



(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)



1-0030719

(51)⁷ B01D 53/14; B01D 53/78; B01D 53/50 (13) B

(21) 1-2016-02274

(22) 03/12/2014

(86) PCT/CN2014/092857 03/12/2014

(87) WO 2015/085879 18/06/2015

(30) 201310682382.6 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)

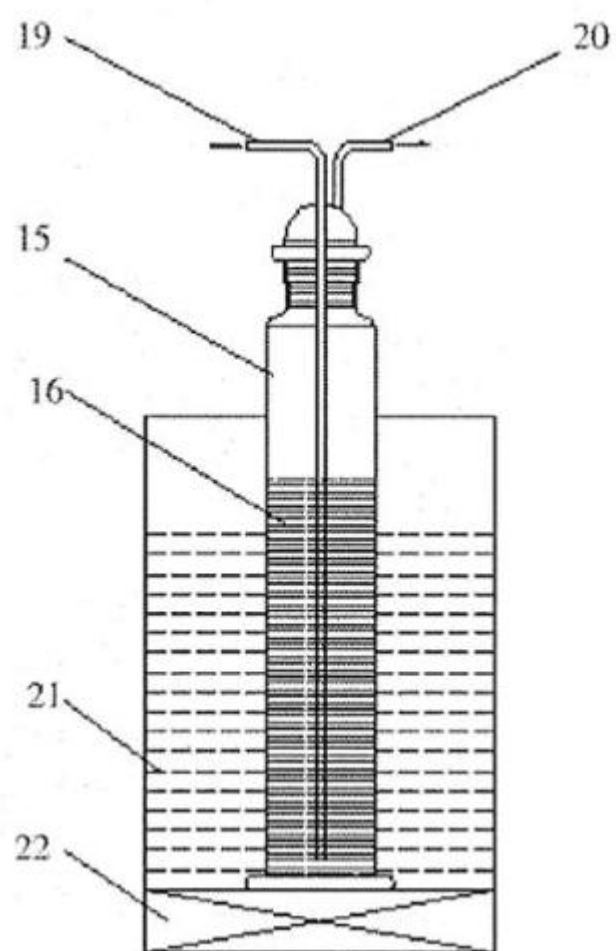
No. 5 Yiheyuan Road, Haidian District Beijing 100871 (CN)

(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 POLYOL

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí sử dụng dung dịch hỗn hợp polyol. Hỗn hợp polyol được tạo ra bằng việc trộn polyol với axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ; tạo ra dung dịch hỗn hợp polyol phản ứng với khí chứa SO_x để hấp thụ SO_x trong khí, trong đó x=2 và/hoặc 3, và polyol trở thành hợp chất hữu cơ nhiều hơn là etylen glycol và polyetylen glycol đồng thời chứa hai hoặc nhiều nhóm hydroxyl trong phân tử.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp làm sạch khí thải, khí thải chứa lưu huỳnh, và/hoặc khí nguyên liệu công nghiệp, đặc biệt là phương pháp loại bỏ SO_x ($x = 2$ và/hoặc 3) ra khỏi khí ống khói, khí thải, và/hoặc khí nguyên liệu công nghiệp SO_x .

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sự tiêu thụ và thải khí thải, khí nguyên liệu 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 khí thải, khí nguyên liệu công nghiệp và các khí thải khác chứa lưu huỳnh và lưu trữ rất nhiều dữ liệu nghiên cứu. Việc khử lưu huỳnh trong khí thải, khí nguyên liệu 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 khí thải, khí nguyên liệu công nghiệp và các khí thải khác chứa lưu huỳnh. Việc khử lưu huỳnh trong khí ống khói, khí nguyên liệu công nghiệp và các khí thải khác chứa lưu huỳnh vẫn là một thách thức.

Các quá trình khử lưu huỳnh trong khí thải, khí nguyên liệu 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 molybden, 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 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 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 sulfit 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 dioxit 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 dioxit 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 dioxit có thể lên tới 8% hoặc nhiều hơn), và lưu huỳnh dioxit đã loại bỏ lại được phục hồi. 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 khí thải, khí nguyên liệu 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 molybden, và phương pháp kích hoạt cacbon được sử dụng chủ yếu như phương pháp khử lưu huỳnh để loại bỏ hydro sunfit từ các khí nguyên liệu công nghiệp, nhưng không thường được sử dụng để loại bỏ hydro sulfit 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 hydro sulfit, 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 phức 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 sulfit, cacbonyl sulfua, cacbon disulfit và cacbon dioxit trong khí ga bằng cách trộn 60% metanol và 40% dietanolamin và sau đó giải phóng hydro sulfit, 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 sulfit, 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 phức 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 sulfit, cacbonyl sulfua, và cacbon disulfit trong khí, nhưng không được dùng để loại bỏ SO_2 và/hoặc SO_3 trong khí.

Một 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

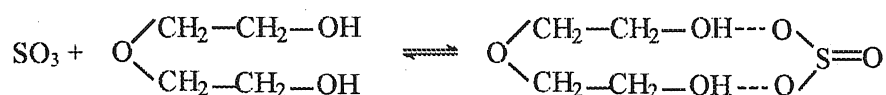
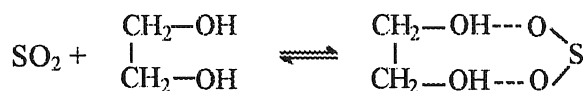
thụ lưu huỳnh dioxit kém, do đó không thể sử dụng trực tiếp như là tác nhân cho việc khử lưu huỳnh bằng hấp thụ lưu huỳnh dioxit trong khí thải; glyxerol (glyxerin) được thêm vào một dung dịch chứa Cl^- hoặc một dung dịch chứa natri hydroxit như là một chất ổn định phân tích lượng lưu huỳnh dioxit trong 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 một 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.

Một 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 chứa một nửa nước, 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 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 tiếp xúc 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, tác giả sáng chế 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 sulfit bằng etylen glycol, hoặc etylen glycol este, hoặc dung

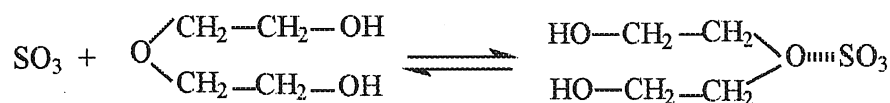
dịch dietylen glycol monometyl ete. Sau đó, khí lưu huỳnh dioxit được thổi vào dung dịch hữu cơ để hấp thụ hydro sulfit, và hydro sulfit được tác dụng với lưu huỳnh dioxit để tạo ra lưu huỳnh để cho phép các dung dịch hữu cơ tái sinh và tái sử dụng^[17-19]. Mặc dù phương pháp tái sinh dung dịch etylen glycol chứa hydro sulfit bằng lưu huỳnh dioxit rất đơn giản, lưu huỳnh dioxit có hạn và không có sẵn. Thêm vào đó, phương pháp này đòi hỏi thiết bị đặc biệt và phương pháp an toàn trong quá trình vận chuyển. Do đó, phương pháp này có hạn chế là chi phí vận hành cao và phương pháp an toàn nghiêm ngặt. Phương pháp hấp thụ hydro sulfit, 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 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 công nghiệp với số lượng lớn để loại bỏ hydro sulfit, 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 đây của tác giả sáng chế “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)” 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. Các cơ chế tương tác như sau:

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



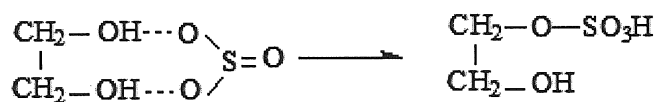
Các ràng buộc yếu sau đây sẽ xảy ra bên cạnh những phản ứng chính trên:



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



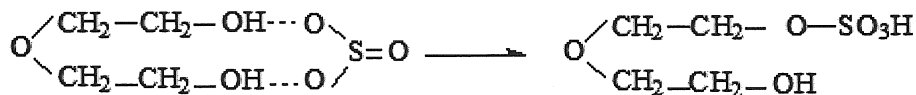
este etylen glycol sulfinat



este etylen glycol sulfonat



este dietylen glycol sulfinat



este dietylen glycol sulfonat

Từ những kết quả nghiên cứu của tác giả sáng chế, 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 dioxit hoặc lưu huỳnh trioxit. 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 thống bị phá hủy và sẽ không hoạt động.

Tài liệu tham khảo:

- [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 Glyxerol 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 glyxerol, *Food Chemi.wy*, 1996, 55 (4), 337-341.
- [8] Zheng Hui, Junxi Zhang, Xianwu Ji, Qunjie Xu, Fu Zhang, Daquan Zhang,

Glyxerine-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, Hydro Fluoride and Nitrogen Oxides by Sodium Hydroxide-Glyxerol Solution, Yunnan Metallurgy, 2012, 41 (6), 56-59.

[10] Yang Li, Yueqiang Liu, Study on colorimetric method of the thin alkali glyxerol 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 Hydro Sulphide Contained in Gas Mixture, PCT/FR83/00174.

[19] Biedermann, Jean-Michel, etc., Process for Eliminating Hydro 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).

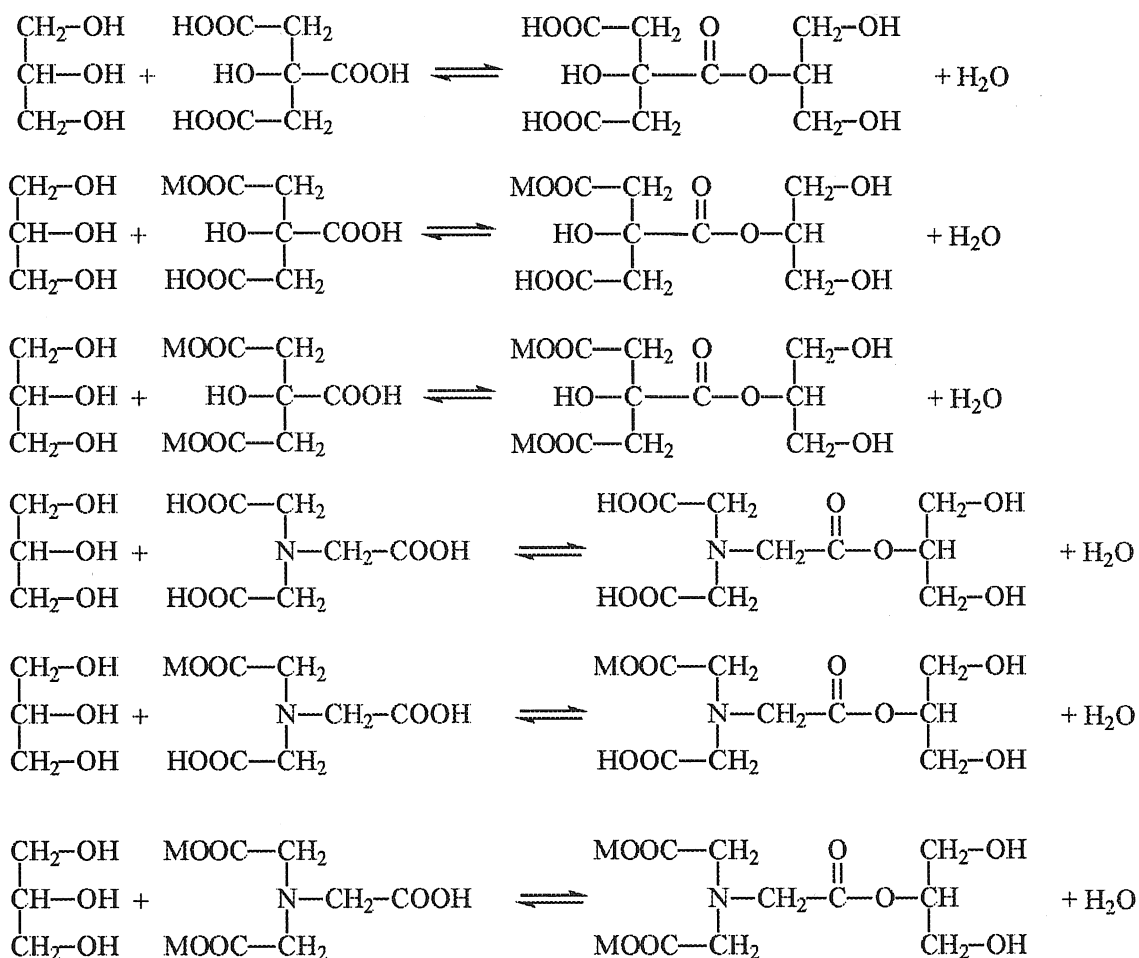
[28] Zaida Diaz, Process for the Removal of H₂S and CO₂ from Gaseous Streams, US4368178.

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 chứa polyol cùng với một axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ để hấp thụ SO_x ra khỏi khí, trong đó polyol là một hợp chất hữu cơ khác với etylen glycol và polyetylen glycol, chứa đồng thời hai hoặc nhiều nhóm hydroxyl trong cùng một phân

tử hữu cơ, như propandiol, glyxerol, butandiol, butantriol, isobutandiol, isobutantriol, pentandiol, pentantriol, pentantetraol, isopentandiol, isopentantriol, isopentantetraol, polypropanol, polybutanol,... Polyol có nhiệt độ sôi cao, ví dụ glyxerol có nhiệt độ sôi lên đến 290°C, và đồng thời, polyol sẽ tạo thành chất kết hợp ổn định với axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ thông qua liên kết hydro, và cũng sẽ tạo thành este polyol ổn định, dẫn đến sự ổn định của dung dịch hỗn hợp polyol tăng đáng kể, dung dịch hỗn hợp polyol được cải thiện đáng kể trong việc bị làm suy giảm bởi axit hoặc bazơ, và nhiệt độ sôi của dung dịch hỗn hợp polyol cũng tăng đáng kể.

Sau đây, glyxerol cùng với axit xitric và axit nitrilotriaxetic cũng như muối của chúng sẽ được sử dụng để làm ví dụ để minh họa cho cơ chế este hóa của dung dịch hỗn hợp polyol theo sáng chế, tuy nhiên dung dịch hỗn hợp theo sáng chế không chỉ giới hạn là bao gồm chỉ axit xitric và/hoặc axit nitrilotriaxetic cũng như muối của chúng, dung dịch hỗn hợp polyol bao gồm polyol và axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ.



(Trong công thức trên, M thể hiện một ion amoni hoặc một ion kim loại, sau đây giống nhau)

Trong phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp polyol theo sáng chế này, đầu tiên, polyetylen glycol được dùng để hấp thụ SO_x ($x = 2$ và/hoặc 3) trong khí, và sau đó dung dịch khử gốc amin với SO_x đã được hấp thụ 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 polyol đã tái sinh được tái sử dụng. Khi dung dịch hỗn hợp polyol đã được khử có hàm lượng nước tương đối cao và gây ảnh hưởng đến hiệu quả khử lưu huỳnh, việc loại bỏ nước ra khỏi dung dịch hỗn hợp polyol là cần thiết. Phương pháp loại bỏ nước bằng phương pháp gia nhiệt, hấp thụ nước bởi các chất thấm nước hoặc hỗn hợp các chất đó. Dung dịch hỗn hợp polyol đã loại bỏ nước được đưa ra để tái sử dụng.

Theo phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp polyol theo sáng chế, không có yêu cầu đặc biệt cho tổng hàm lượng SO_x trong ga trước khi khử lưu huỳnh. Tuy nhiên, để tăng khả năng khử lưu huỳnh, tổng lượng SO_x trong khí ga chứa lưu huỳnh tốt nhất là dưới 99,9% (phần trăm khối lượng).

Trong phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp polyol theo sáng chế, không có hạn chế nghiêm ngặt trong điều kiện thực hiện. Tuy nhiên, việc hấp thụ được thực hiện tốt nhất trong áp suất thường hoặc cao và nhiệt độ trong khoảng -20°C 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°C đến 300°C .

Dung dịch hỗn hợp polyol là dung dịch hỗn hợp polyol bao gồm một polyol cùng với một axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ, trong đó tổng lượng polyol cùng với axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ nhiều hơn hoặc bằng 50%, và lượng nước nhỏ hơn 50%.

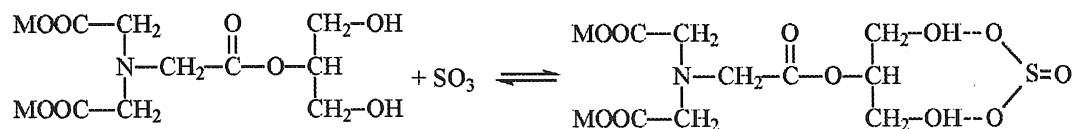
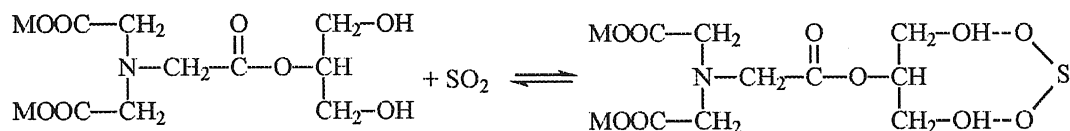
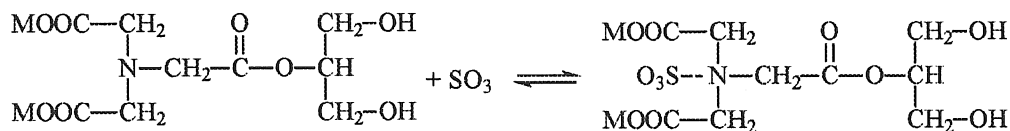
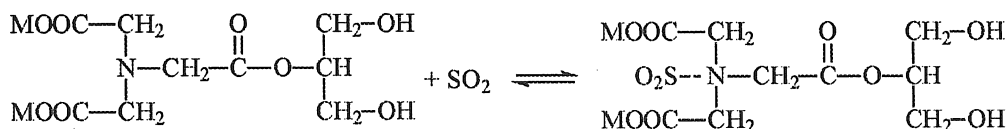
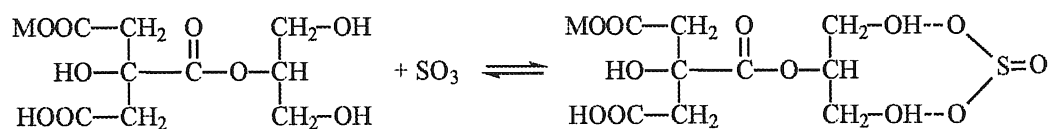
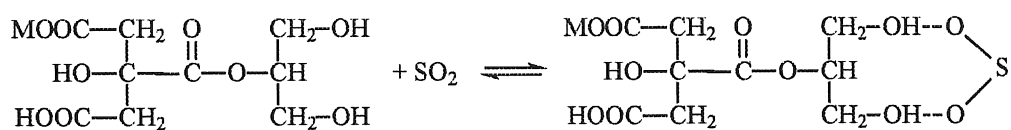
Trong phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp polyol theo sáng chế, khi dung dịch hỗn hợp polyol và SO_x bị hấp thụ được tái sinh bằng phương pháp

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.

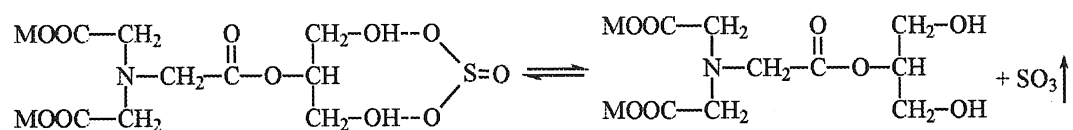
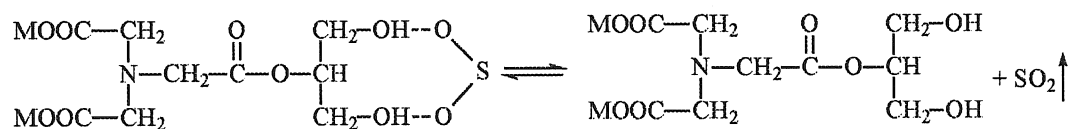
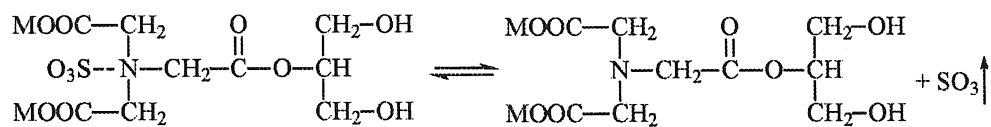
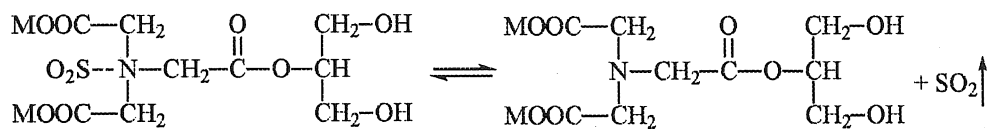
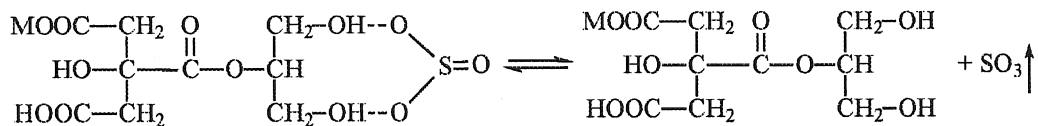
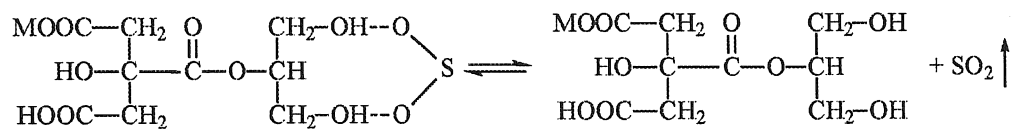
Các nguyên tắc cơ bản của sáng chế như sau:

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

Phản ứng hấp thụ dưới đây diễn ra khi khí thải hoặc các khí ga khác chứa SO_x phản ứng với dung dịch hỗn hợp polyol:



Dung dịch hỗn hợp polyol hấp thụ lưu huỳnh dioxide và lưu huỳnh trioxide 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 dioxide và/hoặc lưu huỳnh trioxide với nồng độ cao. Các phản ứng sau đây sẽ được thực hiện trong bộ tái sinh cho dung dịch nồng độ cao.



Thông qua nghiên cứu thực nghiệm, khả năng hấp thụ lưu huỳnh của dung dịch hỗn hợp polyol sẽ giảm đáng kể khi lượng nước nhiều hơn 50% (khối lượng). Do đó, nước trong dung dịch hỗn hợp polyol cần được loại bỏ càng nhiều càng tốt.

Dung dịch hỗn hợp polyol sau khi 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.

Khi lượng nước của dung dịch hỗn hợp polyol được tái sinh nhiều hơn 50% (khối lượng), và hiệu quả khử lưu huỳnh bị ảnh hưởng, cần thiết phải loại bỏ nước từ dung dịch hỗn hợp polyol. Phương pháp loại bỏ nước bằng phương pháp gia nhiệt, hấp thụ nước bởi các chất thấm nước hoặc hỗn hợp các chất đó. Dung dịch hỗn hợp polyol đã loại bỏ nước được đưa ra để tái sử dụng.

Dung dịch hỗn hợp polyol theo sáng chế là dung dịch bao gồm một polyol cùng với một axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ, trong đó tổng lượng polyol cùng với axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ nhiều hơn hoặc bằng 50%, và lượng nước nhỏ hơn 50%. Polyol là một hợp chất hữu cơ khác với etylen glycol và polyetylen glycol, chứa đồng thời hai hoặc nhiều nhóm hydroxyl trong phân tử, như propandiol, glyxerol, butandiol, butantriol, isobutandiol, isobutantriol, pentandiol, pentantriol, pentantetraol, isopentandiol, isopentantriol, isopentantetraol, polypropanol, polybutanol,... Dung dịch hỗn hợp polyol theo sáng chế có thể chứa một, hai hoặc nhiều các hợp chất polyol như đã đề cập ở trên. Để giảm độ nhớt của dung dịch hỗn hợp polyol, một lượng etylen glycol, hoặc polyetylen glycol, hoặc một hỗn hợp của etylen glycol và polyetylen glycol có thể được thêm vào dung dịch hỗn hợp polyol, lượng dung dịch thêm vào dung dịch hỗn hợp polyol nên nhỏ hơn 30%. Axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ 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, trong đó một axit hữu cơ đơn chức là một hợp chất hữu cơ chứa chỉ một nhóm axit cacboxylic trong phân tử, như các dạng amino axit, axit formic, axit axetic, axit butyric và các chất tương tự; muối của axit hữu cơ đơn chức chứa chỉ một nhóm axit cacboxylic trong phân tử, các nhóm axit cacboxylic có liên kết ion, như ion amoni và/hoặc ion natri và/hoặc ion kali và/hoặc ion magiê và/hoặc ion canxi và/hoặc ion của các kim loại

chuyển tiếp, do đó tạo nên muối của axit cacboxylic, như các loại muối của amino axit, muối của axit butyric và các chất tương tự như vậy. Khi tạo dung dịch hỗn hợp polyol, các muối của axit hữu cơ cacboxylic đơn chức có thể thu được bằng cách thêm trực tiếp axit hữu cơ đơn chức và hydroxit kim loại (và/hoặc ion amoni) và/hoặc cacbonat kim loại (và/hoặc ion amoni) vào dung dịch để phản ứng. Một axit hữu cơ đa chức là một axit hữu cơ chứa hai hoặc nhiều nhóm axit cacboxylic trong phân tử, như axit etandioic, axit propandioic, axit butandioic, axit aminoetandioic, axit nitrilotriaxetic, EDTA, axit tannin, axit polygallic, axit citric và các chất tương tự; muối của axit hữu cơ đa chức chứa hai hoặc nhiều nhóm axit cacboxylic trong phân tử, với ít nhất một nhóm axit cacboxylic có liên kết ion, như ion amoni và/hoặc ion natri và/hoặc ion kali và/hoặc ion magiê và/hoặc ion canxi và/hoặc ion của các kim loại chuyển tiếp, do đó tạo nên muối của axit cacboxylic, như muối natri của axit etandioic, muối kali của axit propandioic, muối kali của axit butandioic, muối kali của axit aminoetandioic, muối kali của axit nitrilotriaxetic, muối kali của EDTA, muối kali của axit tannin, muối kali của axit citric, và các chất tương tự. Khi tạo dung dịch hỗn hợp polyol, các muối của axit hữu cơ cacboxylic đa chức có thể thu được bằng cách thêm trực tiếp axit hữu cơ đa chức và hydroxit kim loại (và/hoặc ion amoni) và/hoặc cacbonat kim loại (và/hoặc ion amoni) vào dung dịch để phản ứng. Dung dịch hỗn hợp polyol theo sáng chế có thể chứa một hoặc hai hoặc nhiều axit hữu cơ đơn chức, axit hữu cơ đa chức và muối của axit hữu cơ đa chức, và lượng axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ trong dung dịch hỗn hợp polyol nhỏ hơn 30%.

Để cải thiện khả năng hấp thụ lưu huỳnh của dung dịch hỗn hợp polyol, một lượng chất xúc tác có thể được thêm vào dung dịch hỗn hợp polyol theo sáng chế. Các chất xúc tác có thể là amin hữu cơ, amin alkyl, 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, dietyltriamin, trietylentetraamin, tetraetylenpentaamin, polyetylenpolyamin), và amin thơm (như anilin, N-metylanilin, N-etylanilin, N-propylanilin, N-butyranilin, N,N-dimetylanilin, N,N-dietylanilin, N,N-dipropyranilin, N,N-dibutyranilin, phenylendiamin,

alpha-naphtylamin, anilin halogen, nitroanilin, anilin sulfonic và các chất tương tự). Các amin alkyl bao gồm monometanolamin, dimetanolamin, trimetanolamin, monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, N,N-dimetyletanolamin, N,N-dietyletanolamin, N,N-diisopropyletanolamin, N-metyldietanolamin, monopropanolamin, dipropanolamin, tripropanolamin, isopropanolamin, diisopropanolamin, triisopropanolamin, monobutanolamin, dibutanolamin, tributanolamin, N-hydroxyetyletylendiamin, N,N'-dihydroxyetyletylendiamin, N,N'-dihydroxyetylanilin, N-etyl-N-hydroxyetylanilin, N-metyl-N-hydroxyetylanilin, o-aminophenol, m-aminophenol, p-aminophenol, 2,4,6-tri(dimetylaminometyl)phenol, 3-dietylaminophenol, 2-amino-5-nitrophenol, aminothiaoximoaxit, N-metylpyrrolidinol, 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidin, axit xyanuric, 2-(2'-hydroxy-5'-metylphenyl)benzotriazol, axit Gamma, axit J, axit phenyl J, axit Chicago và muối của các chất này, axit H và muối của axit này, axit di-J, axit scarlet và muối của axit này và các chất tương tự. Các amit bao gồm formylamit, axetamit, DMF, MDEA, formanilit, axetanilit, propionanilit, butyrylanilit, benzyldimetylamin, benzyldietylamin, benzyldimetylpropylamin, benzyldibutylamin và các chất tương tự. Sulfons and sulfoxit bao gồm dimetyl sulfon, dietyl sulfon, dipropyl sulfon, dibutyl sulfon, bis-hydroxyetyl sulfon, dimetyl sulfoxit (DMSO), dietyl sulfoxit, dipropyl sulfoxit, dibutyl sulfoxit và các chất tương tự. Các hợp chất hữu cơ kim loại bao gồm các hợp chất hữu cơ kim loại chuyển tiếp. Các chất xúc tác trong dung dịch hỗn hợp polyol có thể gồm bất kỳ một, hai hoặc nhiều hợp chất được đề cập ở trên. 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) theo 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 polyol 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 polyol 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 canxi sulfit, hoặc amoni sulfat và amoni sulfit. Đối với phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp polyol 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 (Sáng chế số ZL200910009058.1)” và “Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí bằng etylen glycol (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 thống và thậm chí khiến hệ thống ngừng hoạt động. Đối với phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch hỗn hợp polyol 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 polyol 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 polyol 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 công nghiệp khác và các khí thải 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 polyol 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 theo 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 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. Chất 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.

Các 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 và/hoặc bụi lưu huỳnh 8 có thể được sản xuất hoặc tích lũy, và được tách ra khỏi phần lớn dung dịch khử lưu huỳnh. Các bột và/hoặc bụi lưu huỳnh được tách 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.

Các 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 và/hoặc bụi lưu huỳnh 8 có thể được sản xuất hoặc tích lũy, và được tách ra khỏi phần lớn dung dịch khử lưu huỳnh. Các bột và/hoặc bụi lưu huỳnh được tách 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 tro 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 tro được chuyển thành sản phẩm phụ của dung dịch khử 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 được chuyển thành sản phẩm phụ của dung dịch khử lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit có độ tinh khiết cao. Trong khi đó, bột và/hoặc bụi lưu huỳnh 8 có thể được sản xuất hoặc tích lũy, và được tách ra khỏi phần lớn dung dịch khử lưu huỳnh. Các bột và/hoặc bụi lưu huỳnh được tách 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 150 ml dung dịch hỗn hợp polyol 16 tinh khiết 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 chứa dung dịch hỗn hợp polyol 16 tại nhiệt độ phòng và đi qua dung dịch hỗn hợp polyol 16. Lưu huỳnh dioxit trong khí đã được hấp thụ bởi dung dịch hỗn hợp polyol 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 polyol 16 được đo theo phép chuẩn độ iot. Sau đó, bình hấp thụ chứa dung dịch hỗn hợp polyol với lưu huỳnh 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 polyol 16 đã được đo và có thể sử dụng như dung dịch hỗn hợp polyol 16 với lưu huỳnh dioxit được hấp thụ đã được tái sinh. Như được thể hiện tại 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 thống 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 (trong thí nghiệm này là N_2) được tác dụng đủ với dung dịch hỗn hợp polyol 16 chứa lưu huỳnh dioxit. Tại thời điểm này, lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp polyol 16 đã được chuyển hóa thành khí 19 dùng cho việc tách khí (trong thí nghiệm này là N_2). Tại thời điểm này, khí 19 dùng cho việc tách khí (trong thí nghiệm này N_2) 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 polyol 16 đã được tái sinh được đo theo phép chuẩn độ iot. Sự hấp thụ và tái sinh dung dịch hỗn hợp polyol 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 thống 60% glycerin (glyxerol) + 3,3% axit xitric + 4% muối natri của axit xitric + 32,7% H_2O , một hệ thống 60% glycerin + 3% axit xitric + 8% muối natri của axit xitric + 29% H_2O , một hệ thống 60% glycerin + 8% muối natri của axit xitric + 32% H_2O , một hệ thống 50% glycerin + 43,5% nước + 6,5% EDTA muối dinatri, một hệ thống 50% glycerin + 40% nước + 10% EDTA muối dinatri, một hệ thống 65% glycerin + 20% axit axetic + 13% nước + 2% muối kali của axit axetic, một hệ thống 60% glycerin + 30% nước + 7,8% muối dikali axit oxalic + 2,2% axit oxalic, và một hệ thống 70% glycerin + 30% nước. Thông tin thí nghiệm được liệt kê tương ứng từ bảng 1 đến 8.

Bảng 1 Sự hấp thụ và thoát ra SO_2 với 60% glycerin +3,3% axit xitric+4% muối natri của axit xitric+32,7% H_2O (150mL)

Số lần hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO_2 trong khí khoảng 1%) L (lit)	Lượng lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hỗn hợp polyol sau khi hấp thụ $C_{SO_2}^*$ (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 ($^{\circ}C$)	Thời gian tái sinh T (phút)	Sự hấp thụ dung dịch hỗn hợp polyol sau khi tái sinh
1	15	2,1056	0,6479	130	30	không có sự thay đổi màu sắc
2	15	2,2676	0,5831	130	30	
3	15	2,1704	0,5183	130	30	
4	15	2,2028	0,5507	130	30	
5	15	2,4295	0,2592	130	30	
6	30	3,1746	0,2592	130	30	
7	15	2,2028	0,1296	130	30	
8	15	2,3648	0,1296	130	30	
9	15	2,1056	0,1296	130	30	
10	15	2,4943	0,2592	130	30	
11	15	2,3972	0,1296	130	30	
12	15	2,6563	0,9718	130	30	

Bảng 2 Sự hấp thụ và thoát ra SO₂ với 60% glycerin +3% axit xitric+8% muối natri của axit xitric+29% H₂O (150mL)

Số lần hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO ₂ trong khí khoảng 1%) L (lit)	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	3,3042	0,3563	130	45	không có sự thay đổi màu sắc
2	15	2,5915	0,4859	130	30	
3	15	2,9802	0,5507	130	30	
4	15	3,0774	0,5183	130	30	
5	15	2,7535	0,6479	130	30	
6	15	2,7859	0,2592	130	30	
7	15	2,6239	0,1296	130	30	
8	15	2,6563	0,1296	130	30	
9	15	2,6887	0,2592	130	30	
10	15	2,5591	0,1296	130	30	
11	15	2,5267	0,1296	130	30	
12	15	2,6563	0,2592	130	30	

Bảng 3 Sự hấp thụ và thoát ra SO₂ với 60% glycerin+8% muối natri của axit xitric+32% H₂O (150mL)

Số lần hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO ₂ trong khí khoảng 1%) L	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
----------------------------	--	---	---	--------------------------	-----------------------------	--

	(lit)					
1	15	2,3972	0,1296	130	30	không có sự thay đổi màu sắc
2	15	2,6563	0,9718	130	30	
3	15	3,3042	1,4577	130	30	
4	22	4,6971	1,1014	130	30	
5	15	2,9478	1,6197	130	30	

Bảng 4 sự hấp thụ và sự giải hấp của SO₂ với 50% glyxerin+43,5% H₂O+6,5% EDTA muối dinatri(150mL)

Số lần hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO ₂ trong khí khoảng 1%) L (lit)	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	2,7535	0,2592	130	45	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	17	2,4295	0,3887	130	30	
3	15	2,5591	0,4535	130	30	
4	15	2,5915	0,3239	130	30	
5	15	3,0126	1,1338	130	30	
6	15	2,9155	0,8422	130	30	
7	15	3,4985	0,8746	130	30	
8	15	3,4014	0,7775	130	30	
9	15	3,4985	0,8098	130	30	
10	15	3,5633	1,1014	130	30	
11	15	3,0774	0,6479	130	30	
12	15	2,9155	0,7127	130	30	
13	15	3,2394	0,7775	130	30	
14	15	3,4014	0,6479	130	30	
15	15	3,3042	0,8098	130	30	
16	15	3,1098	0,6479	130	30	
17	15	3,0774	0,5831	130	30	
18	15	2,9155	0,7127	130	30	
19	15	3,0126	0,7451	130	30	
20	15	3,2394	0,8422	130	30	
21	15	3,0774	0,7775	130	30	

Bảng 5 sự hấp thụ và sự giải hấp của SO₂ với 50% glycerin+40% H₂O+10% EDTA muối dinatri (150mL)

Số lần hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO ₂ trong khí khoảng 1%) L (lit)	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	3,4985	0,1296	130	45	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	2,1056	0,6479	130	30	
3	15	2,7211	0,7127	130	30	
4	15	2,7535	0,7775	130	30	
5	15	3,5633	1,1014	130	30	
6	15	3,4014	0,7127	130	30	
7	15	3,2394	0,6479	130	30	
8	15	3,1746	0,6803	130	30	
9	15	3,1422	0,5831	130	30	
10	15	2,7859	1,0366	130	30	
11	15	2,9155	0,8746	130	30	
12	15	2,8507	0,8098	130	30	
13	17	2,9802	0,9718	130	30	
14	15	2,9155	0,9070	130	30	
15	15	3,0774	0,9718	130	30	
16	15	2,8507	0,5831	130	30	
17	15	2,9155	0,6479	130	30	
18	15	2,7535	0,5183	130	30	
19	15	2,8507	0,6803	130	30	
20	15	2,7535	0,6479	130	30	
21	15	2,9155	0,8098	130	30	
22	15	2,7535	0,6803	130	30	

Bảng 6 Sự hấp thụ và giải hấp của SO₂ với 65% glycerin+20% axit axetic+13% nước+2% muối kali của axit axetic (150mL)

Số lần hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO ₂ trong khí khoảng 1%) L (lit)	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	1,3605	0,1296	130	30	không có sự thay đổi màu sắc
2	15	1,9436	0,1296	130	30	
3	15	2,0732	0,1296	130	30	
4	15	2,1056	0,1296	130	30	
5	15	2,0408	0,1296	130	30	
6	15	1,9436	0,1296	130	30	
7	15	2,0084	0,1296	130	30	
8	15	2,1056	0,1296	130	30	
9	15	2,1056	0,1296	130	30	
10	15	2,0732	0,1296	130	30	

Bảng 7 Sự hấp thụ và thoát ra SO₂ với 60% glyxerin +30% nước+7.8% muối kali của axit oxalic+2.2% axit oxalic(150mL)

Số lần hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO ₂ trong khí khoảng 1%) L (lit)	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	1,6197	0,1296	130	30	Dung dịch trở thành màu trắng sữa và hơi đục trong quá trình hấp thụ, và
2	15	1,6197	0,1296	130	30	
3	15	1,5549	0,1296	130	30	
4	15	1,4577	0,1296	130	30	
5	15	1,3605	0,1296	130	30	
6	15	1,2958	0,1296	130	30	
7	15	1,2958	0,1296	130	30	

8	15	1,2310	0,1296	130	30	dung dịch trở nên không màu khi tái sinh
9	15	1,3605	0,1296	130	30	
10	15	1,2958	0,1296	130	30	

Bảng 8 sự hấp thụ và sự giải hấp của SO₂ với 70% glyxerin+30% H₂O (100mL)

Số lần hấp thụ và tái sinh	Lượng khí được hấp thụ (lượng khí SO ₂ trong khí khoảng 1%) L (lit)	Lượng lưu huỳnh dioxid trong dung dịch hỗn hợp polyol sau khi hấp thụ C [*] _{SO2} (g/L)	Lượng lưu huỳnh dioxid 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	1,0042	0,1296	130	30	không có sự thay đổi màu sắc
2	15	1,0366	0,1296	130	30	
3	15	0,9070	0,1296	130	30	
4	15	0,9394	0,1296	130	30	
5	15	0,9718	0,1296	130	30	
6	15	0,9070	0,1296	130	30	
7	15	0,8746	0,1296	130	30	
8	15	0,8746	0,1296	130	30	
9	15	0,8422	0,1296	130	30	
10	15	0,8422	0,1296	130	30	

Từ Bảng 8 thể hiện sự hấp thụ và giải hấp của SO₂ với 70% glyxerin+30% H₂O (100mL), có thể thấy được hiệu quả tái sinh tốt khi dung dịch chỉ sử dụng glyxerin và nước để hấp thụ lưu huỳnh dioxid, tuy nhiên, khả năng hấp thụ lưu huỳnh dioxid thấp, do đó không thể sử dụng như chất khử lưu huỳnh dioxid trong khí.

Từ các thông số thực nghiệm từ Bảng 1 đến 7, có thể thấy rằng các dung dịch hỗn hợp polyol có ảnh hưởng tốt đến sự hấp thụ và tái sinh của SO₂. Điều này cho thấy rằng các hệ thống 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: cho dung dịch hỗn hợp polyol bao gồm hỗn hợp polyol và axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ tiếp xúc với khí chứa SO_x để hấp thụ SO_x trong khí, trong đó $x=2$ và/hoặc 3; trong đó polyol là propandiol, butandiol, butantriol, isobutandiol, isobutantriol, pentandiol, pentantriol, pentantetraol, isopentandiol, isopentantriol, isopentantetraol, polypropanol, polybutanol, hoặc hỗn hợp của các chất này.
2. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí theo điểm 1, trong đó polyol được lựa chọn từ nhóm bao gồm: butantriol, isobutantriol, pentantriol, pentantetraol, isopentantriol, isopentantetraol, và hỗn hợp của các chất này.
3. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí theo điểm 1, trong đó dung dịch hỗn hợp polyol còn chứa một phần bao gồm etylen glycol, hoặc polyetylen glycol, hoặc một hỗn hợp etylen glycol và polyetylen glycol, trong đó khối lượng của một phần dung dịch hỗn hợp polyol nhỏ hơn 30%.
4. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí theo điểm 1, trong đó axit hữu cơ bao gồm axit hữu cơ đơn chức và axit hữu cơ đa chức; muối của axit hữu cơ bao gồm muối của axit hữu cơ đơn chức và muối của axit hữu cơ đa chức.
5. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí theo điểm 4, trong đó axit hữu cơ đơn chức được lựa chọn từ nhóm bao gồm: axit formic, axit axetic, axit butyric, amino axit và hỗn hợp của các chất này; axit hữu cơ đa chức được lựa chọn từ nhóm bao gồm: axit etandioic, axit propandioic, axit butandioic, axit aminoetandioic, axit nitrilotriaxetic, EDTA, axit tannin, axit polygallic và axit xitric, và hỗn hợp của các chất này; muối của axit hữu cơ đơn chức được lựa chọn từ nhóm bao gồm: muối của cacboxylic được tạo thành bởi nhóm cacboxyl của axit hữu cơ đơn chức liên kết với ion amoni, ion natri, ion kali, ion magie, ion canxi, ion của các kim loại chuyển tiếp, và hỗn hợp của các chất này; muối của axit hữu cơ đa chức được lựa chọn từ nhóm bao gồm: muối của cacboxylic được tạo thành bởi nhóm cacboxyl của axit hữu cơ đa chức liên kết với ion amoni, ion natri, ion kali, ion magie, ion canxi, ion của các kim

loại chuyển tiếp, và hỗn hợp của các muối này.

6. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí theo điểm 1, trong đó tổng lượng polyol cùng với axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ trong dung dịch hỗn hợp polyol nhiều hơn hoặc bằng 50%, lượng nước nhỏ hơn 50%, và lượng axit hữu cơ và/hoặc muối của axit hữu cơ trong dung dịch hỗn hợp polyol nhỏ hơn 30%.

7. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí theo điểm 1, trong đó dung dịch hỗn hợp polyol chứa một lượng nhất định chất xúc tác, chất xúc tác có thể là một hoặc nhiều amin hữu cơ, alkylol amin, amit, sulfon, sulfoxit và hợp chất cơ kim, và lượng chất xúc tác trong dung dịch hỗn hợp polyol nhỏ hơn 10%.

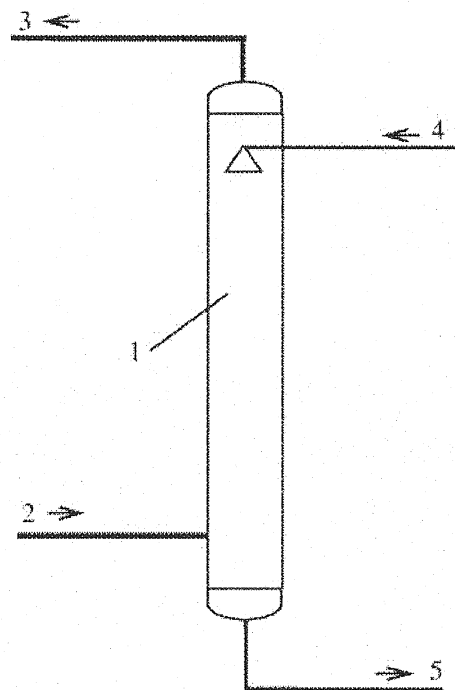
8. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí theo điểm 1, trong đó dung dịch hỗn hợp polyol hấp thụ SO_x trong khí dưới áp suất bình thường hoặc cao tại nhiệt độ hấp thụ từ -20°C đến 80°C .

9. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí theo điểm 1, trong đó dung dịch hỗn hợp polyol SO_x được tái sinh bởi một hoặc nhiều phương pháp: 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 tại nhiệt độ tái sinh từ 0 đến 300°C ; để giải phóng khí lưu huỳnh dioxide và/hoặc lưu huỳnh trioxide, và dung dịch hỗn hợp polyol được tái sinh để tái sử dụng.

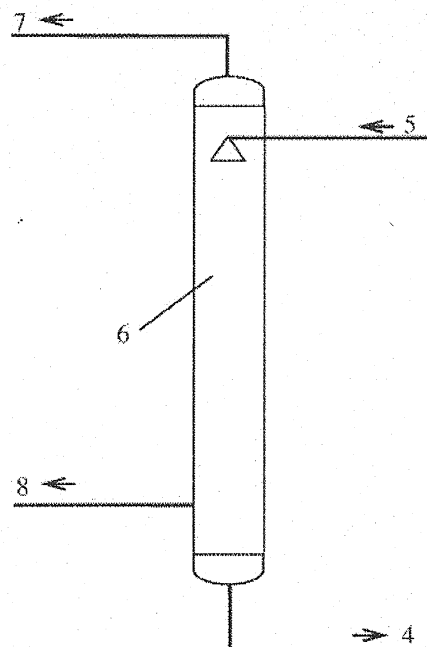
10. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí theo điểm 1, trong đó khí là khí ống khói, khí thải và/hoặc khí nguyên liệu công nghiệp chứa SO_x .

11. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí theo điểm 1, trong đó polyol là propandiol, butandiol, isobutandiol, pentandiol, isopentandiol, polypropanol, polybutanol, hoặc hỗn hợp của các chất này.

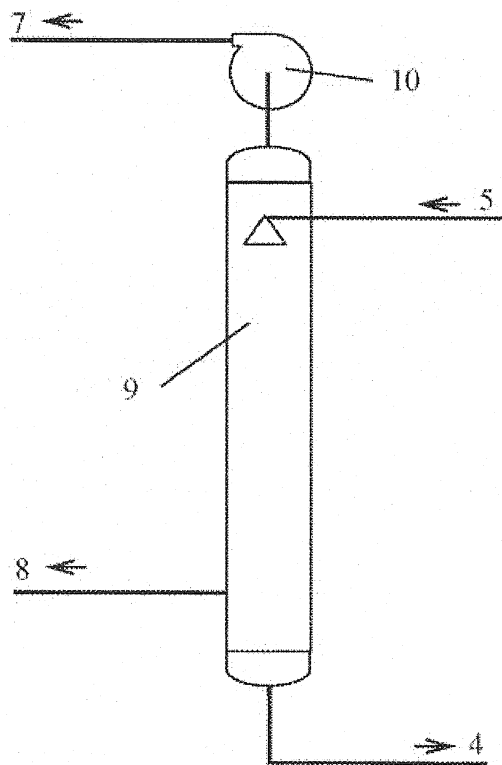
12. Phương pháp loại bỏ SO_x ra khỏi khí theo điểm 1, trong đó polyol là polypropanol, polybutanol, hoặc hỗn hợp của các chất này.



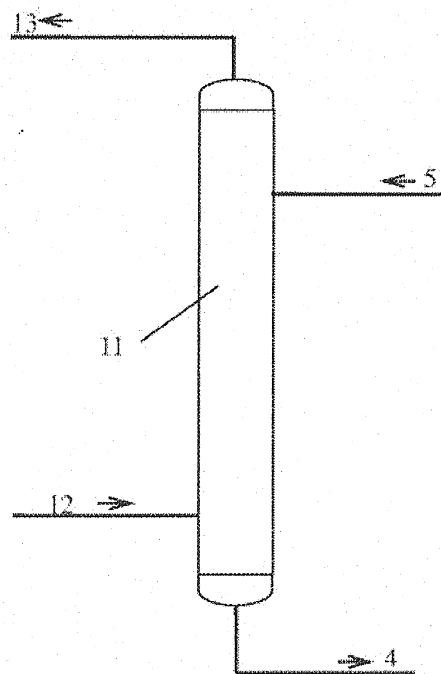
HÌNH 1



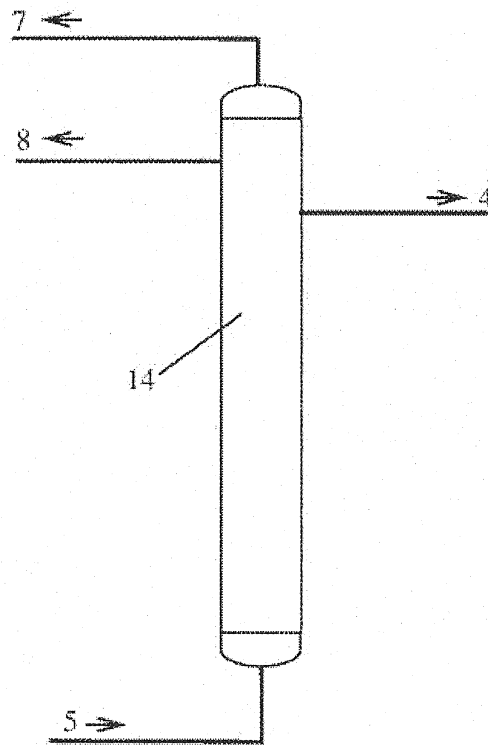
HÌNH 2



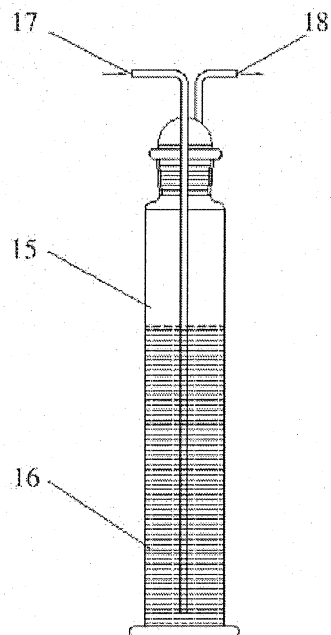
HÌNH 3



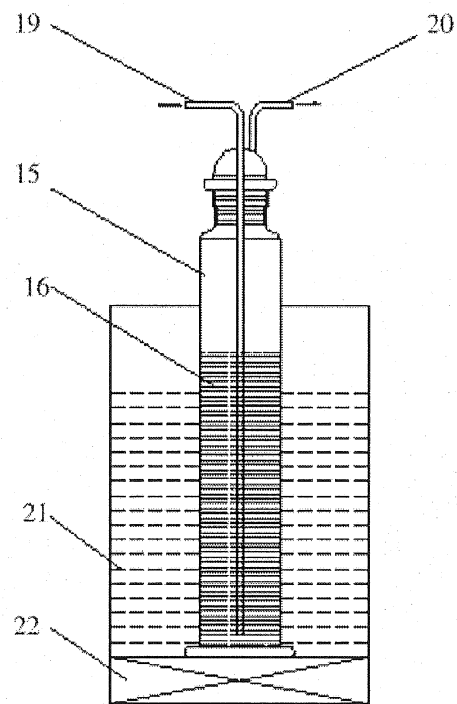
HÌNH 4



HÌNH 5



HÌNH 6



HÌNH 7