monobutylamin, dibutylamin, tributylamin, n-butylamin, sec-butylamin, iso-butylamin, tert-butylamin, etylendiamin, propandiamin, hexametylendiamin, trietylendiamin, dietylentriamin, trietylentetraamin, tetraetylenpentaamin, polyetylenpolyamin; các amin thơm như anilin, N-metylanilin, N-etylanilin, N-propylanilin, N-butylanilin, N,N-dimetylanilin, N,N-dietylanilin, N,N-dipropylanilin, N,N-dibutylanilin, phenylendiamin, alpha-naphtylamin, anilin halogen, nitroanilin, anilin sulfonic;

các amit gồm có focmylamin, axetamin, DMF, MDEA, focmanilit, axetanilit, propionanilit, butyrylanilit, benzyldimetylamin, benzyldiethylamin, benzyldimetylpropylamin, benzyldibutylamin;

các sulfon gồm có dimetyl sulfon, diethyl sulfon, dipropyl sulfon, dibutyl sulfon, bis-hydroxyethyl sulfon;

các sulfoxit gồm có dimetyl sulfoxit (DMSO), diethyl sulfoxit, dipropyl sulfoxit, dibutyl sulfoxit;

các hợp chất cơ kim gồm có các hợp chất cơ kim chuyển tiếp;

trong đó dung dịch hỗn hợp etylen glycol với SO_x đã hấp thụ được tái sinh bằng một hoặc nhiều trong các phương pháp như phương pháp gia nhiệt, phương pháp hút chân không, phương pháp tách khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng, và phương pháp bức xạ; nhiệt độ tái sinh từ 0°C đến 300°C ; khí lưu huỳnh đioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit được giải phóng khi tái sinh; và dung dịch hỗn hợp etylen glycol được tái sinh được tái sử dụng;

là tổng lượng etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol cùng với axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol nhiều hơn hoặc bằng 50%, và tổng lượng nước nhỏ hơn 50%;

trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol, axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử sẽ là axit hữu cơ đơn chức, muối của axit hữu cơ đơn chức, axit hữu cơ đa chức và muối của axit hữu cơ đa chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử, trong đó axit hữu cơ đơn chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử là một hợp chất hữu cơ không chứa nhóm amin và chỉ chứa một nhóm axit cacboxylic trong phân tử, như axit focmic, axit axetic, axit butyric;

muối của axit hữu cơ đơn chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử không chứa nhóm amin và chỉ chứa một nhóm axit cacboxylic trong phân tử, với nhóm axit cacboxylic mang liên kết ion, như ion natri và/hoặc ion kali và/hoặc ion magiê và/hoặc ion canxi và/hoặc ion kim loại chuyển tiếp, do đó tạo nên muối của axit cacboxylic, như các muối của axit focmic, muối của axit axetic, muối của axit butyric;

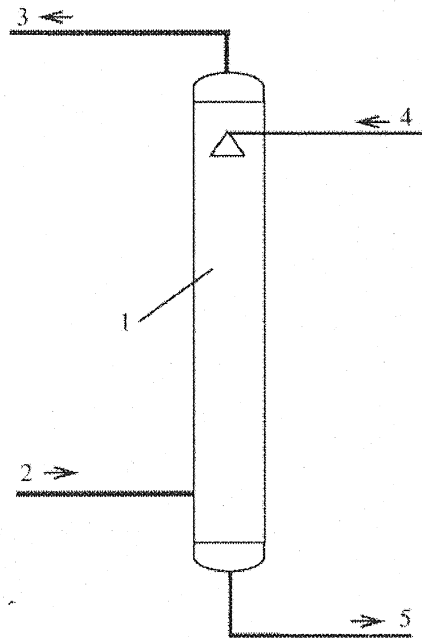
axit hữu cơ đa chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử là axit hữu cơ không chứa nhóm amin và chứa hai hay nhiều nhóm axit cacboxylic trong cùng một phân tử, như axit etandioic, axit propandioic, axit butandioic, axit tannin, axit polygallic, axit xitric;

muối của axit hữu cơ đa chức không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử không chứa

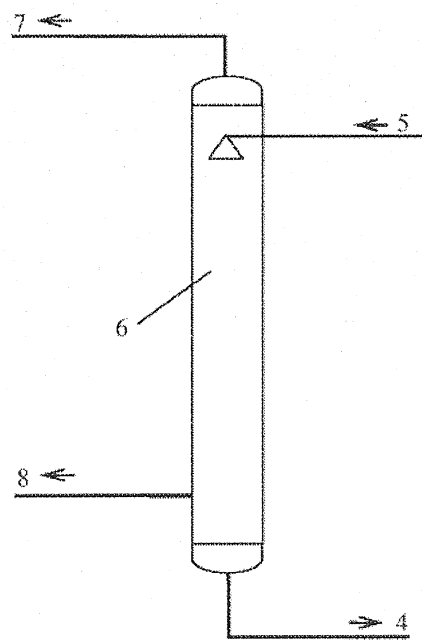
nhóm amin và chứa hai hay nhiều nhóm axit cacboxylic trong cùng một phân tử, với ít nhất một nhóm axit cacboxylic chứa liên kết ion kim loại, như ion natri và/hoặc ion kali và/hoặc ion magiê và/hoặc ion canxi và/hoặc ion kim loại chuyển tiếp, do đó hình thành muối của axit cacboxylic, như muối natri của axit etandioic, muối kali của axit propandioic, muối kali của axit butandioic, muối kali của axit tannin, muối kali của axit polygallic, muối kali của axit xitric; tổng lượng axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và lượng axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử và/hoặc muối của axit hữu cơ không chứa nguyên tử nitơ trong phân tử trong dung dịch hỗn hợp etylen glycol nhỏ hơn 30%;

việc hấp thụ được thực hiện tốt nhất trong áp suất bình thường hoặc cao và nhiệt độ trong khoảng từ -20 đến 80°C.

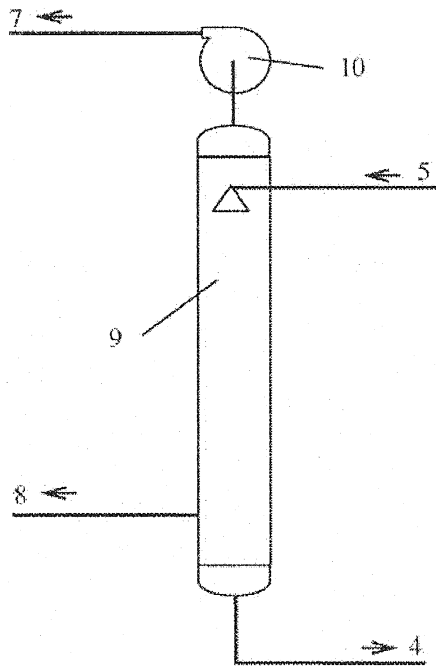
2. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, khí là khói, khí thải khác và/hoặc khí nguyên liệu thô công nghiệp có chứa SO_x .



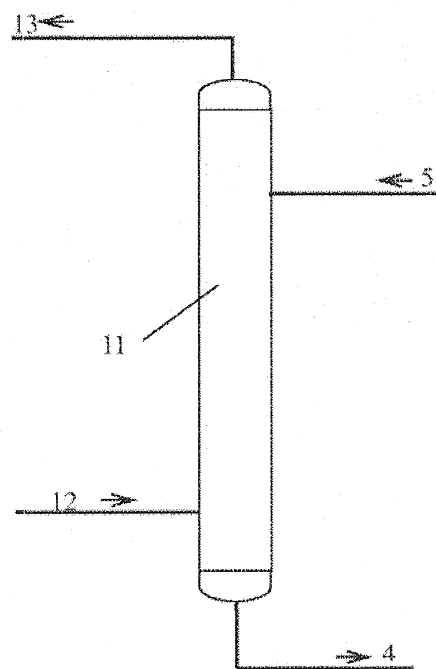
HÌNH 1



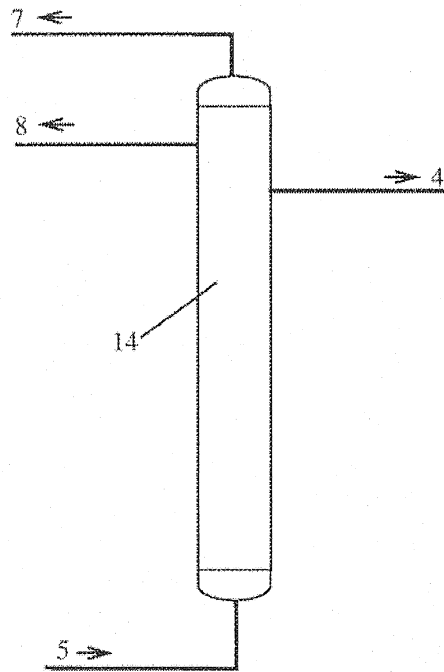
HÌNH 2



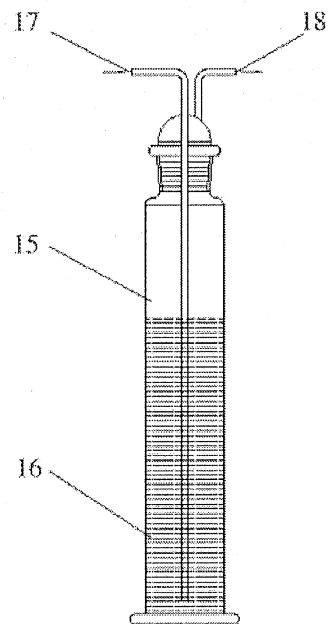
HÌNH 3



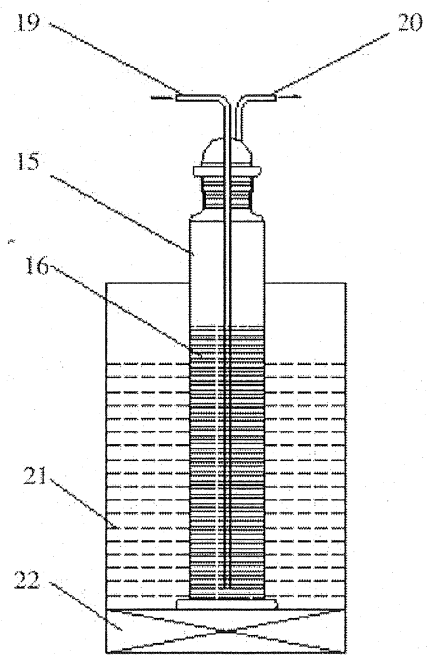
HÌNH 4



HÌNH 5



HÌNH 6



HÌNH 7