



(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)



1-0030892

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

(21) 1-2016-01066

(22) 04/09/2014

(86) PCT/CN2014/085924 04/09/2014

(87) WO2015/035878 19/03/2015

(30) 201310409296.8 10/09/2013 CN

(45) 25/01/2022 406

(43) 25/08/2016 341A

(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)

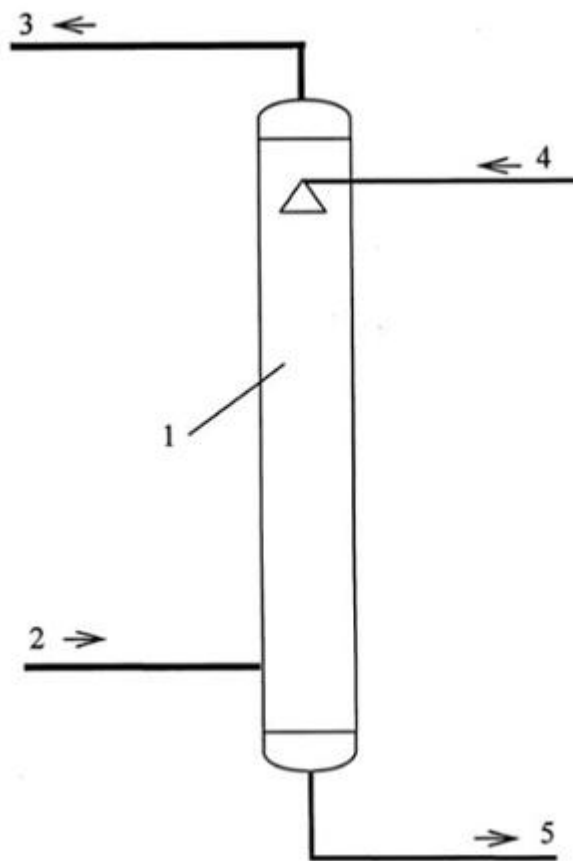
No. 5 Yiheyuan Road, Haidian District Beijing 100871 (CN)

(72) WEI, Xionghui (CN); SUN, Shaoyang (CN); ZOU, Meihua (CN); XIAO, Jianbai
(CN); LI, Lifang (CN); CHEN, Li (CN); HU, Chun (CN); LI, Xiangbin (CN); WAN,
Mingjin (CN).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP LOẠI BỎ SO_x KHỎI KHÔNG KHÍ BẰNG POLYETYLEN
GLYCOL BIẾN ĐỔI

(57) Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi không khí bằng cách sử dụng dung dịch polyetylen glycol biến đổi để hấp thụ SO_x trong không khí. Dung dịch polyetylen glycol biến đổi phản ứng với không khí chứa SO_x và hấp thụ SO_x trong không khí, trong đó x = 2 và/hoặc 3, polyetylen glycol biến đổi là sản phẩm thu được từ quá trình ete hóa nhóm hydroxyl trong phân tử etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol và có công thức chung: R₁-(O-C₂H₄)_n-O-R₂, trong đó, n là số nguyên dương, R₁ and R₂ giống hoặc khác nhau và là anky, ankenyl, ankynyl, axyl hoặc aryl.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp làm sạch khí đốt, khí thải chứa lưu huỳnh, và/hoặc khí thải nhiên liệu công nghiệp, đặc biệt là phương pháp chi tiết nhằm loại bỏ SO_x (x bằng 2 và/hoặc 3) khỏi khí đốt, khí thải chứa SO_x , và/hoặc khí thải nhiên liệu công nghiệp.

Tình trạng kỹ thuật theo sáng chế

Việc tiêu thụ và thải ra các loại khí đốt, khí thải nhiên liệu công nghiệp chứa lưu huỳnh và các loại khí thải khác ngày càng tăng do sự phát triển nhanh chóng của nền công nghiệp. Việc xả khí thải chứa lưu huỳnh gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, dưới các hình thức như mưa axit, axit ăn mòn công trình, các bệnh về hô hấp và các bệnh về da v.v., chúng có hại trực tiếp đến sức khỏe con người. Qua nhiều năm, các nhà nghiên cứu khoa học và công nghệ ở các quốc gia đã tập trung nghiên cứu quá trình khử lưu huỳnh trong khí thải, khí thải nhiên liệu công nghiệp chứa lưu huỳnh và các loại khí thải khác và đã ghi nhận được rất nhiều tài liệu. Quá trình khử lưu huỳnh trong khí thải, khí thải nhiên liệu công nghiệp chứa lưu huỳnh và các loại khí thải khác nhanh chóng nhận được nhiều sự quan tâm cùng với nhận thức về môi trường ngày càng lớn. Tuy nhiên, cho đến nay chúng ta vẫn chưa đạt được những bước đột phá trong kỹ thuật khử lưu huỳnh trong khí thải, khí thải nhiên liệu công nghiệp chứa lưu huỳnh và các loại khí thải khác. Vấn đề khử lưu huỳnh trong khí thải, khí thải nhiên liệu công nghiệp chứa lưu huỳnh và các loại khí thải khác vẫn là một vấn đề vô cùng thách thức.

Các dạng hiện có của quá trình khử lưu huỳnh trong khí thải, khí thải nhiên liệu công nghiệp chứa lưu huỳnh và các loại khí thải khác chủ yếu gồm khử lưu huỳnh ướt và khử lưu huỳnh khô. Quá trình khử lưu huỳnh ướt gồm phương pháp lọc ẩm, phương pháp đá vôi và vôi tôi, phương pháp sử dụng kim loại kiềm, phương pháp kiềm hóa, phương pháp amoniac và phương pháp sử dụng chất chứa gốc amin và hydroxit. Quá trình khử lưu huỳnh khô gồm phương pháp oxit kim loại, phương pháp oxit kẽm, phương pháp oxit mangan, phương pháp oxit coban, phương pháp oxit crom, phương pháp oxit molybden và phương pháp than hoạt tính. Phương pháp lọc ẩm, đá vôi và

vôi tôi được sử dụng ở Trung Quốc. Phương pháp lọc ẩm, đá vôi và vôi tôi phương pháp sử dụng kim loại kiềm, phương pháp kiềm hóa, phương pháp amoniac và phương pháp sử dụng chất chứa gốc amin và hydroxit được sử dụng rộng rãi ở các nước phát triển. Phương pháp lọc ẩm có nhược điểm là tiêu thụ nhiều nước, nước đã sử dụng không thể tái chế, ô nhiễm thứ cấp nghiêm trọng gây ra do xả thải nước chứa lưu huỳnh và hiệu quả khử lưu huỳnh thấp. Phương pháp đá vôi và vôi tôi tốt hơn so với phương pháp lọc ẩm. Tuy nhiên, phương pháp đá vôi và vôi tôi có nhược điểm là tạo ra các chất thải rắn như canxi sunfat, canxi sunfit và canxi cacbonat, tiêu thụ một lượng lớn đá vôi và canxi oxit, thiết bị cồng kềnh, cần đầu tư lớn, cả thiết bị có xu hướng bị tắc do chất rắn kết tủa sinh ra trong quá trình hấp thụ. Hơn nữa, canxi hydroxit thường ưu tiên phản ứng với cacbon dioxide trong quá trình hấp thụ do đá vôi và canxi hydroxit tan một lượng nhỏ trong nước, sau đó cùng với các oxit của lưu huỳnh, hiệu quả khử lưu huỳnh của phương pháp vôi tôi không đạt như mong muốn. Ngoài ra, phương pháp vôi tôi có nhược điểm xả nhiều nước thải hơn và gây ô nhiễm thứ cấp nghiêm trọng. Phương pháp sử dụng kim loại kiềm, phương pháp kiềm hóa, phương pháp amoniac và phương pháp sử dụng chất chứa gốc amin và hydroxit được sử dụng chủ yếu cho việc khử lưu huỳnh của khí thải chứa tương đối nhiều lưu huỳnh dioxide (khí sinh ra do luyện kim như thép và đồng, trong đó lượng lưu huỳnh dioxide có thể lên tới 8% hoặc hơn) và lưu huỳnh dioxide bị loại bỏ lại được tái tạo. Những phương pháp này không phù hợp cho việc khử lưu huỳnh của khí thải thông thường do yêu cầu kỹ thuật tương đối cao, tiêu thụ năng lượng lớn và nhu cầu vật liệu để xây dựng thiết bị lớn. Trong khi đó, sự ăn mòn thiết bị là vấn đề cực kỳ nghiêm trọng đối với các quy trình khử lưu huỳnh của khí thải, khí thải nhiên liệu công nghiệp chứa lưu huỳnh và các loại khí thải khác hiện đang được sử dụng.

Cho đến nay, các loại khí hiếm khi phải qua quá trình xử lý khử lưu huỳnh trước khi được xả vào không khí. Những khí đó vẫn còn hàm lượng lưu huỳnh khá cao ngay cả khi chúng đã qua quá trình khử lưu huỳnh. Các phương pháp khử lưu huỳnh hiện tại như phương pháp HiPure, phương pháp Benkfield, phương pháp G-V, phương pháp A.D.A, phương pháp lọc ẩm, phương pháp đá vôi và vôi tôi, phương pháp sử dụng kim loại kiềm, phương pháp kiềm hóa, phương pháp amoniac, phương pháp sử dụng chất chứa gốc amin và hydroxit, phương pháp khử tanin và phương pháp sulfalon, 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 oxit molybden và phương pháp than hoạt tính được sử dụng làm phương pháp khử lưu huỳnh chính nhằm loại bỏ hydro sunfua khỏi khí thải nhiên liệu công nghiệp, song lại không phổ biến để loại bỏ hydro sunfua khỏi không khí nói chung. Lý do chủ yếu cho điều này là các phương pháp khử lưu huỳnh này có hiệu quả thấp, chi phí vận hành cao, đầu tư thiết bị lớn, vấn đề ăn mòn thiết rất nghiêm trọng, hiệu quả khử lưu huỳnh không đạt như kỳ vọng, tỉ lệ loại bỏ lưu huỳnh hữu cơ thấp^[1-3]. Kỹ thuật khử lưu huỳnh bằng metanol ở nhiệt độ thấp^[4] là phương pháp vật lý hấp thụ hydro sunfua, cacbonyl sunfua, cacbon disunfua và cacbon dioxit và được sử dụng rộng rãi cho việc khử cacbon và khử lưu huỳnh trong khí thải nhiên liệu ở các công ty hóa chất quy mô lớn. Tuy nhiên, do metanol có nhiệt độ sôi thấp, dễ bay hơi và có áp suất hơi bão hòa cao, nên nó thường phải được vận hành ở môi trường áp suất cao và nhiệt độ thấp (dưới -10°C) và do vậy tiêu thụ rất nhiều năng lượng, hao tổn metanol nghiêm trọng, quy trình phức tạp, vận hành không linh hoạt và tổng chi phí vận hành lớn. Phương pháp metanol ở nhiệt độ phòng^[5] là phương pháp hấp thụ hydro sunfua, cacbonyl sunfua, cacbon disunfua và cacbon dioxit trong không khí bằng dung dịch hỗn hợp 60% metanol và 40% dietanol amin và sau đó giải phóng hydro sunfua, cacbonyl sunfua, cacbon disunfua và cacbon dioxit bằng cách đun nóng và giảm áp suất. Tuy nhiên, do metanol có nhiệt độ sôi thấp, dễ bay hơi, áp suất bão hòa hơi cao, khí sinh ra chứa một lượng lớn metanol, do đó dẫn đến nhiều thành phần bị phân tán và hao hụt metanol nghiêm trọng. Thêm vào đó, mức độ ổn định hóa học của dung dịch khá thấp với lí do dietanol amin chúng dễ bị phân hủy do bị oxy hóa sau khi tiếp xúc với ánh sáng và không khí. Vì vậy, sau khi hydro sunfua, cacbonyl sunfua, cacbon disunfua và cacbon dioxit được khử oxy và xả ra bằng cách đun nóng và giảm áp suất khi áp dụng phương pháp tái tạo dung dịch, phương pháp Claus có thể được sử dụng nhằm chuyển đổi lượng khí thoát ra chứa lưu huỳnh thành lưu huỳnh. Điều này dẫn đến lượng năng lượng tiêu thụ lớn, hao hụt metanol và dietanol amin, quy trình phức tạp, vận hành kém linh hoạt và tổng chi phí vận hành lớn. Các phương pháp được mô tả trên đây chủ yếu được dùng cho việc loại bỏ chất hữu cơ chứa lưu huỳnh như hydro sunfua, cacbonyl sunfua và cacbon disunfua trong không khí, chứ không phải để loại bỏ SO_2 và/hoặc SO_3 .

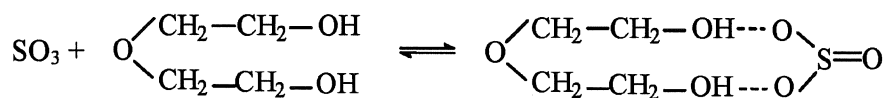
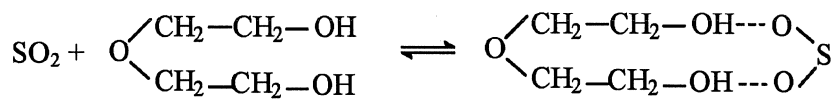
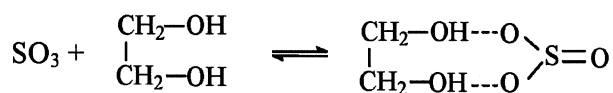
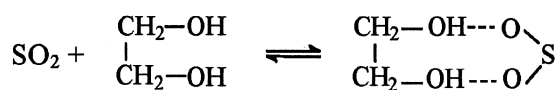
Dung dịch urotropin chứa glyxerol (glyxerin) nhằm mục đích hấp thụ SO_2 trong khí thải ^[6]. Tuy nhiên, urotropin có vẻ như có xu hướng bị phân hủy do oxy hóa bởi khí oxy xuất hiện trong khí thải sau khi tiếp xúc với nó trong một thí nghiệm thực tế, dẫn đến tính chất hóa học của dung dịch không ổn định. Ngoài ra, urotropin là một sản phẩm hóa học và y học rất đắt và không phải lúc nào cũng có sẵn. Vì thế, phương pháp này không thể được sử dụng rộng rãi do chi phí vận hành cao và hiệu suất khử lưu huỳnh không ổn định.

Dung dịch đệm chứa axit axetic và amoniac mang ion Fe^{2+} and Fe^{3+} ^[7-9] được sử dụng cho việc khử lưu huỳnh của khí trộn nước, vốn có hiệu quả tương đối cao trong việc khử lưu huỳnh và độ ăn mòn thấp. Tuy nhiên, dung dịch không ổn định do ảnh hưởng của ion và muối. Trong phương pháp sử dụng sắt – dung dịch kiềm nhằm xúc tác cho quá trình khử cacbon, lưu huỳnh và xyanua khỏi không khí, dung dịch kiềm chứa các ion sắt được sử dụng để hấp thụ lưu huỳnh trong không khí. Phương pháp này có thể được sử dụng để loại bỏ nhiều dạng khác nhau của lưu huỳnh khỏi không khí và có kết quả khử lưu huỳnh hơn so với phương pháp khử lưu huỳnh ướt thông thường trong khí có chứa lượng lưu huỳnh thấp. Tuy nhiên, các ion sắt không ổn định trong dung dịch kiềm và một lượng lớn kết tủa sắt (III) hydroxit hoặc sắt (II) hydroxit sẽ được sinh ra. Đồng thời, một số lượng lớn các kết tủa của sắt (III) sunfua hoặc sắt (II) sulfua sẽ được tạo ra khi sắt – dung dịch kiềm tác dụng với khí chứa lưu huỳnh. Do đó mà lượng ion sắt trong dung dịch sẽ bị giảm đi nhanh chóng và hiệu quả của việc khử lưu huỳnh cũng sẽ bị giảm đi đáng kể. Thêm vào đó, hiện tượng gây cản trở thấp khử lưu huỳnh cũng xuất hiện. Vì thế, phương pháp này không phù hợp để khử lưu huỳnh trong khí có lượng lưu huỳnh cao^[10]. Để cải thiện vấn đề này, các tác giả cố gắng tiến hành khử lưu huỳnh bằng “dung dịch kim loại - kiềm” chứa các vi sinh vật ở áp suất trung bình hoặc lớn hơn và đạt được kết quả tốt trong việc khử lưu huỳnh^[11]. Hơn thế nữa, đề nghị hấp thụ hydro sunfua bằng etylen glycol, hoặc este etylen glycol, hoặc dung dịch ete dietylen glycol monometyl cũng được đưa ra. Sau đó, lưu huỳnh dioxit được thổi vào dung dịch hữu cơ cùng với hydro sunfua đã được hấp thụ và hydro sunfua sẽ phản ứng với lưu huỳnh dioxit tạo ra lưu huỳnh cũng như cho phép tái tạo dung dịch hữu cơ nhằm tái sử dụng^[12-14]. Mặc dù phương pháp tái tạo dung dịch etylen glycol chứa hydro sunfua bằng lưu huỳnh dioxit rất đơn giản, song lượng lưu huỳnh dioxit là có hạn và không phải lúc nào cũng có. Thêm vào đó, cần có các thiết

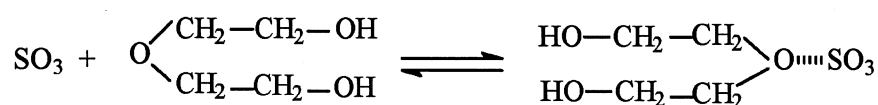
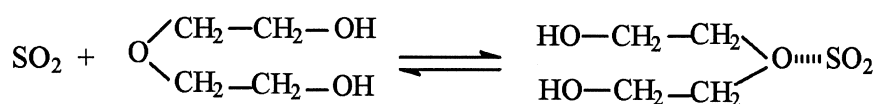
bị đặc biệt và phương pháp an toàn trong quá trình vận chuyển. Vì vậy, phương pháp này có nhược điểm là chi phí vận hành cao và phương pháp đảm bảo an toàn rất nghiêm ngặt. Có đề nghị cho rằng hấp thụ hydro sunfua, lưu huỳnh hữu cơ và nước trong khí tự nhiên hoặc các khí khác bằng dung dịch etylen glycol, hoặc dung dịch hỗn hợp chứa etylen glycol và amin gốc alkan, hoặc dung dịch hỗn hợp chứa etylen glycol và amin gốc alkan và natri cacbonat, hoặc ete etylen glycol dimetyl hoặc dung dịch ete dietanol dimetyl, hoặc dung dịch hỗn hợp chứa amin dietyl, dietylglycol, trietylglycol và ete trietylglycolmetyl, hoặc dung dịch hỗn hợp chứa amin và axetal aldehyt, hoặc dung dịch hỗn hợp chứa ete dietylglycol monometyl và sắt (III) nitrilotriaxetat^[15-23]. Tuy nhiên, những quy trình được miêu tả trên đây chỉ được sử dụng cho việc khử lưu huỳnh trong khí thải nhiên liệu công nghiệp với số lượng lớn để loại bỏ hydro sunfua, cacbonyl sulfua, and cacbon disulfua, nhưng không được dùng để khử lưu huỳnh trong khí thải và các khí khác nhằm loại bỏ SO_x (bao gồm SO₂ và hoặc SO₃).

Văn bằng sáng chế trước đó của tác giả như sáng chế “Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi không khí bằng polyetylen glycol (Sáng chế số ZL200910009058.1)” và “Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi khí thải bằng etylen glycol (Sáng chế số ZL200710110446.X)” đã có những kết quả khử lưu huỳnh tích cực khi thử nghiệm trên các sản phẩm công nghiệp. Tuy nhiên, một lượng nhỏ các dung dịch etylen glycol và polyetylen glycol sẽ bị hỏng trong quá trình tái tạo bằng cách đun nóng, điều này làm gia tăng chi phí vận hành và hiệu quả khử lưu huỳnh. Có thể thấy rằng lưu huỳnh dioxit và lưu huỳnh trioxit chủ yếu phản ứng với hydroxyl trong các phân tử của etylen glycol hoặc polyetylen glycol và đồng thời tạo thành liên kết yếu với liên kết ete trong polyetylen glycol khi phản ứng với etylen glycol hoặc polyetylen glycol. Cơ chế phản ứng như sau:

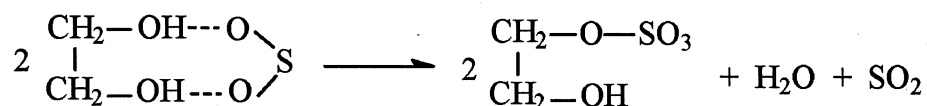
Lấy etylen glycol và dietylen glycol làm ví dụ, các phản ứng hóa học sẽ diễn ra như sau:



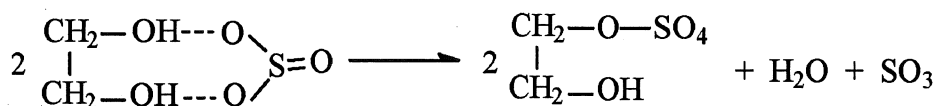
Các liên kết yếu sau đây sẽ xuất hiện bên cạnh các phản ứng chính:



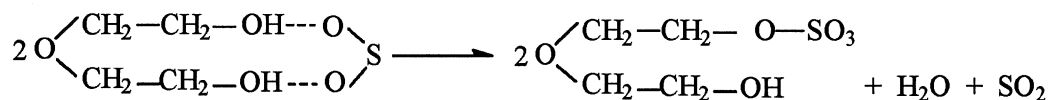
Các phản ứng phụ sau đây sẽ xuất hiện trong quá trình tái tạo bằng cách đun nóng



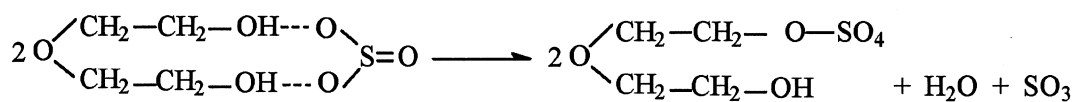
etylenglycol sulfinat



etylenglycol sulfonat



dietylenglycol sulfinat



dietylenglycol sulfonat

Từ kết quả nghiên cứu hiện tại của tác giả theo sáng chế, có thể được nhìn thấy rằng những phản ứng phụ này không thể đảo ngược. Điều đó cho thấy, cho đến nay không có cách nào để đảo ngược các phản ứng phụ này. Các sunfinat và sulfonat sinh ra không thể tái tạo để giải phóng dioxit lưu huỳnh hoặc lưu huỳnh trioxit. Khả năng dung dịch hấp thụ lưu huỳnh sẽ giảm khi lượng sunfinat và sulfonat trong dung dịch tăng. Dung dịch sẽ làm hư hại, gây tổn hại cho hệ thống và thậm chí làm cho hệ thống ngừng 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, No. 68, P35-38.
- [6] Zh. Prikl. Khim.(S.-Peterburg), 66(10), 2383-2385(Russian), 1993.
- [7] Xionghui Wei, Qianhuan Dai, Zhongming Chen, Kesheng Shao, Chending Zhang, (1998) Principle of Desulfurization by Buffer Aqueous Solution of Alkaline Iron Salt, Journal of Chemical Engineering, 49(1), 48-58.
- [8] Xionghui Wei, (1994) Novel method of Desulfurization and Deoxygenation for Semi-water Gas, Chinese patent publication No. 1087110.
- [9] Xionghui Wei, (1996) Decarbonization and Desulfurization Method by Pressurized Iron-alkaline Solution, Chinese patent publication No. 1133817.
- [10] 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.

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

[12] 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.

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

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

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

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

[17] The Former Soviet Union Patent, SU1611411A1.

[18] Komuro Takeyong, JP6-228573A.

[19] The Former Soviet Union Patent, SU655410A.

[20] WYSCHOFSKY 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).

[21] The Former Soviet Union Patent, SU927282B.

[22] DILLION Edward Thomas, Composition and Method for Sweetening Hydrocacbones, WO9007467A1 (PCT/US89/05742).

Zaida Diaz, Process for the removal of H_2S and CO_2 from Gaseous Streams, US4368178.

Bản chất kỹ thuật theo sáng chế

Mục đích theo sáng chế là đề xuất phương pháp loại bỏ SO_x ($x = 2$ và/hoặc 3) khỏi không khí bằng cách biến đổi polyetylen glycol thành dung dịch (sau đây gọi là “dung dịch polyetylen glycol đã bị biến đổi”) (sau đây, dung dịch này đề cập đến “dung dịch khử lưu huỳnh bằng cách biến đổi polyetylen glycol”), để giải quyết những thiếu sót trong những sáng chế trước đây “Phương pháp làm giảm SO_x trong khí bằng

polyetylen glycol (Sáng chế số ZL200910009058.1)” và “Phương pháp làm giảm SO_x trong bằng etylenglycol (Sáng chế số ZL200710110446.X)”, do đó tránh tạo ra các sulfinat và sulfonat.

Theo sáng chế, etylen glycol and polyetylen glycol đã bị biến đổi. Phương pháp biến đổi được thực hiện bằng cách ete hóa các nhóm hydroxyl trong phân tử etylen glycol hoặc polyetylen glycol. Công thức phân tử của etylen glycol và polyetylen glycol đã được ete hóa như sau:

$\text{R}_1\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-R}_2$	etylen glycol đã được ete hóa;
$\text{R}_1\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-R}_2$	polyetylen glycol đã được ete hóa có 2 gốc trùng nhau;
$\text{R}_1\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-R}_2$	polyetylen glycol đã được ete hóa có 3 gốc trùng nhau;
$\text{R}_1\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-R}_2$	polyetylen glycol đã được ete hóa có 4 gốc trùng nhau;
.....	và cứ tiếp tục như vậy.

Theo đó, công thức phân tử là $\text{R}_1\text{-(O-C}_2\text{H}_4\text{)}_n\text{-O-R}_2$, trong đó n là một số nguyên dương.

Trong công thức phân tử trên, nhóm thế R_1 và R_2 có thể giống hoặc khác nhau và là một trong các nhóm ankyl, ankenyl, ankynyl, axyl hoặc aryl.

Ankyl được nêu trên có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh ankyl, tốt hơn là trong khoảng C1-C18 mạch thẳng hoặc mạch nhánh ankyl, tốt hơn là nằm trong khoảng C1-C4 mạch thẳng hoặc mạch nhánh ankyl, ví dụ metyl, etyl, propyl, isopropyl...

Ankenyl được nêu trên có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh ankenyl, tốt hơn là trong khoảng C2-C18 mạch thẳng hoặc mạch nhánh ankenyl, tốt hơn là nằm trong khoảng C2-C4 mạch thẳng hoặc mạch nhánh ankenyl, ví dụ vinyl, propenyl...

Ankynyl được nêu trên có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh ankynyl, tốt hơn là nằm trong khoảng C2-C18 mạch thẳng hoặc mạch nhánh ankynyl, tốt hơn là nằm trong khoảng C2-C4 mạch thẳng hoặc mạch nhánh ankynyl, ví dụ etynyl, propynyl...

Axyl được nêu trên được thể hiện bằng công thức $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$, trong đó R là hydrocacbyl, có thể là ankyl, ankenyl hoặc ankynyl, tốt hơn là trong khoảng C1-C16 mạch thẳng hoặc mạch nhánh ankyl, C2-C16 mạch thẳng hoặc mạch nhánh ankenyl, hoặc C2-C16 mạch thẳng hoặc mạch nhánh ankynyl, ví dụ formyl, axetyl, propionyl, acryloyl, butenoyl, propynoyl, butynoyl...

Aryl được nêu trên tốt hơn là phenyl và nhóm thế phenyl. Nhóm thế phenyl có thể là phenyl đơn chức hoặc đa chức, trong đó chuỗi phenyl thay thế hydrocacbyl có thể là metylphenyl, dimetylphenyl, trimetylphenyl, tetrametylphenyl, pentametylphenyl và các chuỗi tương tự; etylphenyl, dietylphenyl, trietylphenyl, tetraetylphenyl, pentaetylphenyl và các chuỗi tương tự; propylphenyl, dipropylphenyl, tripropylphenyl, tetrapropylphenyl, pentapropylphenyl và các chuỗi tương tự; propenylphenyl, butenylphenyl và các chuỗi tương tự; propynylphenyl, butynylphenyl và các chuỗi tương tự.

Trong phương pháp khử lưu huỳnh bằng cách biến đổi polyetylen glycol theo sáng chế, đầu tiên, ete hóa dung dịch polyetylen glycol đã được biến đổi bằng cách hấp thụ SO_x ($x = 2$ và/hoặc 3) trong khí và sau đó dung dịch polyetylen glycol sau khi hấp thụ SO_x sẽ được tạo ra bằng cách dùng nhiệt độ, phương pháp chân không, phương pháp lọc khí, phương pháp dùng sóng siêu âm, phương pháp dùng vi sóng và phương pháp chiếu xạ và dung dịch polyetylen glycol đã được biến đổi có thể tái sử dụng. Khi dung dịch polyetylen glycol bị biến đổi được tạo ra, nó có lượng nước khá lớn và ảnh hưởng của việc khử lưu huỳnh, dung dịch polyetylen glycol trên cần được loại bỏ nước. Phương pháp loại bỏ nước bằng cách dùng nhiệt độ, hấp thụ nước bởi các chất thấm nước hoặc các chất đó kết hợp lại. Dung dịch polyetylen glycol sau khi được tách nước có thể tái sử dụng.

Theo phương pháp khử lưu huỳnh bằng biến đổi polyetylen glycol 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 chứa lưu huỳnh tốt hơn là dưới 99,9% (phần trăm khối lượng).

Trong phương pháp khử lưu huỳnh bằng cách biến đổi polyetylen glycol theo sáng chế, không có hạn chế nghiêm ngặt trong điều kiện thực hiện. Tuy nhiên, việc hấp thụ được thực hiện tốt hơn là trong áp suất thường cao và nhiệt độ nằm trong

khoảng từ -20°C đến 80°C . Tiếp đó, phương pháp biến đổi dung dịch polyetylen glycol bằng việc hấp thụ SO_x sẽ được tạo ra bằng cách dùng nhiệt độ, phương pháp chân không, phương pháp lọc khí, phương pháp dùng sóng siêu âm, phương pháp dùng vi sóng và phương pháp chiếu xạ. Tốt hơn là, nhiệt độ của phản ứng trong khoảng từ 0°C đến 300°C .

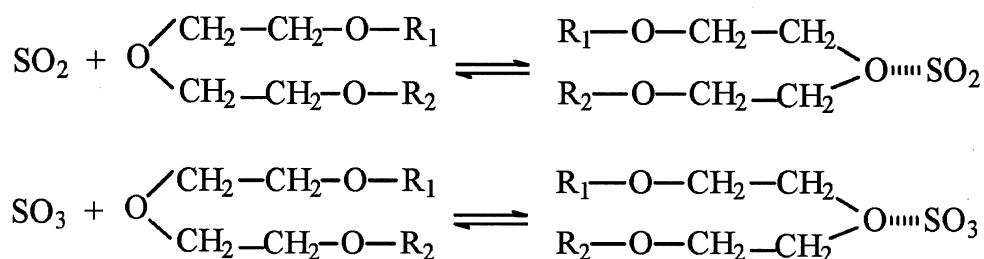
Dung dịch polyetylen glycol đã được biến đổi là một chất lỏng chủ yếu chứa polyetylen glycol đã được biến đổi, trong đó polyetylen glycol đã được biến đổi chiếm ít nhất 80%; nước chiếm dưới 20%.

Trong phương pháp khử lưu huỳnh bằng cách dung dịch polyetylen glycol được biến đổi theo sáng chế này, khi dung dịch polyetylen glycol bị biến đổi bằng việc hấp thụ SO_x sẽ được tái tạo bằng cách dùng nhiệt độ, phương pháp chân không, phương pháp lọc khí, phương pháp dùng sóng siêu âm, phương pháp dùng vi sóng và phương pháp chiếu xạ, sản phẩm tạo ra là lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit.

Các phương pháp cơ bản theo sáng chế như sau:

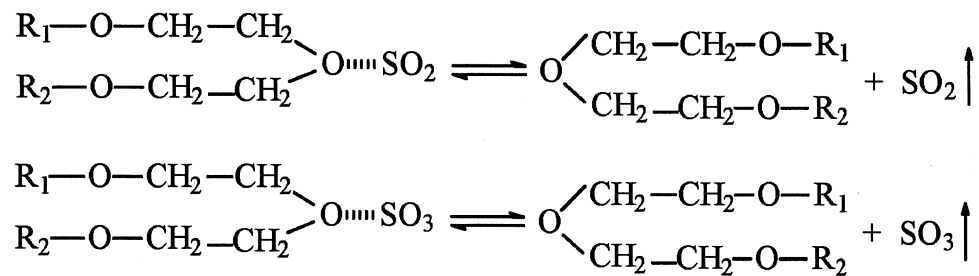
Để làm rõ hơn mục đích theo sáng chế, dưới đây đưa ra minh họa về polyetylen glycol đã được biến đổi có hai gốc trùng nhau. Tuy nhiên, điều này không có nghĩa là dung dịch polyetylen glycol đã được biến đổi theo sáng chế này chỉ giới hạn trong hai gốc trùng nhau. Ngoài ra, nó cũng không làm hạn chế những yêu cầu bảo hộ theo sáng chế.

Phản ứng hấp thụ dưới đây diễn ra khi khí thải hoặc các khí khác chứa SO_x phản ứng với dung dịch polyetylen glycol đã được biến đổi:



Dung dịch polyetylen glycol đã được biến đổi bằng việc 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 tạo để được tạo ra bằng một hoặc nhiều cách dùng nhiệt độ, phương pháp chân không, phương pháp lọc khí, phương pháp dùng sóng siêu âm, phương pháp dùng vi sóng và phương pháp chiếu 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 tạo cho dung dịch nồng độ cao.



Theo thực tế thực nghiệm khả năng hấp thụ của dung dịch polyetylen glycol đã bị biến đổi sẽ bị giảm đáng kể khi dung dịch polyetylen glycol đã bị biến đổi chứa nước. Do đó, nước trong dung dịch polyetylen glycol đã bị biến đổi cần được loại bỏ càng nhiều càng tốt. Nồng độ nước càng thấp, hiệu quả khử lưu huỳnh càng cao. Tuy nhiên, trong thực nghiệm khử lưu huỳnh, không thể loại bỏ hoàn toàn nước trong dung dịch polyetylen glycol đã bị biến đổi. Để giảm lượng nước trong dung dịch polyetylen glycol đã bị biến đổi để quá trình khử lưu huỳnh được hiệu quả, phần trăm lượng nước trong dung dịch polyetylen glycol đã bị biến đổi có thể giảm xuống 20% hoặc ít hơn.

Dung dịch polyetylen glycol đã bị biến đổi sau khi phản ứng (sau đây gọi là “dung dịch khử lưu huỳnh”) có thể tái sử dụng.

Để đạt được các phương pháp cơ bản nêu trên, cần thực hiện hai quá trình. Quá trình thứ nhất là quá trình khử lưu huỳnh và quá trình hấp thụ và quá trình thứ hai là quá trình tạo ra dung dịch khử lưu huỳnh. Phương pháp sử dụng trong quá trình tạo ra dung dịch khử lưu huỳnh bao gồm cách dùng nhiệt độ, phương pháp chân không, phương pháp lọc khí, phương pháp dùng sóng siêu âm, phương pháp dùng vi sóng và phương pháp chiếu 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 quá trình hấp thụ được thể hiện trong Hình 1. Quá trình khử lưu huỳnh và quá trình 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 tạo ra (thường được gọi là “dung dịch 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 dung dịch khử lưu huỳnh chảy ngược và SO_x trong khí được hấp thụ bởi dung dịch khử lưu

huỳnh. Sau đó, khí và SO_x bị loại bỏ được thải ra từ đỉnh tháp khử lưu huỳnh. Dung dịch khử lưu huỳnh và SO_x được hấp thụ trong khí tạo thành “dung dịch nồng độ cao”. “Dung dịch nồng độ cao” được thải ra từ đáy của tháp khử lưu huỳnh và sau đó chảy vào buồng tái tạo. 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. Sự tái hấp thụ được thực hiện đồng thời trong tháp khử lưu huỳnh.

Quá trình thứ hai là quá trình tái tạo dung dịch khử lưu huỳnh. Phương pháp sử dụng bao gồm cách dùng nhiệt độ, phương pháp chân không, phương pháp lọc khí, phương pháp dùng sóng siêu âm, phương pháp dùng vi sóng và phương pháp chiếu xạ.

Sơ đồ dòng chảy của việc tái tạo bằng phương pháp nhiệt độ được thể hiện tại Hình 2. “Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao” và SO_x đã được hấp thụ được đưa vào máy tái tạo nhiệt và làm nóng tạo ra SO_2 và/hoặc SO_3 . Dung dịch khử lưu huỳnh đã được tái tạo bằng cách đun nóng được coi như “dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ trung” hoặc “dung dịch nồng độ thấp”. “Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ trung” hoặc “dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp” có thể biến đổi trực tiếp trong quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ có thể sử dụng nhiều lần. Ngoài ra, nó có thể được chuyển sang máy tái tạo khác để tái tạo thêm bằng Phương pháp khác và sau đó chuyển sang quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ được thực hiện nhiều lần.

Sơ đồ dòng chảy của việc tái tạo bằng phương pháp chân không được thể hiện trong Hình 3. “Dung dịch khử lưu huỳnh trong nồng độ cao” và SO_x đã được hấp thụ được đưa vào máy tái tạo chân không và được thoát ra SO_2 và/hoặc SO_3 . Dung dịch khử lưu huỳnh được tái tạo bởi máy chân không thường được gọi là “dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ trung” hoặc “dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp”. “Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ trung” hoặc “dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp” có thể biến đổi trực tiếp trong quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ có thể sử dụng nhiều lần. Ngoài ra, nó có thể được chuyển sang bộ tái tạo khác để tái tạo thêm bằng Phương pháp khác và sau đó chuyển sang quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ được thực hiện nhiều lần.

Sơ đồ dòng chảy của việc tái tạo bằng phương pháp tách khí được thể hiện tại Hình 4. “Dung dịch khử lưu huỳnh trong nồng độ cao” đã hấp thụ SO_x được đưa vào buồng tách khí. Một khí trơ (ví dụ như nitơ, argon và hơi nước...) được đưa vào từ

dưới buồng tách khí. SO_2 và/hoặc SO_3 được tạo ra từ "dung dịch khử lưu huỳnh trong nồng độ cao" bởi khí trơ và dung dịch khử lưu huỳnh đã được tạo ra. Dung dịch khử lưu huỳnh được tái tạo bởi buồng tách khí thường được gọi là "dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ trung" hoặc "dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp". "Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ trung" hoặc "dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp" có thể biến đổi trực tiếp trong quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ có thể sử dụng nhiều lần. Ngoài ra, nó có thể được chuyển sang bộ tái tạo khác để tái tạo thêm bằng Phương pháp khác và sau đó chuyển sang quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ được thực hiện nhiều lần.

Sơ đồ dòng chảy của việc tái tạo bằng phương pháp sử dụng sóng siêu âm và/hoặc phương pháp vi sóng và/hoặc phương pháp chiếu xạ được thể hiện trong Hình 5. "Dung dịch khử lưu huỳnh trong nồng độ cao" đã hấp thụ SO_x được đưa vào buồng chiếu sóng siêu âm và/hoặc vi sóng và/hoặc chiếu xạ và được tạo ra bằng sóng siêu âm và/hoặc vi sóng- hoặc chiếu xạ để tạo ra SO_2 và/hoặc SO_3 . Dung dịch khử lưu huỳnh được tái tạo bởi buồng chiếu sóng siêu âm và/hoặc vi sóng- hoặc chiếu xạ thường được gọi là "dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ trung" hoặc "dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp". "Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ trung" hoặc "dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp" có thể biến đổi trực tiếp trong quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ có thể sử dụng nhiều lần. Ngoài ra, nó có thể được chuyển sang bộ tái tạo khác để tái tạo thêm bằng phương pháp khác và sau đó chuyển sang quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ được thực hiện nhiều lần.

Quá trình tái tạo theo sáng chế có thể áp dụng hai hoặc nhiều phương pháp dùng nhiệt độ, phương pháp chân không, phương pháp lọc khí, phương pháp dùng sóng siêu âm, phương pháp dùng vi sóng và phương pháp chiếu xạ như được mô tả bên trên trong một buồng.

Khi dung dịch polyetylen glycol bị biến đổi được tái tạo, có lượng nước khá lớn và ảnh hưởng của việc khử lưu huỳnh phát huy thì dung dịch polyetylen glycol trên cần được loại bỏ nước. Phương pháp loại bỏ nước bằng cách dùng nhiệt độ, hấp thụ nước bởi các chất thấm nước hoặc kết hợp các phương pháp đó. Dung dịch polyetylen glycol sau khi được tách nước có thể tái sử dụng.

Dung dịch khử lưu huỳnh của dung dịch polyetylen glycol đã được biến đổi theo sáng chế có thể chứa dung dịch polyetylen glycol đã được biến đổi có trọng lượng

đơn phân tử hoặc là hỗn hợp của nhiều polyetylen glycol có trọng lượng phân tử khác nhau. Để đánh giá sự phân cực của dung dịch polyetylen glycol bị biến đổi theo sáng chế đến trạng thái phù hợp, một lượng nhất định gồm etylen glycol, polyetylen glycol hay hỗn hợp của etylen glycol và polyetylen glycol có thể được thêm vào dung dịch polyetylen glycol bị biến đổi. Etylen glycol, polyetylen glycol hoặc hỗn hợp của etylen glycol và polyetylen glycol chiếm dưới 20% lượng dung dịch polyetylen glycol bị biến đổi (tổng khối lượng). Để tăng khả năng hấp thụ lưu huỳnh của dung dịch polyetylen glycol bị biến đổi, một lượng chất xúc tác cần được thêm vào dung dịch polyetylen glycol bị biến đổi theo sáng chế. Chất xúc tác có thể là amin hữu cơ, amin gốc rượu, amit, các sulfon, sulfoxit, kalialkoxit, natrialkoxit, kim loại cacboxylat và các hợp chất kim loại hữu cơ. Các amin hữu cơ bao gồm ankylamin (ví dụ aliphatic amin chẳng hạn metylamin, etylamin, propylamin và butylamin). Các amin rượu bao gồm monometanol amin, dimetanol amin, trimetanol amin, monoetanol amin, dietanol amin, trietanol amin, monopropanol amin, dipropanol amin, tripropanol amin, monobutanol amin, dibutanol amin, tributanol amin và các chất tương tự. Các amin thơm bao gồm phenylamin, phenylenediamin và các chất tương tự. Các amit bao gồm formylamit, axetamit, DMF, MDEA và các chất tương tự. Các sulfon và sulfoxit bao gồm dimetyl sulfon, dietyl sulfon, dipropyl sulfon, dibutyl sulfon, bis-hydroxyetyl sulfon và các chất tương tự, dimetyl sulfoxit (DMSO), dietyl sulfoxit, dipropyl sulfoxit, dibutyl sulfoxit các chất tương tự. Các kalialkoxit bao gồm etylen glycol kali, propylen glycol kali, propanetriol kali các chất tương tự. Các natrialkoxit bao gồm etylen glycol natri, propylen glycol natri, propanetriol natri các chất tương tự. Các metal cacboxylat bao gồm metal cacboxylat chuyển đổi 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 tương tự. Một, hai hoặc nhiều chất xúc tác nêu trên có thể được thêm vào dung dịch polyetylen glycol bị biến đổi. Chất xúc tác chiếm dưới 20% lượng dung dịch polyetylen glycol bị biến đổi (tổng khối lượng).

So sánh với quá trình khử lưu huỳnh ướt thông thường (ví dụ quá trình khử lưu huỳnh của canxi và quá trình khử lưu huỳnh của amin), sáng chế có những thuận lợi sau đây. (1) Quá trình khử lưu huỳnh ướt thông thường chỉ có thể áp dụng khử lưu huỳnh các khí có lượng lưu huỳnh thấp. Phương pháp khử lưu huỳnh bằng polyetylen glycol bị biến đổi theo sáng chế có thể áp dụng khử lưu huỳnh của các khí có lượng

lưu huỳnh thấp và các khí có lượng lưu huỳnh cao. (2) Đối với phương pháp khử lưu huỳnh ướt, sẽ tạo ra kết tủa của muối canxi hoặc muối amoni trong quá trình khử lưu huỳnh và tái tạo, dẫn đến việc các thiết bị và ống dẫn bị tắc. Đối với phương pháp khử lưu huỳnh bằng polyetylen glycol theo sáng chế, không có kết tủa của muối canxi hoặc muối amoni. (3) Đối với phương pháp khử lưu huỳnh ướt, thường loại bỏ lưu huỳnh từ 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 polyetylen glycol theo sáng chế, sản phẩm phụ là lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit nồng độ cao, được sử dụng rộng rãi và là thành phần quan trọng trong các chất hóa học. (4) Đối với các sáng chế trước đây “Phương pháp loại bỏ SO_x từ khí bằng polyetylen glycol (Sáng chế số ZL200910009058.1)” và “Phương pháp loại bỏ SO_x từ khí bằng etylen glycol (Sáng chế số ZL200710110446.X)”, vôi sulfinat và sulfonat sẽ được tạo ra trong quá trình phản ứng, do đó khả năng hấp thụ lưu huỳnh của dung dịch sẽ giảm và lượng dung dịch cũng giảm, từ đó phá hủy hệ thống và tạo ra thiệt hại. Đối với phương pháp khử lưu huỳnh bằng polyetylen glycol theo sáng chế, các sulfinat và sulfonat sẽ không được tạo ra trong quá trình phản ứng và lượng dung dịch không bị giảm. Do đó, dung dịch được ổn định và phản ứng cũng ổn định. Thêm vào đó, theo phương pháp khử lưu huỳnh bằng dung dịch polyetylen glycol theo sáng chế, lưu huỳnh trong khí được tinh chế và lượng lưu huỳnh trong khí có thể được lên đến 50 mg/m^3 hoặc nhỏ hơn. Thêm vào đó, chi phí vận hành thấp, thời gian hoạt động ngắn, đầu tư ít và hoạt động rất đơn giản.

Phương pháp khử lưu huỳnh bằng polyetylen glycol biến đổi như theo sáng chế có khả năng áp dụng công nghiệp trên diện rộng và có thể được sử dụng để khử lưu huỳnh trong môi trường khói thải, khí đốt, khí than máy cốc, khí thải hỗn hợp từ các nhà máy nhuộm, khí thải từ các nhà máy sợi hóa học và các khí vật liệu công nghiệp thô hoặc các loại khí thải có chứa SO_x . Tổng hàm lượng lưu huỳnh trong các môi trường chứa lưu huỳnh kể trên ít hơn 99,9% (tính theo khối lượng phần trăm).

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

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

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

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

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

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

Hình 6 thể hiện biểu đồ cân bằng khí-lỏng hấp thụ của dung dịch ete etylen glycol dimetyl (EGDME), của hỗn hợp khí lưu huỳnh dioxit và nitơ ở nhiệt độ 303,15 K, 308,15 K và 313,15 K; áp suất 122,66 kPa.

Hình 7 thể hiện biểu đồ cân bằng khí-lỏng hấp thụ của dung dịch ete dietylen glycol dimetyl (DEGDME), của hỗn hợp khí lưu huỳnh dioxit và nitơ ở nhiệt độ 303,15 K, 308,15 K và 313,15 K; áp suất 122,66 kPa.

Hình 8 thể hiện biểu đồ cân bằng khí-lỏng hấp thụ của dung dịch ete trietylen glycol dimetyl (TriEGDME), của hỗn hợp khí lưu huỳnh dioxit và nitơ ở nhiệt độ 303,15 K, 308,15 K và 313,15 K; áp suất 122,66 kPa.

Hình 9 thể hiện biểu đồ cân bằng khí-lỏng hấp thụ của dung dịch ete tetraetylen glycol dimetyl (TetraEGDME), của hỗn hợp khí lưu huỳnh dioxit và nitơ ở nhiệt độ 303,15 K, 308,15 K và 313,15 K; áp suất 122,66 kPa.

Hình 10 thể hiện biểu đồ cân bằng khí-lỏng hấp thụ của dung dịch đioxan (1,4-Dioxan), của hỗn hợp khí lưu huỳnh dioxit và nitơ ở nhiệt độ 303,15 K, 308,15 K và 313,15 K; áp suất 122,66 kPa.

Hình 11 thể hiện biểu đồ cân bằng khí-lỏng hấp thụ của dung dịch ete đioxan etylen glycol metyl (EGME), của hỗn hợp khí lưu huỳnh dioxit và nitơ ở nhiệt độ 303,15 K, 308,15 K và 313,15 K; áp suất 122,66 kPa.

Hình 12 thể hiện biểu đồ cân bằng khí-lỏng hấp thụ của dung dịch ete dietylen glycol metyl (DEGME), của hỗn hợp khí lưu huỳnh dioxit và nitơ ở nhiệt độ 303,15 K, 308,15 K và 313,15 K; áp suất 122,66 kPa.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi không khí bằng polyetylen glycol biến đổi 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 theo sáng chế.

Quá trình đầu tiên là khử lưu huỳnh và hấp thụ như trong hình 1. Khí chứa SO_x (2) được đưa từ từ đáy tháp khử lưu huỳnh (1) và tiếp xúc với chất khử lưu huỳnh lỏng (4) chảy từ đỉnh tháp. Chất khử lưu huỳnh lỏng (4) hấp thụ SO_x trong môi trường khí chứa SO_x (2). Khí chứa SO_x (2) được chuyển đổi thành khí sạch (3) và đi ra từ đỉnh tháp khử lưu huỳnh (1). Chất khử lưu huỳnh lỏng (4) và SO_x được hấp thụ tiếp xúc với chất khử lưu huỳnh đặc (5) ở dưới đáy của tháp khử lưu huỳnh (1). Chất khử lưu huỳnh đặc (5) đi ra từ dưới đáy của tháp khử lưu huỳnh (1) và chuyển tới bộ tái tạo gồm 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.

Theo hình 1, hàm lượng lưu huỳnh dioxit trong khí được đo bằng phương pháp sắc ký khí và hàm lượng lưu huỳnh dioxit trong pha lỏng được đo bằng phương pháp chuẩn độ I ốt. Trạng thái cân bằng hấp thụ được nghiên cứu khi một số dung dịch glycol polyetylen biến đổi (chất đồng dạng etylen glycol) như ete etylen glycol dimetyl (EGDME), ete dietylen glycol dimetyl (DEGDME), ete trietylen glycol dimetyl (TriEGDME), ete tetraetylen glycol dimetyl (TetraEGDME), dioxan (1,4-dioxan), ete etylen glycol metyl (EGME) và ete dietylen glycol metyl (DEGME)... Chất này tiếp xúc với hỗn hợp lưu huỳnh dioxit và nitơ tại áp suất 122,66 kPa và ở nhiệt độ khác nhau (303,15 K, 308,15 K và 313,15 K). Số liệu về trạng thái cân bằng hấp thụ được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Số liệu về trạng thái cân bằng hấp thụ một số chất đồng dạng của etylen glycol

Các dẫn xuất GLE cho EG tại 122,66 kPa và các Nhiệt độ Khác nhau

	$T=303,15\text{ K}$		$T=308,15\text{ K}$		$T=313,15\text{ K}$	
	$C_{\text{SO}_2}(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	$p_{\text{SO}_2}(\text{Pa})$	$C_{\text{SO}_2}(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	$p_{\text{SO}_2}(\text{Pa})$	$C_{\text{SO}_2}(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	$p_{\text{SO}_2}(\text{Pa})$
EGDME	3,98	17,5	3,21	21,3	207	19,6
Etylen glycol	8,12	31,8	5,69	31,2	3,47	27,4
dimethyl ete	10,87	43,4	8,28	41,9	8,90	50,6

	15,11	60,1	12,26	58,6	11,59	62,6
	19,61	75,3	16,82	76,2	14,33	77,5
	24,84	94,3	21,94	101,4	17,08	93,7
					6,31	40,5
	1,91	10,7	1,81	11,3	1,81	16,0
	2,62	14,1	2,59	14,0	3,36	30,0
DEGDME	8,30	39,9	8,85	45,9	5,54	49,6
Dietylen glycol	14,59	69,4	10,92	54,9	5,95	53,4
dimethyl ete	21,68	101,6	13,25	69,4	7,76	66,6
	20,87	95,4	15,84	83,5	10,09	89,6
	10,66	51,9	18,94	101,5		
	2,59	13,6	2,74	13,1	1,45	10,9
	3,83	18,5	5,07	25,8	4,50	33,1
TriEGDME	6,57	31,2	7,14	36,2	10,82	71,3
Trietylen glycol	10,35	48,4	10,25	50,8	13,87	92,6
dimethyl ete	15,78	75,8	13,87	70,6	8,38	58,2
	21,48	105,1	21,37	106,2	7,14	49,4
	4,14	23,1	1,14	13,2	1,60	15,3
	6,31	33,4	2,17	19,5	6,78	50,2
TetraEGDME	7,87	43,7	6,16	39,8	4,71	39,8
Tetraetylen glycol	10,97	57,2	10,35	63,3	8,49	64,5
dimethyl ete	14,33	70,7	12,94	76,3	12,63	92,9
	19,87	93,1	17,44	95,2	3,67	31,0
	0,88	11,5	8,02	50,0	11,18	82,3
	7,88	28,1	4,91	18,8	0,62	10,4
	13,91	49,6	7,98	34,0	1,91	15,0
	16,56	60,5	10,94	46,6	4,14	25,5
	20,74	72,1	11,10	48,8	6,83	38,6
1,4-Dioxan	23,89	80,7	14,14	61,7	11,90	65,4
dioxan	27,01	89,1	16,71	70,4	14,49	79,8
	29,84	96,9	19,96	79,5	18,22	97,3
	34,57	104,9	26,67	98,0		
			31,40	118,2		
	2,85	19,4	2,07	20,6	1,29	19,19
	5,69	33,2	4,55	38,6	2,74	30,8
EGME	8,95	51,1	8,18	63,0	4,92	49,6
Etylen glycol methyl	13,04	74,1	9,68	71,3	7,87	72,4
ete	15,53	88,4	14,39	101,1	9,47	86,9
	19,51	106,3	6,62	52,9	6,57	62,2
	10,97	62,5	12,21	89,7	12,68	107,7

	2,07	20,7	0,26	7,3	0,52	8,4
	4,81	34,9	4,40	36,0	1,71	20,6
DEGME	8,12	51,0	6,37	53,1	3,62	36,4
dietylen glycol methyl	10,51	68,4	8,64	70,5	6,88	69,4
ete	12,68	81,5	11,90	90,0	9,83	89,6
	17,08	100,9	1,76	18,1	5,42	56,1
	6,57	42,4	10,61	83,1	12,94	114,4

Số liệu trong bảng 1 được vẽ các biểu đồ trạng thái cân bằng khí-lỏng trong Hình 6-12.

Từ các kết quả thí nghiệm mô tả ở trên, có thể thấy rằng các dung dịch polyetylen glycol biến đổi có khả năng hấp thụ lưu huỳnh dioxit khá mạnh và là dung môi khử lưu huỳnh tương đối đạt yêu cầu. Khả năng dung dịch polyetylen glycol biến đổi hấp thụ lưu huỳnh dioxit sẽ tăng khi áp suất hấp thụ gia tăng và sẽ giảm khi nhiệt độ hấp thụ giảm. Do đó, việc tái tạo có thể dễ dàng thực hiện bằng cách giảm áp suất và tăng nhiệt độ để tái sử dụng các dung dịch.

Quá trình thứ hai là quá trình tái tạo của các dung dịch khử lưu huỳnh. Các phương pháp tái tạo bao gồm phương pháp nhiệt, phương pháp hút chân không, phương pháp tách khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng và phương pháp chiếu xạ.

Phương pháp tái tạo bằng cách nung nóng được thể hiện trong Hình 2. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao (5) được chuyển đến các máy tái tạo nhiệt (6) và được làm nóng để giải phóng lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit dạng khí (7). Lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit dạng khí (7) được chế biến thành các sản phẩm phụ của lưu huỳnh dioxit và/hoặc trioxit lưu huỳnh dạng lỏng 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 từ khử lưu huỳnh dung dịch. 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 tạo bằng máy tái tạo nhiệt (6) và là sau đó chuyển đổi thành dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp (4). Các dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp (4) có thể được chuyển trực tiếp đến quy trình khử lưu huỳnh và quy trình hấp thụ để tái sử dụng. Ngoài ra, nó có thể được chuyển đến các máy tái tạo chân không và/hoặc máy tái tạo tách khí, và/hoặc máy tái

tạo siêu âm và/hoặc máy tái tạo vi sóng và/hoặc máy tái tạo chiếu xạ để được tái tạo thêm.

Phương pháp tái tạo bằng chân không được thể hiện trong Hình 3. Chất lỏng khử lưu huỳnh (5) được chuyển đến máy tái tạo chân không (9), chân không được tạo ra với sự trợ giúp của máy tạo chân không (10) để giải phóng khí lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit (7). Các khí lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit (7) được chế biến thành sản phẩm phụ của lưu huỳnh dioxit lỏng và/hoặc trioxit lưu huỳnh 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 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 tạo bởi tái tạo chân không (9) và sau đó được chuyển đổi thành dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp (4). Các khử lưu huỳnh dung dịch nồng độ thấp (4) có thể được chuyển trực tiếp đến việc khử lưu huỳnh và hấp thụ quá trình sử dụng tái chế. Ngoài ra, nó có thể được chuyển giao đến các máy tái tạo nhiệt và/hoặc máy tái tạo tách khí, và/hoặc máy tái tạo siêu âm, và/hoặc máy tái tạo vi sóng, và/hoặc máy tái tạo chiếu xạ để được tái tạo thêm.

Phương pháp tái tạo lại bằng cách tách khí được thể hiện trong Hình 4. Chất lỏng khử lưu huỳnh (5) được chuyển đến máy tái tạo tách khí (11) và tác dụng ngược với khí trơ (12) (bao gồm nitơ, argon và hơi nước,...) từ phía dưới cùng của máy tái tạo tách khí (11). Lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit trong chất lỏng khử lưu huỳnh nồng độ cao (5) trộn vào khí trơ và hỗn hợp khí (13) 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 tạo tách khí (11). Lượng lưu huỳnh dioxit thải ra và/hoặc lưu huỳnh trioxit trong khí trơ được xử lý thành các sản phẩm phụ của lưu huỳnh dioxit lỏng và/hoặc lưu huỳnh trioxit với độ tinh khiết cao. Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ cao (5) được tái tạo bởi máy tái tạo 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) có thể được chuyển trực tiếp đến quá trình khử lưu huỳnh và hấp thụ cho việc tái sử dụng. Ngoài ra, nó có thể được chuyển đến các máy tái tạo nhiệt và/hoặc máy tái tạo chân không, và/hoặc máy tái tạo siêu âm, và/hoặc máy tái tạo vi sóng, và/hoặc máy tái tạo chiếu xạ để được tái tạo thêm.

Sự tái tạo bằng phương pháp siêu âm và/hoặc phương pháp vi sóng và/hoặc phương pháp chiếu xạ được thể hiện trong Hình 5. Chất lỏng khử lưu huỳnh nồng độ cao (5) được chuyển đến máy siêu âm, và/hoặc vi sóng, và/hoặc tái tạo chiếu xạ (14) và được tái tạo theo các điều kiện của siêu âm, và/hoặc vi sóng, và/hoặc chiếu xạ để tạo thành khí lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit (7). Khí lưu huỳnh dioxit và/hoặc lưu huỳnh trioxit (7) được chế biến thành sản phẩm phụ của lưu huỳnh dioxit lỏng và/hoặc trioxit lưu huỳnh với độ tinh khiết cao. Trong khi đó, bột lưu huỳnh và/hoặc bụi (8) có thể bị sinh ra hoặc tích lũy và được tách ra khỏi dung dịch khử lưu huỳnh. Các bột lưu huỳnh được tách ra và/hoặc bụi (8) có thể được tiếp tục chế biến thành 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 tạo bởi máy siêu âm, và/hoặc vi sóng, và/hoặc tái tạo chiếu xạ (14) và sau đó chuyển đổi thành dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp (4). Dung dịch khử lưu huỳnh nồng độ thấp (4) có thể được chuyển thẳng đến quy trình khử lưu huỳnh và hấp thụ cho việc tái sử dụng. Ngoài ra, nó có thể được chuyển đến các máy tái tạo nhiệt, và/hoặc máy tái tạo chân không, và/hoặc máy tái tạo tách khí để được tái tạo thêm.

Khi dung dịch polyetylen glycol bị biến đổi được tái tạo có hàm lượng nước tương đối cao và các kết quả khử lưu huỳnh bị ảnh hưởng, điều này là cần thiết để loại bỏ nước ra khỏi dung dịch polyetylen glycol biến đổi. Các phương pháp để loại bỏ nước bao gồm phương pháp chưng cất bằng cách đun nóng, phương pháp hấp thụ bằng cách thấm nước hoặc kết hợp các phương pháp này. Dung dịch polyetylen glycol biến đổi với nước đã bị loại bỏ được tái sử dụng. Các chất hấp thụ nước thường được sử dụng bao gồm CaO , CaSO_4 khan, gel silic và nhựa thấm nước.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi không khí, bao gồm: cho dung dịch polyetylen glycol biến đổi tác dụng với khí có chứa SO_x để hấp thụ SO_x trong khí, trong đó $x = 2$ và/hoặc 3,

trong đó polyetylen glycol biến đổi là sản phẩm có nguồn gốc từ nhóm hydroxyl bị ete hóa trong phân tử etylen glycol và/hoặc polyetylen glycol và có công thức chung: $\text{R}_1-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_n-\text{O}-\text{R}_2$,

trong đó n là số nguyên dương, R_1 và R_2 giống nhau hoặc khác nhau và mỗi gốc độc lập ankyl, ankenyl, ankynyl, axyl hoặc aryl,

trong đó dung dịch polyetylen glycol biến đổi là dung dịch polyetylen glycol biến đổi dạng lỏng, và

polyetylen glycol biến đổi có hàm lượng phần trăm khối lượng ít nhất 80%.

2. Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi không khí theo điểm 1, trong đó các ankyl là C1-C18 dạng mạch thẳng hoặc mạch nhánh; ankenyl là C2-C18 dạng mạch thẳng hoặc mạch nhánh; ankynyl là C2-C18 dạng mạch thẳng hoặc mạch nhánh; các axyl có dạng $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$, trong đó R đại diện cho C1-C16 ankyl dạng mạch thẳng hoặc mạch nhánh, C2-C16 ankenyl dạng mạch thẳng hoặc mạch nhánh, hoặc C2-C16 ankynyl dạng mạch thẳng hoặc mạch nhánh; và aryl là phenyl hoặc phenyl được thế.

3. Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi không khí theo điểm 1, trong đó dung dịch polyetylen glycol biến đổi là dung dịch của polyetylen glycol biến đổi có trọng lượng phân tử duy nhất, hoặc dung dịch hỗn hợp của nhiều polyetylen glycol biến đổi khác nhau có khối lượng phân tử khác nhau.

4. Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi không khí theo điểm 1, trong đó các dung dịch polyetylen glycol biến đổi còn bao gồm etylen glycol, hoặc polyetylen glycol, hoặc hỗn hợp etylen glycol và polyetylen glycol, hàm lượng phần trăm không quá 20% tổng dung dịch polyetylen glycol biến đổi.

5. Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi không khí theo điểm 1, trong đó các dung dịch polyetylen glycol biến đổi có chứa một số lượng nhất định của chất xúc tác là các amin hữu cơ, các amin gốc rượu, amit, sulfon, sulfoxit, natri ankoxit, kali ankoxit, kim loại

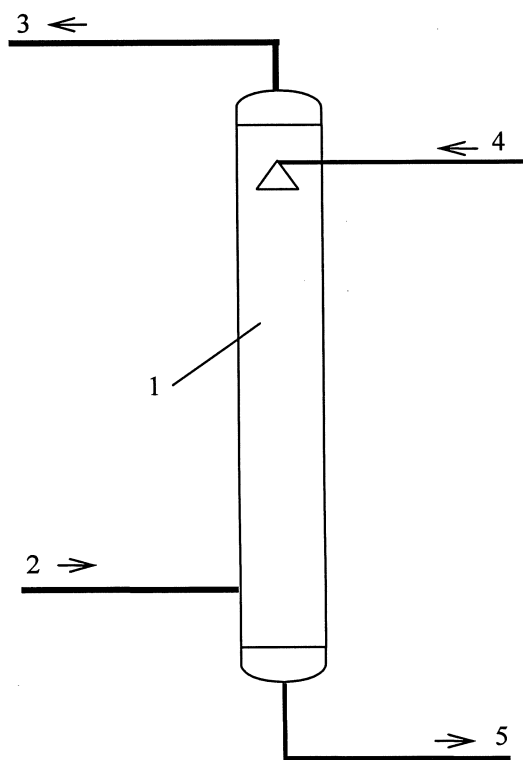
cacboxylat, và các hợp chất kim loại hữu cơ, và số lượng lớn các chất xúc tác có hàm lượng phần trăm khối lượng không quá 20% trong dung dịch polyetylen glycol biến đổi.

6. Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi không khí theo điểm 1, trong đó các dung dịch polyetylen glycol đổi hấp thụ các khí SO_x trong khí tại áp suất trung bình hoặc lớn hơn tại nhiệt độ hấp thụ nằm trong khoảng từ -20°C đến 80°C .

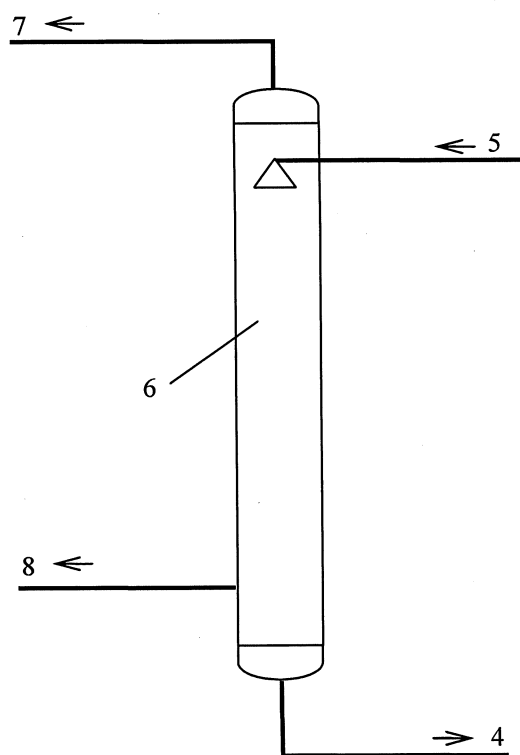
7. Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi không khí theo điểm 1, còn bao gồm, tái tạo các dung dịch polyetylen glycol chứa SO_x đã được hấp thụ bởi một hoặc nhiều phương pháp được chọn như nung nóng, phương pháp chân không, phương pháp tách khí, phương pháp siêu âm, phương pháp vi sóng và phương pháp chiếu xạ ở nhiệt độ tái tạo nằm trong khoảng từ 0°C đến 300°C để giải phóng lưu huỳnh dioxide và/hoặc lưu huỳnh trioxide; và tái tạo dung dịch polyetylen glycol biến đổi.

8. Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi không khí theo điểm 7, còn bao gồm, khi dung dịch polyetylen glycol biến đổi tái tạo có khối lượng phần trăm nước hơn 20%, loại bỏ nước từ dung dịch polyetylen glycol biến đổi.

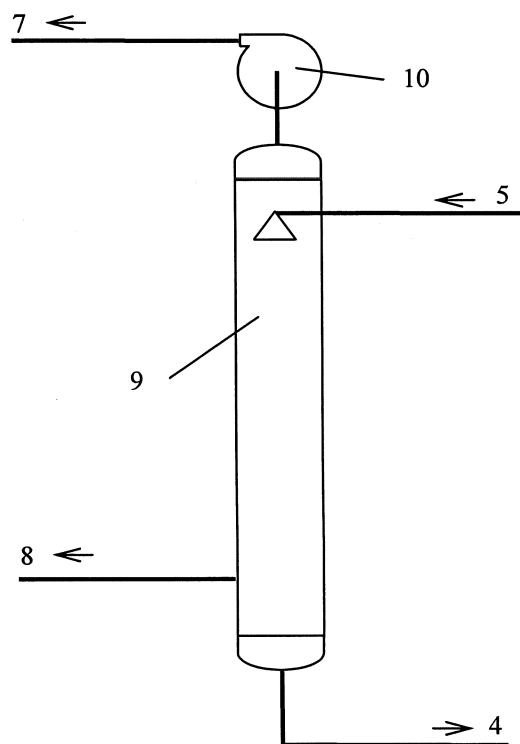
9. Phương pháp loại bỏ SO_x khỏi không khí theo điểm 1, trong đó khói thải, khí thải có chứa SO_x , hoặc khí nguyên liệu công nghiệp.



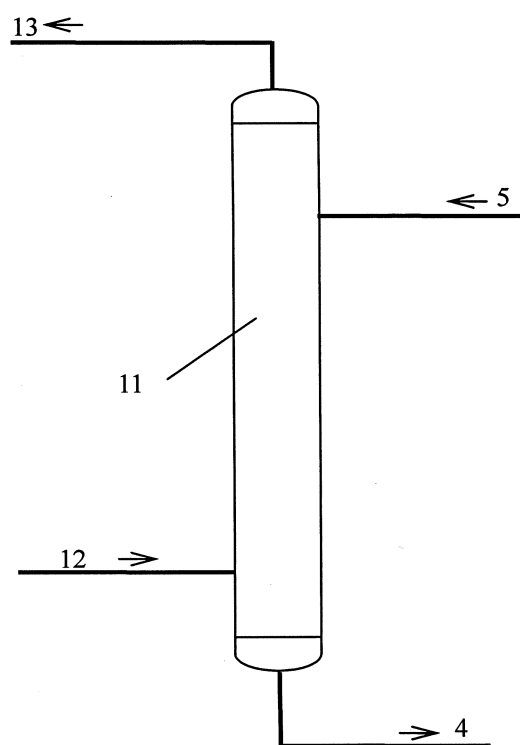
HÌNH 1



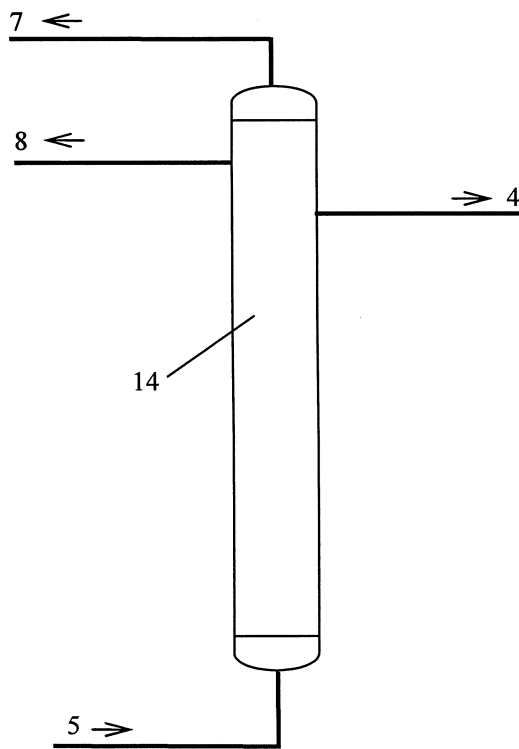
HÌNH 2



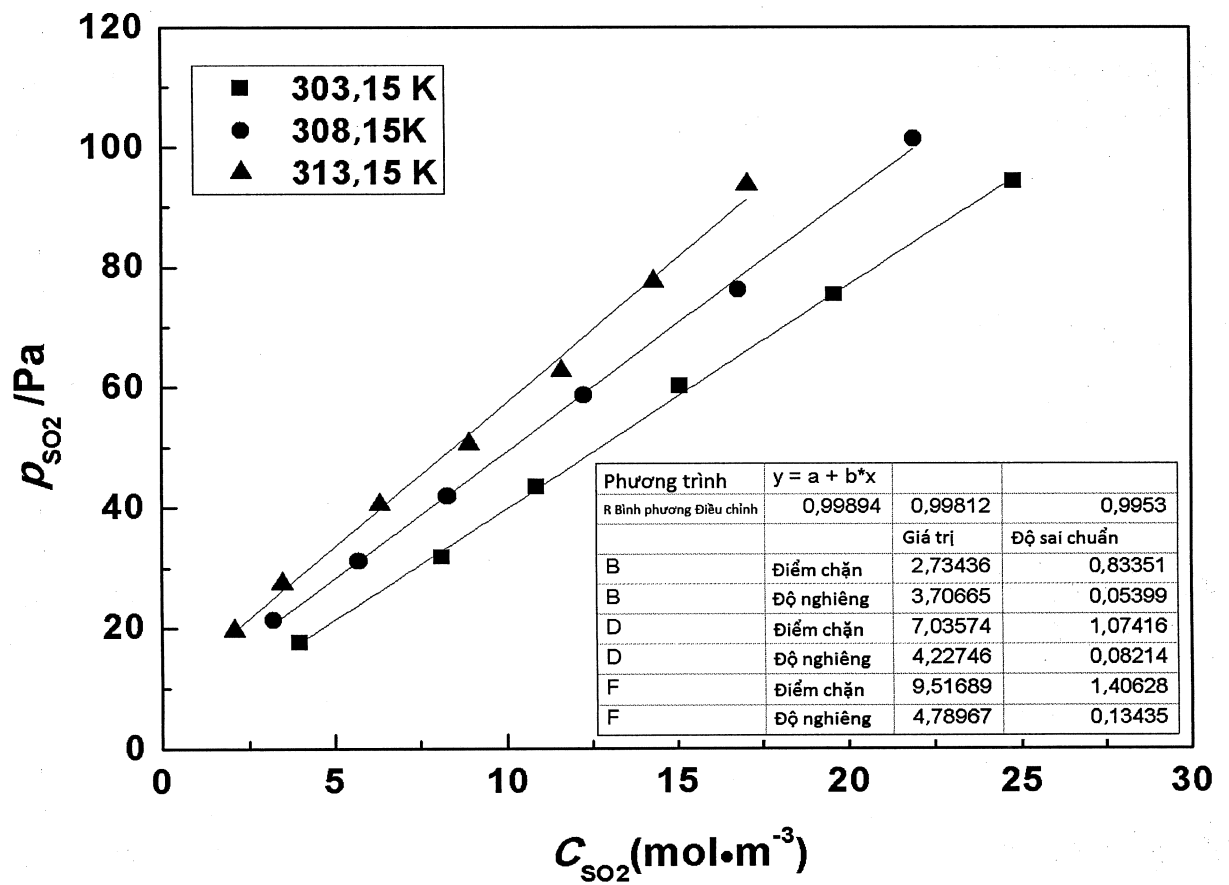
HÌNH 3



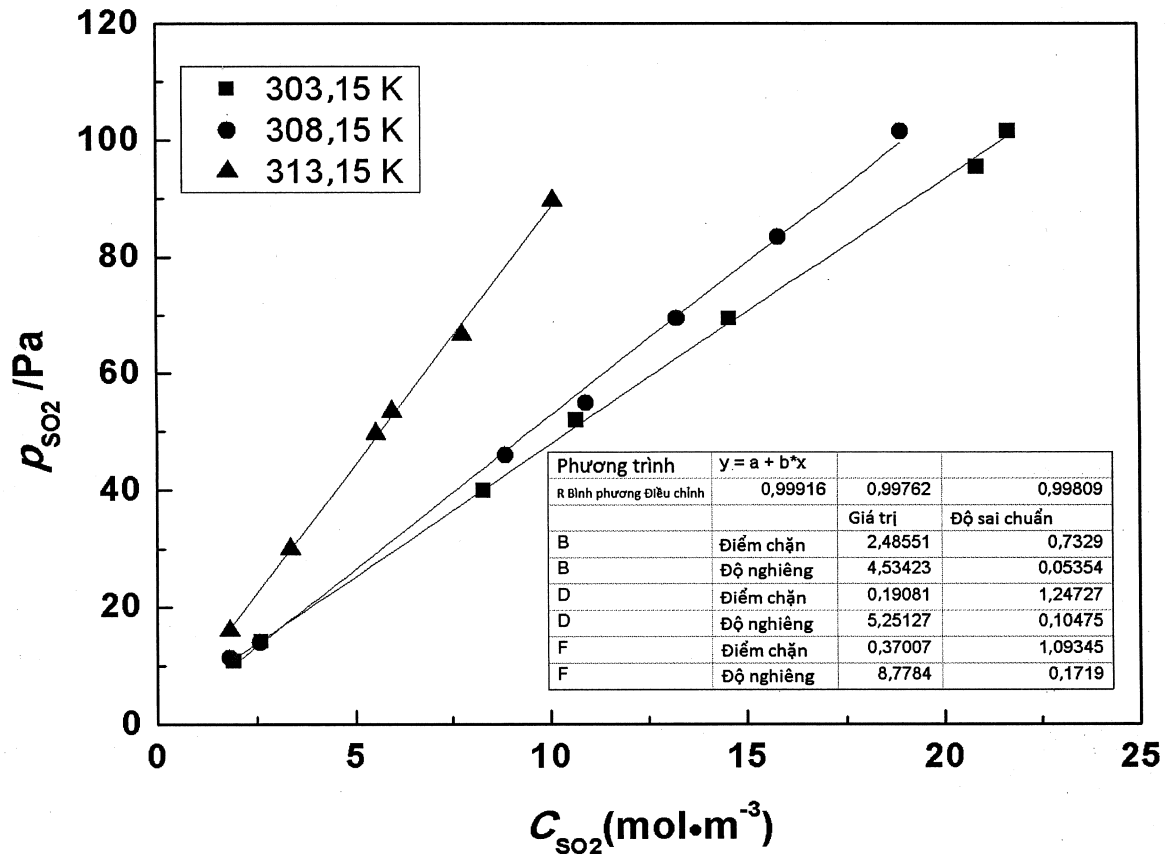
HÌNH 4



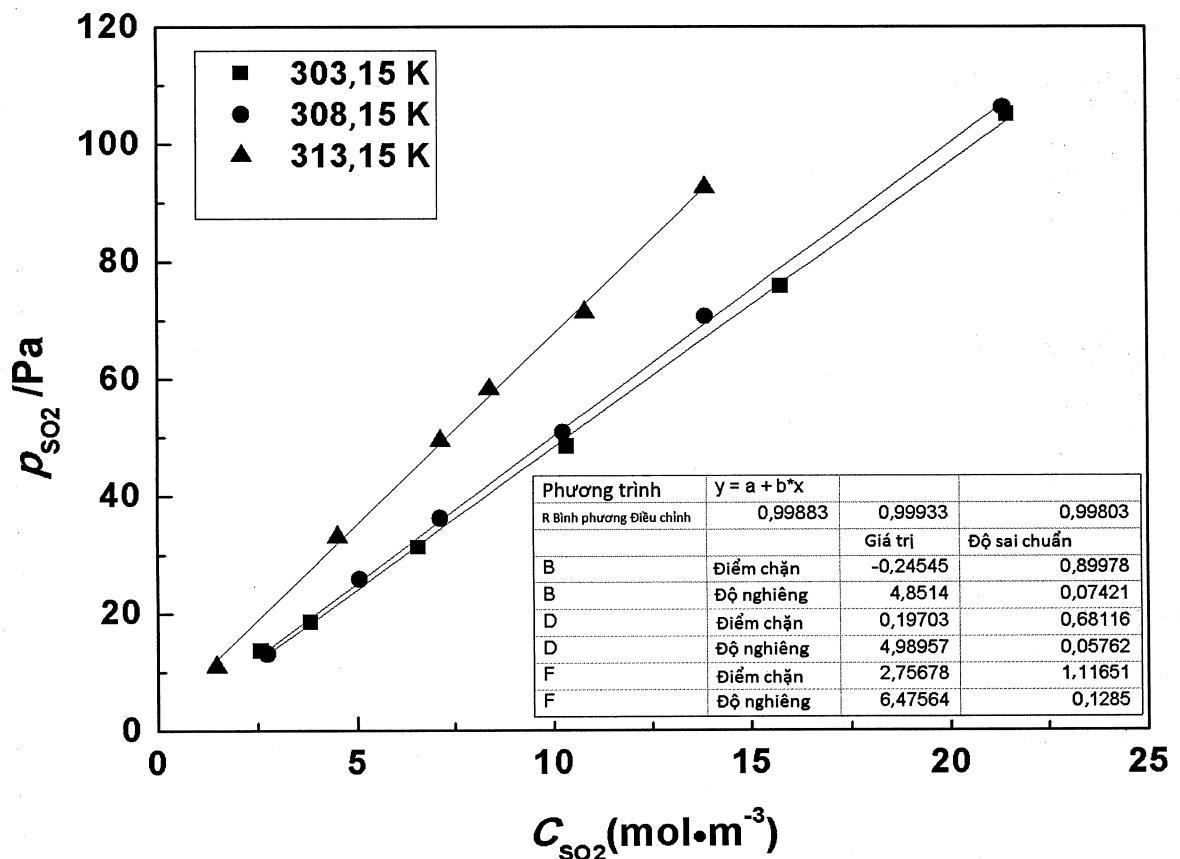
HÌNH 5



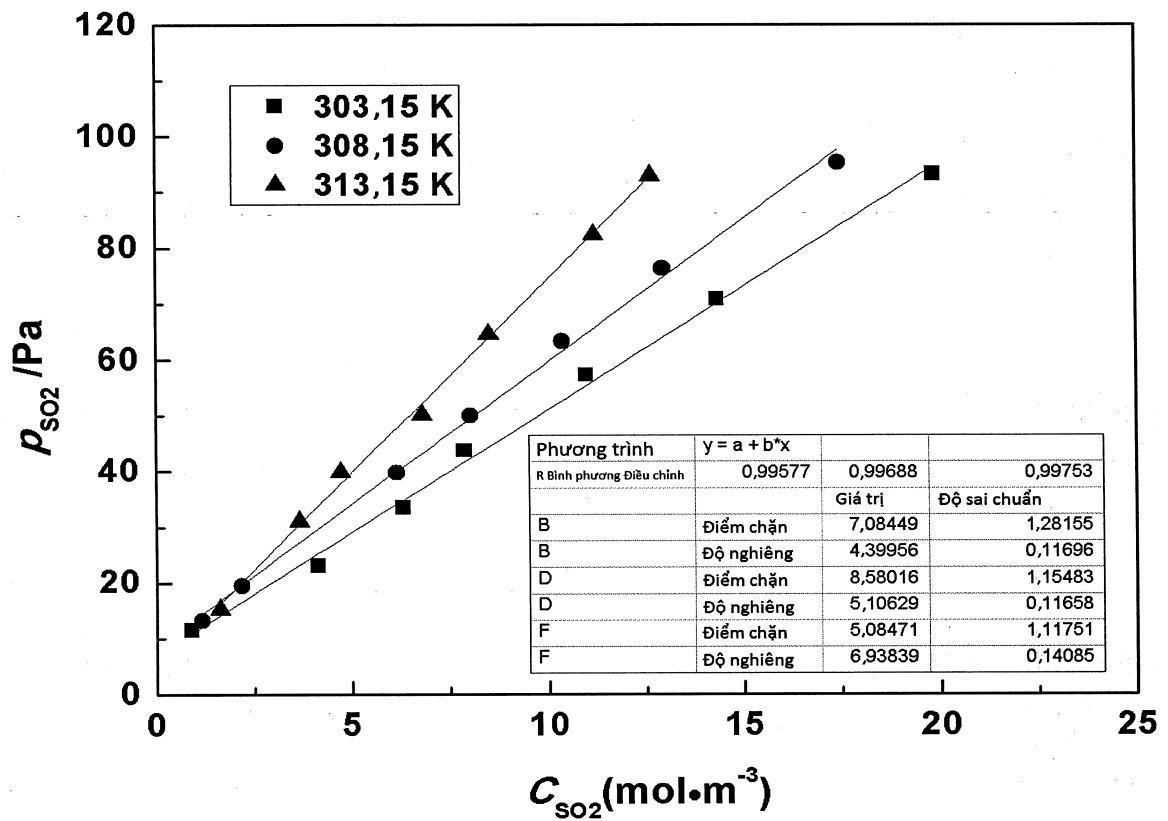
HÌNH 6



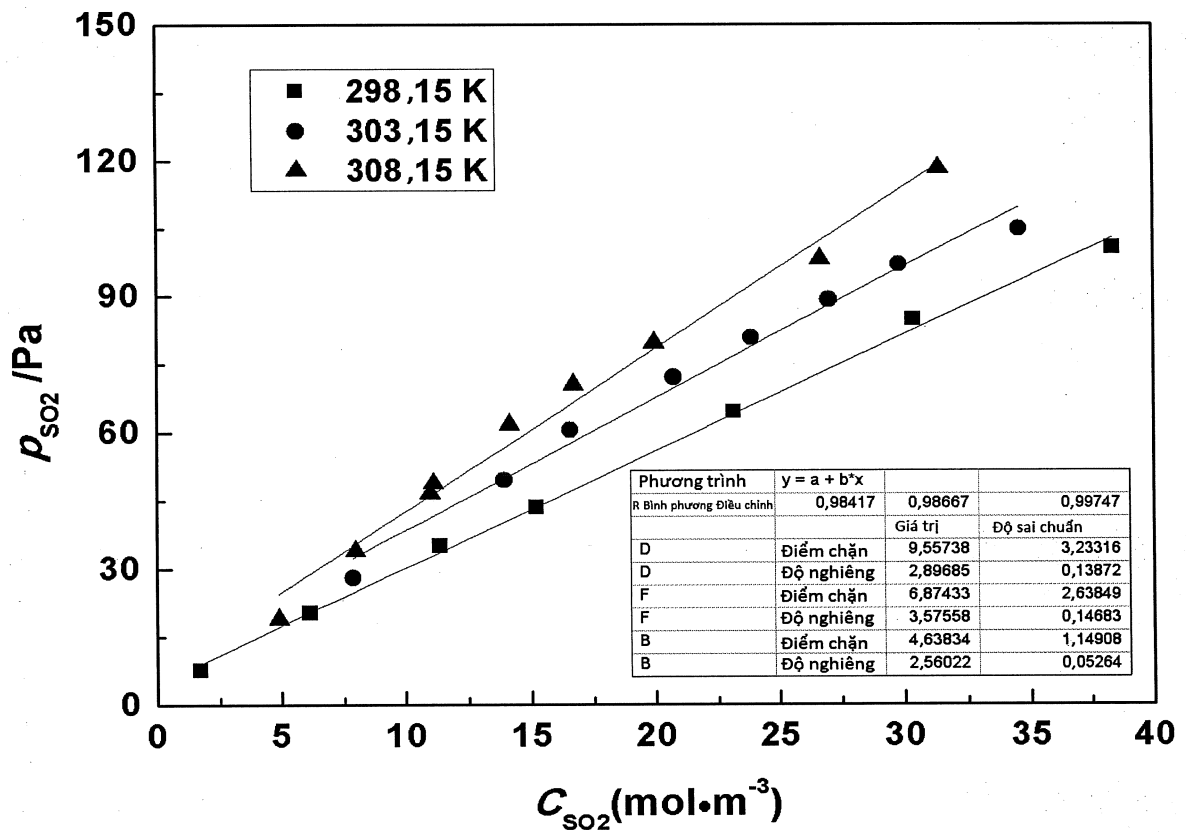
HÌNH 7



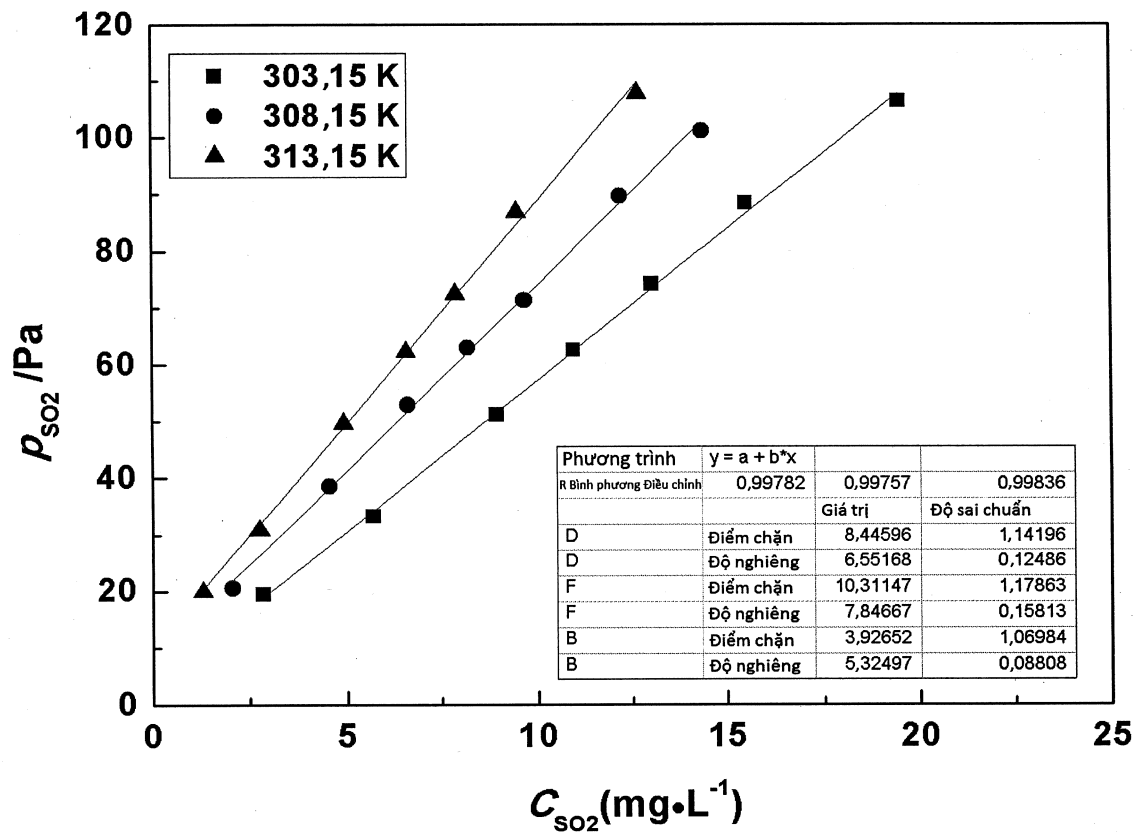
HÌNH 8



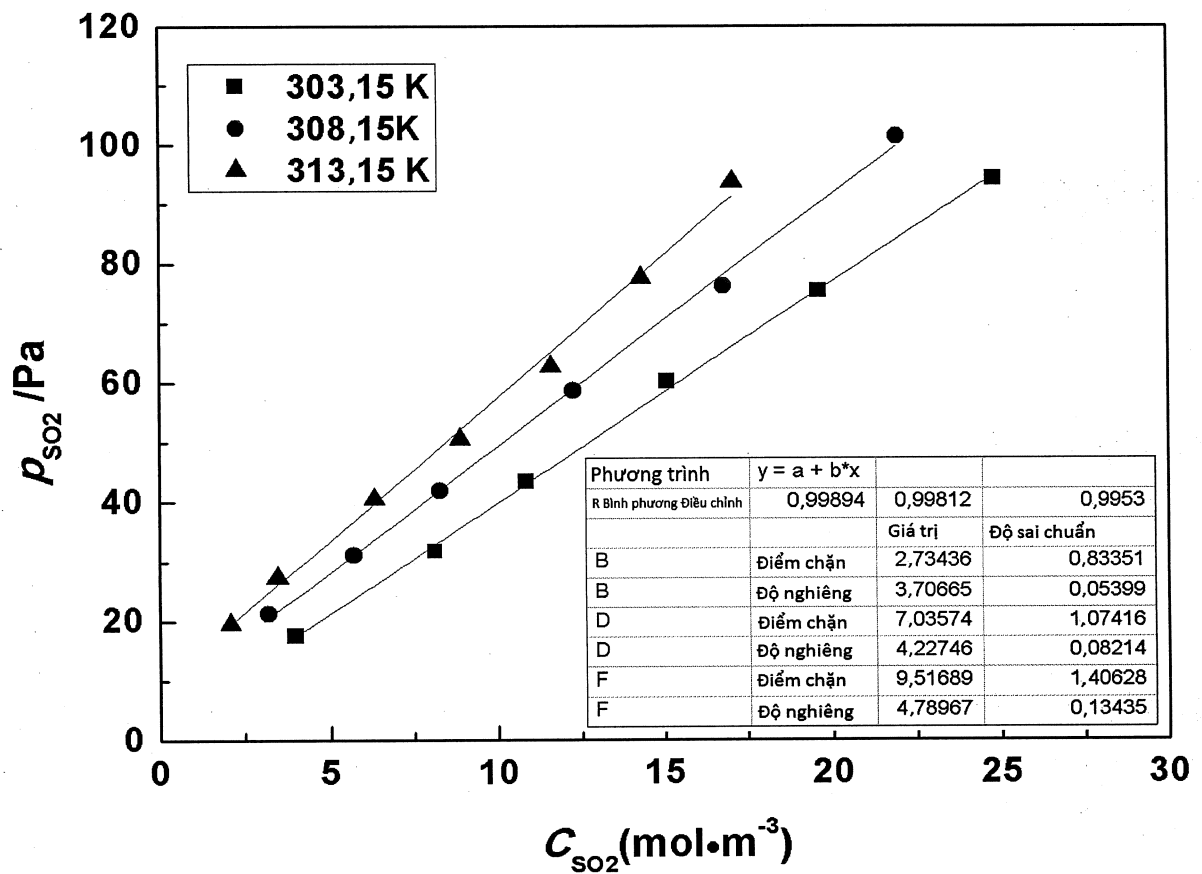
HÌNH 9



HÌNH 10



HÌNH 11



HÌNH 12