

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033937**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.11

(51) Int. Cl. **B01D 53/14** (2006.01)

(21) Номер заявки
201691106

(22) Дата подачи заявки
2014.12.03

(54) **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ СЕРЫ ИЗ ГАЗА С ПОМОЩЬЮ СОДЕРЖАЩЕГО
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО РАСТВОРА**

(31) **201310682799.2**

(56) CN-A-103611391
US-A-3928548
US-A-3928548
CN-A-103432890
CN-A-103249465
CN-A-101053746
CN-A-101502741
JP-A-S5472762

(32) **2013.12.12**(33) **CN**(43) **2017.02.28**(86) **PCT/CN2014/092859**(87) **WO 2015/085880 2015.06.18**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**БЕЙЖИНГ БОЮАНЬ ХЭНШЭН
ХАЙ-ТЕКНОЛОДЖИ КО., ЛТД;
ЮНФЭН БОЮАНЬ ИНДАСТРИ КО.
ЛТД., ЦЗЯНСИ ПРОВИНС; ПЕКИНГ
ЮНИВЕРСИТИ (CN)**

(72) Изобретатель:
**Вэй Сюньхуэй, Цзоу Мейхуа, Ван
Цзюнь, Чэнь Ли, Ли Лифан, Сунь Юн,
Лю Цзясюй, Ху Чунь, Ли Сянбин (CN)**

(74) Представитель:
Угрюмов В.М. (RU)

(57) В изобретении представлен способ удаления SO_x в газе с помощью содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора. Этиленгликоль и/или полиэтиленгликоль смешивают с органической кислотой или солью органической кислоты, не содержащей атомов азота в молекулах, с образованием содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора, и содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор приводят в контакт с газом, содержащим SO_x , чтобы абсорбировать SO_x в газе, где x равно 2 и/или 3. Содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор, в котором абсорбирован SO_x , регенерируется с помощью одного или более из способа нагревания, способа вакуумирования, способа отгонки в токе инертного газа, способа ультразвуковой обработки, способа микроволновой обработки и способа облучения, высвобождаются побочные продукты диоксида серы и триоксида серы, и регенерированный содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор возвращают в процесс для повторного использования. Данный способ может быть применен для десульфуризации топочного газа, газа от мусоросжигающих установок, газа от коксовых печей, газа от синтетических отходов красильных установок, очистного газа фабрик для производства химического волокна, а также других газов, образующихся при промышленной обработке сырья, или отходящих газов, содержащих SO_x .

033937
B1

033937
B1

Область техники изобретения

Настоящее изобретение относится к способу очистки серосодержащих топочного газа, отходящего газа и/или газа, образующегося при промышленной обработке сырья, в частности к способу удаления SO_x ($x=2$ и/или 3) из топочного газа, отходящего газа и/или газа, образующегося при промышленной обработке сырья, содержащих SO_x .

Уровень техники

Из-за быстрого развития различных отраслей промышленности постоянно растет потребление и выброс серосодержащих топочного газа, газа, образующегося при промышленной обработке сырья, и других отходящих газов. Выброс серосодержащих отходящих газов привел к тяжелым экологическим последствиям, таким как образование кислотных дождей, коррозия зданий при их окислении, дыхательные и кожные заболевания, которые являются опасными для здоровья человека. В течение ряда лет ученые и технологи в разных странах интенсивно изучали процесс десульфуризации серосодержащих топочного газа, газа, образующегося при промышленной обработке сырья, и других отходящих газов и накопили большое количество исследовательских данных. По мере роста понимания необходимости защиты окружающей среды все больше внимания уделяется десульфуризации серосодержащих топочного газа, газа, образующегося при промышленной обработке сырья, и других серосодержащих отходящих газов. Тем не менее, значительный прорыв в технологии десульфуризации серосодержащих топочного газа, газа, образующегося при промышленной обработке сырья, и других серосодержащих отходящих газов пока не произошел. Десульфуризация серосодержащих топочного газа, газа, образующегося при промышленной обработке сырья, и других серосодержащих отходящих газов по-прежнему остается очень сложной задачей.

Существующие процессы десульфуризации серосодержащих топочного газа, газа, образующегося при промышленной обработке сырья, и других серосодержащих отходящих газов, в основном включают в себя два типа, а именно мокрую десульфуризацию и сухую десульфуризацию. Мокрая десульфуризация, в частности, включает в себя способ водной очистки, известковый и водно-известковый способ, способ с использованием растворов соединений щелочных металлов, способ с использованием растворов щелочных веществ, аммиачный способ и гидраминный способ и т.п. Сухая десульфуризация, в частности, включает в себя способ с использованием оксида железа, способ с использованием оксида цинка, способ с использованием оксида марганца, способ с использованием оксида кобальта, способ с использованием оксида хрома, способ с использованием оксида молибдена и способ с использованием активированного угля и т.п. В Китае наиболее распространенными способами являются водная очистка, известковый и водно-известковый способы. Известковый и водно-известковый способы, способ с использованием растворов соединений щелочных металлов, способ с использованием растворов щелочных веществ, аммиачный способ и гидраминный способ широко используются в развитых странах. Недостатки способа водной очистки заключаются в том, что потребляется большое количество воды, использованная вода не может быть переработана, и сброс серосодержащих сточных вод вызывает серьезное вторичное загрязнение среды, и эффект десульфуризации оставляет желать лучшего. Известковый и водно-известковый способ предпочтительнее водной очистки. Недостатки известкового и водно-известкового способа, однако, заключаются в том, что он производит большое количество твердых отходов, таких как сульфат кальция, сульфит кальция и карбонат кальция, расходует большое количество известняка и оксида кальция и использует громоздкое оборудование, в котором могут возникать закупорки из-за образования осадков, сопровождающего процесс абсорбции, и требует больших капиталовложений. К тому же из-за низкой растворимости известняка или гидрата оксида кальция в воде гидроксид кальция взаимодействует во время процесса абсорбции предпочтительно с диоксидом углерода и только потом с оксидами серы, и, следовательно, водно-известковый способ не может достигнуть желательного эффекта десульфуризации. Кроме того, к недостаткам водно-известкового способа относятся большие количества сточных вод и серьезное вторичное загрязнение. Способ с использованием растворов соединений щелочных металлов, способ с использованием растворов щелочных веществ, аммиачный способ и гидраминный способ обычно применяются для десульфуризации топочного газа с высоким содержанием диоксида серы (выделяющиеся при плавильном производстве, таком как производство стали и выплавка меди, остаточные газы, в которых диоксид серы содержится в количестве до 8% или больше), и извлеченный диоксид серы восстанавливают. Такие способы, однако, не подходят для десульфуризации обычного топочного газа, поскольку являются технологически очень сложными, потребляют значительное количество энергии и требуют оборудования, изготовленного из высококачественных материалов. Более того, все процессы, используемые в настоящее время для десульфуризации топочного газа, серосодержащих газов, образующихся при промышленной обработке сырья, и других серосодержащих отходящих газов, приводят к серьезной коррозии оборудования.

До последнего времени различные промышленные газы редко подвергаются обработке с целью сульфуризации перед их выбросом в атмосферу. Даже если такие газы были подвергнуты обработке с целью сульфуризации, содержание соединений серы, остающихся в них, все еще сравнительно высоко. Большинство из существующих способов десульфуризации, такие как способ HiPure, способ Бенфильда (Benfield), G-V способ, A.D.A. способ, водная очистка, известковый и водно-известковый способ, способ

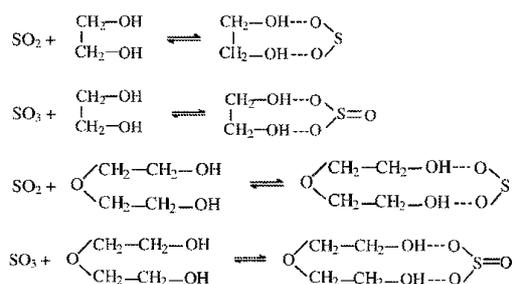
с использованием растворов соединений щелочных металлов, способ с использованием растворов щелочных веществ, аммиачный способ, гидраминный способ, способ с экстрактом танина, сульфолановый способ, а также сухие способы, такие как способ с использованием оксида железа, способ с использованием оксида цинка, способ с использованием оксида марганца, способ с использованием оксида кобальта, способ с использованием оксида хрома, способ с использованием оксида молибдена и способ с использованием активированного угля, обычно служат способами первичной десульфуризации для удаления сероводорода из газов, образующихся при промышленной обработке сырья, и они не применяются для удаления сероводорода из обычных газов. Основные причины этого заключаются в том, что данные способы десульфуризации характеризуются низкой эффективностью десульфуризации, высокими операционными расходами, большими затратами на оборудование, значительной коррозией оборудования, нежелательными эффектами десульфуризации и низкой скоростью удаления сероорганических соединений^[1-3]. Методика десульфуризации низкотемпературным метанолом представляет собой способ физической адсорбции сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода и диоксида углерода и обычно используется на больших предприятиях химической промышленности для удаления углеродистых и сернистых веществ из газов, образующихся при обработке сырья. Однако низкотемпературная десульфуризация метанолом должна осуществляться при высоком давлении и низкой температуре (до -10°C или ниже) из-за низкой температуры кипения, летучести и высокого давления насыщенных паров метанола и поэтому характеризуется значительным расходом энергии, большими потерями метанола, сложностями при обслуживании и высокой общей стоимостью. Способ десульфуризации метанола при нормальной температуре представляет собой способ абсорбции сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода и диоксида углерода из газа смешанным раствором 60% метанола и 40% диэтанолamina с последующим высвобождением сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода и диоксида углерода при нагревании и пониженном давлении. Из-за низкой температуры кипения, летучести и высокого давления насыщенных паров метанола в выделяющемся газе содержится большое количество метанола, что приводит к вариациям состава раствора и серьезной потере метанола. Кроме того, химическая стабильность раствора оставляет желать лучшего, так как диэтанолamin имеет склонность окисляться и разлагаться под воздействием дневного света и воздуха. Таким образом, раствор необходимо регенерировать после регенерации и высвобождения сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода и диоксида углерода при нагревании и пониженном давлении с последующей конверсией высвобождающихся серосодержащих газов в серу по способу Клауса. Это ведет к значительному потреблению энергии, серьезной потере метанола и диэтанолamina, оперативным сложностям и работе с большой общей стоимостью. Способы, рассмотренные выше, используются, главным образом, для удаления из газа органических соединений серы, таких как сероводород, карбонилсульфид и дисульфид углерода, но не используются для удаления SO_2 и/или SO_3 из газа.

Была экспериментально получена^[6] равновесная зависимость для водного раствора глицерина при поглощении диоксида серы, при этом было установлено, что данный водный раствор имеет слабую способность к поглощению диоксида серы, таким образом, он не может быть непосредственно использован в качестве агента десульфуризации для абсорбции диоксида серы из топочного газа; глицерин добавляют к водному раствору, содержащему Cl^- , или к водному раствору, содержащему гидроксид натрия, в качестве стабилизирующего агента, для анализа содержания диоксида серы в газе^[7-10], но он не используется в качестве агента десульфуризации для удаления диоксида серы из топочного газа, и после абсорбции диоксида серы раствором, содержащим глицерин, данный раствор не может быть регенерирован, чтобы высвободить диоксид серы, таким образом, такой раствор не может быть использован в качестве растворителя для десульфуризации топочного газа; водный раствор уротропина, содержащий глицерин, также предлагается для абсорбции SO_2 из топочного газа^[11]. Однако в практическом эксперименте оказалось, что такой раствор не был химически стабильным из-за окисления уротропина кислородом, содержащимся в топочном газе. Более того, уротропин является дорогим и не всегда доступным химическим и медицинским продуктом. Таким образом, данный способ не может быть широко использован из-за высоких эксплуатационных расходов и низкой надежности в отношении эффекта десульфуризации.

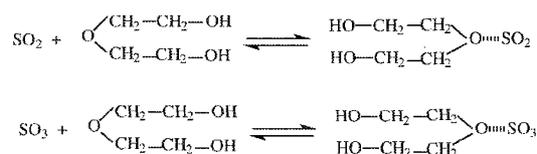
Буферный раствор уксусной кислоты и аммиака, содержащий Fe^{2+} и Fe^{3+} ^[12-14], оказался применим для десульфуризации полуводяного газа, данный способ отличается относительно высокоэффективной десульфуризацией и относительно низким уровнем коррозии. Тем не менее, раствор является нестабильным из-за ионного эффекта и солевого эффекта. В случае способа каталитической декарбонизации, десульфуризации и децианирования газа посредством железа-щелочного раствора водный раствор щелочного вещества, содержащего ионы железа, применяется для абсорбции серосодержащих соединений в газе. Данный способом возможно удалять различные типы серосодержащих соединений и достигать лучшего эффекта десульфуризации, чем общепринятым мокрым способом десульфуризации газа, для газа с низким содержанием серы. Однако ионы железа менее стабильны в щелочном растворе, и при этом образуется большое количество осадка гидрата окиси железа или гидрата закиси железа. Более того, когда железо-щелочной раствор вступает в контакт с газом, содержащим сульфид, то из раствора осаждаются большое количество сульфида железа или сульфида закиси железа. Таким образом, содержание ионов железа в растворе быстро уменьшается и эффект десульфуризации значительно ухудшается. Кроме

того, будет происходить явление закупорки колонны для десульфуризации. Таким образом, данный способ не применим для десульфуризации газа с высоким содержанием серы [15]. Для улучшения данной ситуации авторы изобретения попытались осуществить десульфуризацию при атмосферном давлении или повышенном давлении, используя "железо-щелочной раствор", содержащий микроорганизмы, и достигли хорошего эффекта [16]. Кроме того, предлагается абсорбировать сероводород посредством раствора этиленгликоля, или этиленгликолевого эфира, или диэтиленгликолевого монометилового эфира. Затем газообразный диоксид серы вдувается в органический раствор с абсорбированным сероводородом, и сероводород взаимодействует с диоксидом серы с образованием серы, таким образом, органический раствор легко регенерируется и используется повторно [17-19]. Хотя способ регенерации раствора этиленгликоля, содержащего сероводород, сернистым ангидридом является очень простым, поставки диоксида серы ограничены, и он не является легко доступным. Кроме того, требуются специальные инструменты и меры безопасности при транспортировке. Таким образом, данный способ имеет недостатки, заключающиеся в высоких эксплуатационных затратах и строгих мерах безопасности. Предлагается абсорбировать сероводород, сероорганические соединения и воду в природном газе или других газах раствором этиленгликоля, или смешанным раствором этиленгликоля и алканоламина, или смешанным раствором этиленгликоля, алканоламина и карбоната натрия, или раствором этиленгликолевого диметилового эфира или диэтиленгликолевого диметилового эфира, или смешанным водным раствором диэтиламина, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля и триэтиленгликолевого метилового эфира, или смешанным раствором амина и ацетальдегида, или смешанным водным раствором диэтиленгликолевого монометилового эфира и хелата Fe(III) нитрилтрехуксусной кислоты [20-28]. Тем не менее, в настоящее время данные способы, описанные выше, широко используются только в десульфуризации газа, образующегося при промышленной обработке сырья, для удаления сероводорода, карбонилсульфида и дисульфида углерода из газа, но они не применимы в десульфуризации топочного газа и других отходящих газов с целью удаления SO_x (включая диоксид серы и/или триоксид серы).

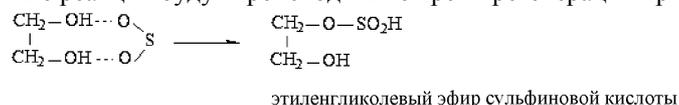
Более ранние технологии авторов настоящего изобретения, изложенные в патентах "Способ удаления серы из газа с использованием полиэтиленгликоля (патент № ZL 200910009058.1)" и "Способ удаления серы из топочных газов с использованием этиленгликоля (патент № ZL 200710110446.X)", характеризуются хорошей эффективностью десульфуризации во время практических производственных испытаний. Тем не менее, в способе регенерации при нагревании, поскольку температура кипения этиленгликоля составляет всего 197°C , будет происходить некоторая потеря этиленгликоля с одновременным ухудшением небольшого количества растворов этиленгликоля и полиэтиленгликоля, что будет приводить к увеличению эксплуатационных расходов и влиять на эффективность десульфуризации. Путем дальнейших теоретических исследований было установлено, что диоксид серы или триоксид серы, главным образом, взаимодействует с гидроксильными группами в молекулах этиленгликоля или полиэтиленгликоля и, в то же время, взаимодействуя с этиленгликолем или полиэтиленгликолем, слабо связывается с простой эфирной связью в полиэтиленгликоле. Механизмы взаимодействия заключаются в следующем: Принимая этиленгликоль и диэтиленгликоль только в качестве примеров, химические реакции представляют собой следующее:

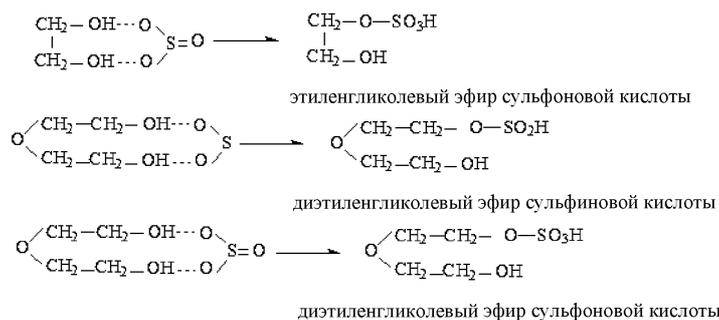


Следующие реакции слабого связывания будут иметь место помимо вышеуказанных основных реакций:



Следующие побочные реакции будут происходить во время регенерации при нагревании:





Из текущих результатов исследований авторов изобретения можно видеть, что данные побочные реакции могут быть необратимыми реакциями. То есть до сих пор не существует никакого способа обратить данные побочные реакции. Полученные сложные эфиры сульфоновой кислоты и сложные эфиры сульфоновой кислоты не могут быть регенерированы с высвобождением диоксида серы или триоксида серы. Способность раствора абсорбировать соединения серы будет уменьшаться по мере увеличения в растворе количества сложных эфиров сульфоновой кислоты и сложных эфиров сульфоновой кислоты. Раствор ухудшается, тем самым повреждая систему и даже делая систему неработоспособной.

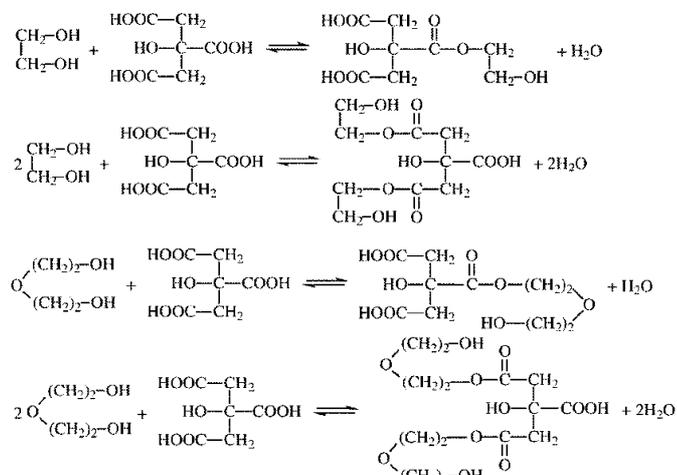
Ссылки

- [1] Benson, H.E. Parrish, R.W. (1974) HiPure Process Removes CO₂/H₂S. Hydrocarbon Processing, April. 81-82,
- [2] Jenett, E. (1962), Giammarco-Vetrocoke Process. The Oil and Gas Journal. April 30, 72-79.
- [3] F.C. Riesenfeld, A.L. Kohl, translated by Yusheng Shen, <Gas Purification>, Beijing, China Architecture & Building Press, 1982,
- [4] Wenbin Dai, Hongqing Tang, <Computer and Applied Chemistry>, 1994, 11 (1), P44-51,
- [5] Bin Ma, <Coal Chemical Industry>, 1994, Vol. 68, P35-38.
- [6] Zhiqiang He, Jinrong Liu, Lijun Li, Dawei Lan, and Jianbin Zhang, Absorption Properties and Spectroscopic Studies of Dilute Sulfur Dioxide in Aqueous Glycerol Solutions, Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 13882-13890,
- [7] B. L. Wedzicha & P. P. Webb, Vapour pressure of SO₂ above solutions of sulphur (IV) oxospecies: the effects of chloride ion and glycerol, *Food Chem. wy.*, 1996, 55 (4), 337-341,
- [8] Zheng Hui, Junxi Zhang, Xianwu Ji, Qunjie Xu, Fu Zhang, Daquan Zhang, Glycerine-water Solution Humidity-controlling Method and its Effects on SO₂ Atmospheric Corrosion of Hot Galvanized Steel, *Corrosion and Protection*, 2013, 34 (2), 114-116.
- [9] Li Gao, Simultaneous Collection and Determination of Sulfur Dioxide, Hydrogen Fluoride and Nitrogen Oxides by Sodium Hydroxide-Glycerol Solution, *Yunnan Metallurgy*, 2012, 41 (6), 56-59.
- [10] Yang Li, Yueqiang Liu, Study on colorimetric method of the thin alkali glycerol solution absorbs sulfur dioxide, *Chemical Engineer*, 2003, 95 (3), 32-33.
- [11] Zh. Prikl. Khim. (S.-Peterburg), 1993, 66 (10), 2383-2385 (Russian).
- [12] Xionghui Wei, Qianhuan Dai, Zhongming Chen, Kesheng Shao, Chending Zhang, Principle of Desulfurization by Buffer Aqueous Solution of Alkaline Iron Salt, *Journal of Chemical Engineering*, 1998, 49 (1), 48-58.
- [13] Xionghui Wei, (1994) Novel method of Desulfurization and Deoxygenation for Semi-water Gas, Chinese patent publication CN1087110,
- [14] Xionghui Wei, (1996) Decarbonization and Desulfurization Method by Pressurized Iron-alkaline Solution, Chinese patent publication CN1133817.
- [15] Xionghui Wei, Meihua Zou, Fenghui Wei, (1999) Decarbonization, Desulfurization and Decyanation Method for Gas by Iron-alkaline Solution via Catalysis, Chinese patent No. ZL99100596.1,
- [16] Xionghui Wei, (2002) Desulfurization Method for Gas by Biochemical Iron-alkaline Solution via Catalysis, Chinese patent No. ZL02130605.2,
- [17] Galeeva R. G., Kamalov Kh. S., Амминов М. Kh., Gafiatullin R. R., Mitina A. P., Bakhshijan D. Ts., Safin G. R., Levanov V. V., Installation for Complete purification of Petroleum and Natural Gases, RU2070423C1,
- [18] Biedermann, Jean-Michel, Process for Eliminating Hydrogen Sulphide Contained in Gas Mixture, PCT/FR83/00174,
- [19] Biedermann, Jean-Michel, etc., Process for Eliminating Hydrogen Sulphide Contained in Gas Mixture, FR2532190-A1,
- [20] Muraoka Hiromitsu, Dehydration Method by Ethylene Glycol, JP62-95118A.
- [21] German Patent, Dehydration Method by Ethylene Glycol, DT2333708A1,
- [22] The Former Soviet Union Patent, SU1611411A1,
- [23] Komuro Takeyong, JP6-228573A.
- [24] The Former Soviet Union Patent, SU655410A.
- [25] WYSCHOFISKY Michael, HOBERG Dirk, Method for the Separation of Gaseous Components from Technical Gases by Means of Ethylene Glycol Dimethyl Ethers at Low Temperatures, WO03011432A1(PCT/EP02/07915).
- [26] The Former Soviet Union Patent, SU927282B.
- [27] DILLON Edward Thomas, Composition and Method for Sweetening Hydrocarbons, WO9007467A1(PCT/US89/05742).
- [28] Zaida Diaz, Process for the Removal of H₂S and CO₂ from Gaseous Streams, US4368178.

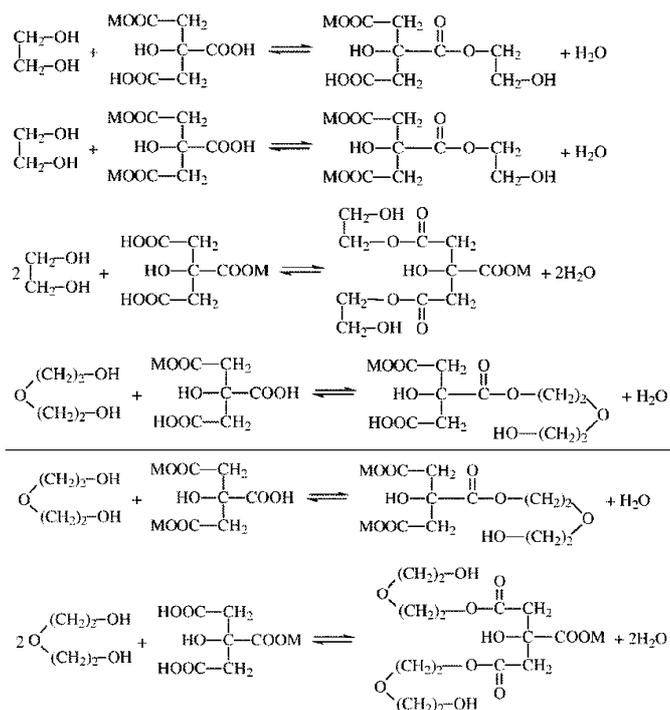
Сущность изобретения

С тем, чтобы преодолеть описанные выше недостатки в более ранних патентах авторов настоящего изобретения "Способ удаления серы из газа с использованием полиэтиленгликоля (патент № ZL 200910009058.1)" и "Способ удаления серы из топочных газов с использованием этиленгликоля (патент № ZL 200710110446. X)", повысить температуру кипения раствора, уменьшить потери растворителей при одновременном повышении десульфуризационной способности раствора и избежать или значительно уменьшить образование сложных эфиров сульфеновой кислоты и сложных эфиров сульфоновой кислоты, в настоящем изобретении для абсорбции SO_x из газа применяется содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор, содержащий этиленгликоль и/или полиэтиленгликоль вместе с органической кислотой, не содержащей атом азота в молекуле, и/или солью органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, причем органическая кислота и/или соль органической кислоты, не содержащая атом азота в молекуле, включает органическую одноосновную кислоту, соль органической одноосновной кислоты, органическую многоосновную кислоту и соль органической многоосновной кислоты, не содержащую атом азота в молекуле. В содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе, состоящем из этиленгликоля и/или полиэтиленгликоля вместе с органической кислотой и/или солью органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, этиленгликоль и/или полиэтиленгликоль будет образовывать вещество, стабильно связанное с органической кислотой и/или солью органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, через водородную связь, а также образовывать устойчивые сложные эфиры, таким образом, стабильность содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора значительно повышается, устойчивость к ухудшению содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора значительно улучшается с помощью кислоты или основания, а также температура кипения содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора значительно увеличивается.

Здесь и далее этиленгликоль и диэтиленгликоль вместе с лимонной кислотой и ее солями будут приведены в качестве примеров только для иллюстрации механизма этерификации содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора по настоящему изобретению, но содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор по настоящему изобретению не ограничивается, как состоящий только из этиленгликоля и/или диэтиленгликоля вместе с лимонной кислотой и ее солями, он представляет собой содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор, состоящий из этиленгликоля и/или полиэтиленгликоля вместе с органической кислотой и/или солью органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле



В следующих формулах М представляет ион металла, такой как ион натрия, ион калия, ион магния, ион кальция и/или ион переходного металла:



В способе десульфуризации посредством содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора в соответствии с настоящим изобретением, во-первых, содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор применяется для абсорбции SO_x ($x=2$ и/или 3) из газа, а затем содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор с абсорбированным SO_x регенерируется посредством одного или более из способа нагревания, способа вакуумирования, способа ультразвуковой обработки, способа микроволновой обработки и способа облучения, и регенерированный содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор возвращают в процесс для повторного использования.

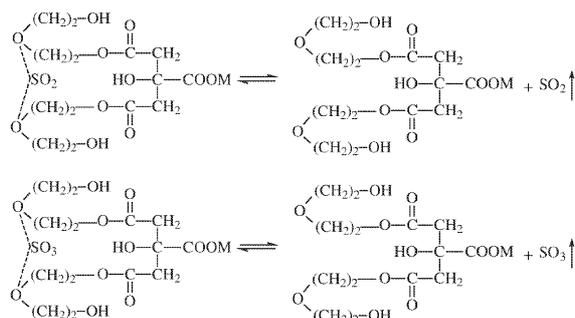
Способ десульфуризации посредством содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора в соответствии с настоящим изобретением не накладывает каких-либо особых требований на общее содержание SO_x в серосодержащем газе до десульфуризации. Однако, чтобы достичь лучшего эффекта десульфуризации, предпочитается, чтобы общее содержание SO_x в серосодержащем газе составляло менее 99,9 об. %.

Способ десульфуризации посредством содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора в соответствии с настоящим изобретением не накладывает никаких строгих ограничений на условия проведения процесса. Однако предпочтительно, чтобы абсорбция проводилась при атмосферном или повышенном давлении, а температура абсорбции предпочтительно составляла от -20 до 80°C . Затем многокомпонентный раствор с абсорбированным SO_x регенерируется посредством одного или более из способа нагревания, способа вакуумирования, способа ультразвуковой обработки, способа микроволновой обработки и способа облучения. Предпочтительно температура регенерации составляет от 0 до 300°C .

Содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор представляет собой содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор, состоящий из этиленгликоля и/или полиэтиленгликоля вместе с органической кислотой, не содержащей атом азота в молекуле, и/или солью органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, в котором общее массовое содержание этиленгликоля и/или полиэтиленгликоля вместе с органической кислотой, не содержащей атом азота в молекуле, и/или солью органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, больше или равно 50%, и массовое содержание воды составляет менее 50%.

В способе десульфуризации посредством содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора в соответствии с настоящим изобретением, когда содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор с абсорбированным SO_x регенерируется посредством одного или более из способа нагревания, способа вакуумирования, способа ультразвуковой обработки, способа микроволновой обработки и способа облучения; диоксид серы и/или триоксид серы являются побочными продуктами.

Основной принцип настоящего изобретения заключается в следующем: Здесь и далее этиленгликоль вместе с лимонной кислотой и/или солью лимонной кислоты, а также диэтиленгликоль вместе с лимонной кислотой и/или солью лимонной кислоты будут приведены в качестве примеров для лучшего объяснения принципа удаления SO_x из газа посредством содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора, но содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор по настоящему изобретению не ограничивается раствором, состоящим только из этиленгликоля вместе с лимонной кислотой и/или солью лимонной кислоты, или диэтиленгликоля вместе с лимонной кислотой и/или солью лимонной ки-



Регенерированный многокомпонентный раствор, содержащий этиленгликоль, (далее называемый просто "десульфуризационный раствор") возвращают в процесс для повторного использования.

Для реализации вышеупомянутого основного принципа разработаны два процесса. Первый процесс представляет собой абсорбционный процесс десульфуризации, и второй процесс представляет собой процесс регенерации десульфуризационного раствора. Способы регенерации, применяемые в процессе регенерации десульфуризационного раствора, включают способ нагревания, способ вакуумирования, способ отгонки в токе инертного газа, способ ультразвуковой обработки, способ микроволновой обработки и способ облучения.

Первый процесс описывается следующим образом: Абсорбционный процесс десульфуризации может представлять собой процесс абсорбции при атмосферном давлении или процесс абсорбции под давлением. Абсорбционный процесс десульфуризации изображен на фиг. 1. Абсорбционный процесс десульфуризации происходит в колонне для десульфуризации. Как правило, газ, содержащий SO_x, поступает в колонну для десульфуризации из нижней части колонны для десульфуризации. Регенерированный десульфуризационный раствор (обычно называемый "обедненный раствор") подается в колонну для десульфуризации из верхней части колонны для десульфуризации. В колонне для десульфуризации газ, содержащий SO_x, приходит в контакт с десульфуризационным раствором противоточным образом, и SO_x в газе поглощается десульфуризационным раствором. Затем газ с удаленным SO_x отводят из верхней части колонны для десульфуризации. Десульфуризационный раствор с SO_x, абсорбированным из газа, становится "крепким раствором". "Крепкий раствор" отводят из нижней части колонны для десульфуризации, и он затем поступает на стадию регенерации. Альтернативно, как газ, так и десульфуризационный раствор могут быть введены в колонну для десульфуризации через ее верхнюю часть во время проведения способа абсорбции. Процесс абсорбции осуществляется однонаправленным образом в колонне для десульфуризации.

Второй процесс представляет собой процесс регенерации десульфуризационного раствора. Применяемые способы регенерации включают способ нагревания, способ вакуумирования, способ отгонки в токе инертного газа, способ ультразвуковой обработки, способ микроволновой обработки и способ облучения. Схема последовательности операций для процесса регенерации способом нагревания приведена на фиг. 2. Способ регенерации заключается в том, что десульфуризационный "крепкий раствор" с абсорбированным SO_x загружается в термический регенератор и регенерируется посредством нагревания с высвобождением SO₂ и/или SO₃. Регенерированный нагреванием десульфуризационный раствор обычно называют "полуобедненный раствор" или "обедненный раствор". "Полуобедненный раствор" или "обедненный раствор" может подаваться непосредственно в колонну для десульфуризации для повторного использования в абсорбционном процессе десульфуризации. Альтернативно, он может непрерывно подаваться в другой регенератор для дополнительной регенерации другим способом регенерации и затем подаваться в колонну для десульфуризации для повторного использования в абсорбционном процессе десульфуризации.

Схема последовательности операций для процесса регенерации способом вакуумирования приведена на фиг. 3. Способ регенерации заключается в том, что десульфуризационный "крепкий раствор" с абсорбированным SO_x загружается в вакуумный регенератор и регенерируется посредством вакуумирования с высвобождением SO₂ и/или SO₃. Регенерированный вакуумированием десульфуризационный раствор обычно называют "полуобедненный раствор" или "обедненный раствор". "Полуобедненный раствор" или "обедненный раствор" может подаваться непосредственно в колонну для десульфуризации для повторного использования в абсорбционном процессе десульфуризации. Альтернативно, он может непрерывно подаваться в другой регенератор для дополнительной регенерации другим способом регенерации и затем подаваться в колонну для десульфуризации для повторного использования в абсорбционном процессе десульфуризации.

Схема последовательности операций для процесса регенерации способом отгонки в токе инертного газа приведена на фиг. 4. Способ регенерации заключается в том, что десульфуризационный "крепкий раствор" с абсорбированным SO_x загружается в регенератор для отгонки в токе инертного газа. Инертный газ (например, азот, диоксид углерода, аргон, и водяной пар и т.д.) подается из нижней части регенератора для отгонки в токе инертного газа. В это же время SO₂ и/или SO₃ выносятся из десульфуриза-

ционного "крепкого раствора" инертным газом, и десульфуризационный раствор регенерируется. Регенерированный отгонкой в токе инертного газа десульфуризационный раствор обычно называют "полуобедненный раствор" или "обедненный раствор". "Полуобедненный раствор" или "обедненный раствор" может непосредственно подаваться в колонну для десульфуризации для повторного использования в абсорбционном процессе десульфуризации. Альтернативно, он может непрерывно подаваться в другой регенератор для дополнительной регенерации другим способом регенерации и затем подаваться в колонну для десульфуризации для повторного использования в абсорбционном процессе десульфуризации.

Схема последовательности операций для процесса регенерации способом ультразвуковой обработки, и/или способом микроволновой обработки, или способом с применением облучения приведена на фиг. 5. Способ регенерации заключается в том, что десульфуризационный "крепкий раствор" с абсорбированным SO_x загружается в ультразвуковой и/или микроволновой или радиационный регенератор и регенерируется посредством ультразвуковой обработки и/или микроволновой обработки или облучения с высвобождением SO_2 и/или SO_3 . Десульфуризационный раствор, регенерированный посредством ультразвуковой обработки и/или микроволновой обработки или облучения, обычно называют "полуобедненный раствор" или "обедненный раствор". "Полуобедненный раствор" или "обедненный раствор" может непосредственно подаваться в колонну для десульфуризации для повторного использования в абсорбционном процессе десульфуризации. Альтернативно, он может непрерывно подаваться в другой регенератор для дополнительной регенерации другим способом регенерации и затем подаваться в колонну для десульфуризации для повторного использования в абсорбционном процессе десульфуризации.

Два или более процесса регенерации из вышеописанных способа нагревания, способа вакуумирования, способа отгонки в токе инертного газа, способа ультразвуковой обработки, способа микроволновой обработки и способа облучения могут быть объединены в одном регенераторе.

Содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор по настоящему изобретению представляет собой раствор, состоящий из этиленгликоля и/или полиэтиленгликоля вместе с органической кислотой, не содержащей атом азота в молекуле, и/или солью органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, в котором общее массовое содержание этиленгликоля и/или полиэтиленгликоля вместе с органической кислотой, не содержащей атом азота в молекуле, и/или солью органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, больше или равно 50%, а массовая доля воды составляет менее 50%.

В содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе в соответствии с настоящим изобретением органическая кислота и/или соль органической кислоты, не содержащая атом азота в молекуле, относится к органической одноосновной кислоте, соли органической одноосновной кислоты, органической многоосновной кислоте и соли органической многоосновной кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, где органическая одноосновная кислота, не содержащая атом азота в молекуле, представляет собой органическое соединение, не содержащее аминную группу и содержащее только одну карбоксильную группу в молекуле, такое как муравьиная кислота, уксусная кислота, масляная кислота и тому подобное; соль органической одноосновной кислоты, не содержащая атом азота в молекуле, не содержит аминную группу и содержит только одну карбоксильную группу в молекуле, причем карбоксильная группа связывается с ионами, такими как ионы натрия, и/или ионы калия, и/или ионы магния, и/или ионы кальция, и/или ионы переходных металлов, тем самым образуя соли карбоновых кислот, такие как соли муравьиной кислоты, соли уксусной кислоты, соли масляной кислоты и тому подобное. При приготовлении такого содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора данные соли органической одноосновной кислоты, не содержащие атом азота в молекуле, могут быть получены путем непосредственного добавления органических моноокислот, не содержащих атом азота в молекуле, и гидроксидов металлов и/или карбонатов металлов в растворы для вступления в реакцию; органическая многоосновная кислота, не содержащая атом азота в молекуле, относится к органической кислоте, не содержащей аминную группу и содержащей две или более групп карбоновой кислоты в одной и той же молекуле, такой как щавелевая (этанodioновая) кислота, пропандионовая кислота, бутандионовая кислота, таниновая кислота, полигалловая кислота, лимонная кислота и тому подобное; соль органической многоосновной кислоты, не содержащая атом азота в молекуле, не содержит аминную группу и содержит две или более карбоксильные группы в одной и той же молекуле, причем по меньшей мере одна карбоксильная группа связывается с ионами, такими как ионы натрия, и/или ионы калия, и/или ионы магния, и/или ионы кальция, и/или ионы переходных металлов, тем самым образуя соли карбоновых кислот, такие как калиевая соль щавелевой кислоты, калиевая соль пропандикарбоновой кислоты, калиевая соль бутандионовой кислоты, калиевая соль таниновой кислоты, калиевая соль полигалловой кислоты, калиевая соль лимонной кислоты и тому подобное. При приготовлении такого содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора данные соли органических многоосновных кислот, не содержащих атом азота в молекуле, могут быть получены путем непосредственного добавления органических многоосновных кислот, не содержащих атом азота в молекуле, и гидроксидов металлов и/или карбонатов металлов в растворы для вступления в реакцию. Содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор в соответствии с настоящим изобретением может содержать любую одну или любые две или более из органических кислот, не содержащих атом азота в молекуле, и солей органических кислот, не содержащих атом азота в молекуле, и массовое содержание органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, и/или соли органической кисло-

ты, не содержащей атом азота в молекуле, в содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе составляет менее 30%.

Для улучшения способности содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора абсорбировать серу к содержащему этиленгликоль многокомпонентному раствору в соответствии с настоящим изобретением могут быть добавлены добавки в определенном соотношении. Добавками могут быть органические амины, амиды, сульфоны, сульфоксиды и металлоорганические соединения. Органические амины включают алкиламины (например, алифатические амины, такие как монометиламин, диметиламин, триметиламин, моноэтиламин, диэтиламин, триэтиламин, монопропиламин, дипропиламин, трипропиламин, *n*-пропиламин, изопропиламин, монобутиламин, дибутиламин, трибутиламин, *n*-бутиламин, втор-бутиламин, изобутиламин, трет-бутиламин, этилендиамин, пропандиамин, гексаметилендиамин, триэтилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетраамин, тетраэтиленпентаамин, полиэтиленполиамин и т.д.), и ароматические амины (такие как анилин, *N*-метиланилин, *N*-этиланилин, *N*-пропиланилин, *N*-бутиланилин, *N,N*-диметиламин, *N,N*-диэтиланилин, *N,N*-дипропиланилин, *N,N*-дибутиланилин, фенилендиамин, альфа-нафтиламин, галогенированный анилин, нитроанилин, анилинсульфоновая кислота и тому подобное). Амиды включают формиламид, ацетамида, диметилформамид (DMF), MDEA, форманилид, ацетанилид, пропионанилид, бутирланилид, бензилдиметиламин, бензилдиэтиламин, бензилдиметилпропиламин, бензилдибутиламин и тому подобное; сульфоны включают диметилсульфон, диэтиловый сульфон, дипропиловый сульфон, дибутиловый сульфон, бис-гидроксиэтил сульфон и тому подобное; сульфоксиды включают диметилсульфоксид (DMSO), диэтиловый сульфоксид, дипропиловый сульфоксид, дибутиловый диметилсульфоксид и тому подобное; металлоорганические соединения включают переходные металлоорганические соединения. Добавка в содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе может состоять из любого одного, двух или более соединений, описанных выше, которые могут быть добавлены к содержащему этиленгликоль многокомпонентному раствору. Данные добавки присутствуют в содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе в массовом содержании, составляющем менее 10%.

По сравнению с общеизвестным процессом мокрой десульфуризации (например, кальциевый процесс десульфуризации и аммиачный процесс десульфуризации) настоящее изобретение имеет следующие преимущества. (1) Общеизвестный мокрый процесс десульфуризации может быть применим только к десульфуризации газа с относительно низким содержанием серы. Способ десульфуризации содержащим этиленгликоль многокомпонентным раствором в соответствии с настоящим изобретением может быть применим к десульфуризации газа с низким содержанием серы и газа с высоким содержанием серы. (2) При применении общеизвестного мокрого процесса десульфуризации нерастворимый осадок соли кальция или соли аммония будет образовываться во время всего процесса десульфуризации и регенерации, вызывая закупорку оборудования и трубопроводов. При применении способа десульфуризации содержащим этиленгликоль многокомпонентным раствором в соответствии с настоящим изобретением, по существу, не происходит образование нерастворимого осадка соли кальция или соли аммония. (3) Когда общеизвестный мокрый процесс десульфуризации используется для удаления соединений серы из топочного газа, то побочными продуктами являются сульфат кальция и сульфат аммония или сульфит аммония. При применении способа десульфуризации содержащим этиленгликоль многокомпонентным раствором в соответствии с настоящим изобретением побочными продуктами являются диоксид серы и/или триоксид серы высокой чистоты, которые имеют широкие рынки сбыта и находят существенные применения в качестве важного сырья для химической промышленности. (4) При применении методик, изложенных в более ранних патентах "Способ удаления серы из газа с использованием полиэтиленгликоля (патент № ZL 200910009058.1)" и "Способ удаления серы из топочных газов с использованием этиленгликоля (патент № ZL 200710110446.X)" авторов настоящего изобретения, во время работы будет производиться некоторое количество сложных эфиров сульфоновой кислоты и сложных эфиров сульфоновой кислоты, так что способность раствора абсорбировать серосодержащие соединения уменьшается, и раствор ухудшается, что, тем самым, вызывает повреждение системы и даже делает систему неработоспособной. В случае способа десульфуризации содержащим этиленгликоль многокомпонентным раствором в соответствии с настоящим изобретением сложные эфиры сульфоновой кислоты и сложные эфиры сульфоновой кислоты практически не образуются в растворе во время работы, и раствор не будет ухудшаться. Таким образом, раствор стабилен, и поэтому процесс является стабильным. Кроме того, в соответствии со способом десульфуризации содержащим этиленгликоль многокомпонентным раствором по настоящему изобретению очистка является достаточной, и общее содержание серы в газе может быть стабильно снижено до 50 мг/м³ или менее. Раствор имеет высокую температуру кипения и потери малы. Соотношение газ/жидкость при десульфуризации велико, и потребление энергии является низким. Кроме того, данный способ характеризуется низкими операционными затратами, меньшими затратами времени, малыми капиталовложениями и простотой обслуживания.

Способ десульфуризации содержащим этиленгликоль многокомпонентным раствором в соответствии с настоящим изобретением имеет широкие применения в промышленности и может быть применим для десульфуризации содержащих SO_x топочного газа, газа от мусоросжигающих установок, газа от коксовых печей, газа от синтетических отходов красильных установок, очистного газа фабрик для производ-

ства химического волокна и других газов, образующихся при промышленной обработке сырья, или отходящих газов. Общее содержание серы в вышеупомянутых серосодержащих газах составляет менее 99,9 об. %.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой схематическую диаграмму абсорбционного процесса десульфуризации.

Фиг. 2 представляет собой схематическую диаграмму регенерации десульфуризационного раствора способом нагревания.

Фиг. 3 представляет собой схематическую диаграмму регенерации десульфуризационного раствора способом вакуумирования.

Фиг. 4 представляет собой схематическую диаграмму регенерации десульфуризационного раствора способом отгонки в токе инертного газа.

Фиг. 5 представляет собой схематическую диаграмму регенерации десульфуризационного раствора способом ультразвуковой обработки, и/или способом микроволновой обработки, и/или облучением.

Фиг. 6 представляет собой схематическое изображение конструкции малогабаритного устройства абсорбционного процесса десульфуризации.

Фиг. 7 представляет собой схематическое изображение конструкции малогабаритного устройства регенерации посредством нагревания и отгонки в токе инертного газа.

Подробное описание

Способ десульфуризации содержащим этиленгликоль многокомпонентным раствором в соответствии с настоящим изобретением будет описан ниже со ссылкой на некоторые конкретные варианты осуществления. Варианты осуществления, описанные в настоящем изобретении, представлены только с целью лучшего объяснения настоящего изобретения и их не следует интерпретировать как ограничения для приведенной формулы настоящего изобретения.

Первый процесс представляет собой абсорбционный процесс десульфуризации, и его вариант осуществления таков, как показано на фиг. 1. Газ 2, содержащий SO_x , подается из нижней части колонны 1 для десульфуризации и входит в контакт с десульфуризационным обедненным раствором 4 противоточным образом. SO_x в газе 2, содержащем SO_x , поглощается десульфуризационным обедненным раствором 4. Газ 2, содержащий SO_x , преобразуется в очищенный газ 3, который отводят из верхней части колонны для десульфуризации 1. После абсорбции SO_x десульфуризационный обедненный раствор 4 преобразуется в десульфуризационный обогащенный раствор 5 и отводится из нижней части колонны 1 для десульфуризации. Десульфуризационный обогащенный раствор 5 отводится из нижней части колонны 1 для десульфуризации и переносится в процесс регенерации десульфуризационного раствора для регенерации посредством одного или более из способа нагревания, способа вакуумирования, способа отгонки в токе инертного газа, способа ультразвуковой обработки, способа микроволновой обработки и способа облучения.

Второй процесс представляет собой процесс регенерации десульфуризационного раствора. Способы регенерации с данной целью включают способ нагревания, способ вакуумирования, способ отгонки в токе инертного газа, способ ультразвуковой обработки, способ микроволновой обработки и способ облучения.

Вариант осуществления способа регенерации посредством нагревания показан на фиг. 2. Десульфуризационный обогащенный раствор 5 подается в термический регенератор 6, в котором он нагревается с высвобождением газообразного диоксида серы и/или триоксида серы 7. Газообразный диоксид серы и/или триоксид серы 7 могут быть превращены определенным образом в жидкий диоксид серы и/или жидкий триоксид серы высокой чистоты в качестве побочных продуктов. В то же время могут образовываться или накапливаться серосодержащие пены и/или пыли 8, и их отделяют от основной части десульфуризационного раствора. Отделенные серосодержащие пены и/или пыли 8 могут быть подвергнуты дальнейшей обработке для получения серосодержащих побочных продуктов, и имеется также некоторое количество образовавшихся зольных остатков. Десульфуризационный обогащенный раствор 5 регенерируется с помощью термического регенератора 6 и затем преобразуется в десульфуризационный обедненный раствор 4. Десульфуризационный обедненный раствор 4 может быть непосредственно использован в абсорбционном процессе десульфуризации. Альтернативно, он может быть перенесен в вакуумный регенератор, и/или регенератор отгонки в токе инертного газа, и/или ультразвуковой регенератор, и/или микроволновый регенератор, и/или облучающий регенератор для дальнейшей регенерации.

Вариант осуществления способа регенерации посредством вакуумирования показан на фиг. 3. Десульфуризационный обогащенный раствор 5 переносится в вакуумный регенератор 9, в котором газообразный диоксид серы и/или триоксид серы 7 выделяются при пониженном давлении, создаваемом вакуумным насосом 10. Газообразный диоксид серы и/или триоксид серы 7 могут быть превращены определенным образом в жидкие диоксид серы и/или триоксид серы высокой чистоты в качестве побочных продуктов. В то же время могут возникать или накапливаться серосодержащие пены и/или пыли 8, и их отделяют от основной части десульфуризационного раствора. Отделенные серосодержащие пены и/или пыли 8 могут быть подвергнуты дальнейшей обработке для получения серосодержащих побочных продуктов, и имеется также некоторое количество образовавшихся зольных остатков. Десульфуризацион-

ный обогащенный раствор 5 регенерируется с помощью термического регенератора 6 и затем преобразуется в десульфуризационный обедненный раствор 4. Десульфуризационный обедненный раствор 4 может быть непосредственно использован в абсорбционном процессе десульфуризации. Альтернативно, он может быть перенесен в термический регенератор, и/или регенератор отгонки в токе инертного газа, и/или ультразвуковой регенератор, и/или микроволновый регенератор, и/или облучающий регенератор для дальнейшей регенерации.

Вариант осуществления способа регенерации путем отгонки в токе инертного газа показан на фиг. 4. Десульфуризационный обогащенный раствор 5 подается в регенератор 11 отгонки в токе инертного газа и приводится в контакт противоточным образом с инертным газом 12 (включая азот, диоксид углерода, аргон и водяной пар и т.д.) из нижней части регенератора 11 отгонки в токе инертного газа. Диоксид серы и/или триоксид серы в десульфуризационном обогащенном растворе 5 высвобождаются в инертный газ, и смешанный газ 13 из диоксида серы и/или триоксида серы с высокой концентрацией образуется и отводится из верхней части регенератора 11 отгонки в токе инертного газа. Высвобожденные диоксид серы и/или триоксид серы в инертном газе могут быть превращены определенным образом в жидкий диоксид серы и/или жидкий триоксид серы высокой чистоты в качестве побочных продуктов. Десульфуризационный обогащенный раствор 5 регенерируется с помощью регенератора 11 отгонки в токе инертного газа и затем преобразуется в десульфуризационный обедненный раствор 4. Десульфуризационный обедненный раствор 4 может быть непосредственно использован в абсорбционном процессе десульфуризации. Альтернативно, он может быть перенесен в термический регенератор, и/или вакуумный регенератор, и/или ультразвуковой регенератор, и/или микроволновый регенератор, и/или облучающий регенератор для дальнейшей регенерации.

Вариант осуществления регенерации способом ультразвуковой обработки, и/или способом микроволновой обработки, и/или способом с применением облучения показан на фиг. 5. Десульфуризационный обогащенный раствор 5 подается в ультразвуковой, и/или микроволновый, и/или облучающий регенератор 14 и регенерируется в условиях ультразвуковой обработки, и/или микроволновой обработки, и/или облучения с выделением газообразных диоксида серы и/или триоксида серы 7. Газообразные диоксид серы и/или триоксид серы 7 могут быть преобразованы определенным образом в жидкие диоксид серы и/или триоксид серы высокой чистоты в качестве побочных продуктов. В то же время могут возникать или накапливаться серосодержащие пены и/или пыли 8, и их отделяют от основной части десульфуризационного раствора. Отделенные серосодержащие пены и/или пыли 8 могут быть подвергнуты дальнейшей обработке для получения серосодержащих побочных продуктов, и имеется также некоторое количество образовавшихся зольных остатков. Десульфуризационный обогащенный раствор 5 регенерируется с помощью ультразвукового, и/или микроволнового, и/или лучевого регенератора 14 и затем преобразуется в десульфуризационный обедненный раствор 4. Десульфуризационный обедненный раствор 4 может быть непосредственно использован в абсорбционном процессе десульфуризации. Альтернативно, он может быть перенесен в термический регенератор, и/или вакуумный регенератор, и/или регенератор отгонки в токе инертного газа для дальнейшей регенерации.

В соответствии с конкретными понятиями из вышеупомянутых вариантов осуществления малогабаритное абсорбционное устройство, показанное на фиг. 6, и малогабаритное регенерационное устройство для нагревания и отгонки в токе инертного газа, показанное на фиг. 7, были разработаны и смонтированы соответственным образом.

В малогабаритном абсорбционном устройстве, как показано на фиг. 6, позиция 15 представляла абсорбционную емкость (или регенерационную емкость при регенерации), позиция 16 представляла содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор, позиция 17 представляла газ, содержащий диоксид серы, и позиция 18 представляла вентилируемый газ.

В малогабаритном регенерационном устройстве для нагревания и отгонки в токе инертного газа, как показано на фиг. 7, позиция 15 представляла регенерационную емкость (или абсорбционную емкость при абсорбции), позиция 16 представляла содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор, позиция 19 представляла газ для отгонки в токе инертного газа (N_2 в данном тесте), позиция 20 представляла отводящий газ, содержащий диоксид серы, позиция 21 представляла силиконовое масло для масляной ванны, и позиция 22 представляла термостатируемый котел для нагревания.

В эксперименте, как показано на фиг. 6, около 100 мл свежего содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора 16 загружали в абсорбционную емкость 15. Определенное количество (л, литр) газа 17, содержащего диоксид серы, подавали в абсорбционную емкость 15, содержащую содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор 16, при комнатной температуре и пропускали через содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор 16. Диоксид серы в газе абсорбировался содержащим этиленгликоль многокомпонентным раствором 16. Газ, из которого удалили диоксид серы, назывался вентилируемым газом 18. Вентилируемый газ 18 выгружался наружу. В то же самое время содержание диоксида серы ($C^*_{SO_2}$, г/л) в содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе 16 измеряли с использованием йодометрии. Затем абсорбционную емкость, содержащую многокомпонентный раствор, содержащий этиленгликоль, с абсорбированным диоксидом серы помещали в термостатируемый нагреваемый котел в масляной ванне. В данный момент времени абсорбционная емкость 15 служила в качест-

ве регенерационной емкости 15. Содержание диоксида серы в содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе 16 уже было измерено, и его можно было использовать в качестве содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора 16 с абсорбированным диоксидом серы, подлежащего регенерации. Как показано на фиг. 7, температуру в термостатируемом нагреваемом котле 22 доводили до желаемой постоянной температуры, чтобы нагреть силиконовое масло 21 для масляной ванны. Когда температура системы поддерживалась на уровне требуемой температуры (t , °C), газ 19 для отгонки в токе инертного газа (N_2 в данном тесте) вдувался в регенерационную емкость 15. Газ 19 для отгонки в токе инертного газа (N_2 в данном тесте) находился в достаточной степени в контакте с содержащим этиленгликоль многокомпонентным раствором 16, содержащим диоксид серы. В это же время диоксид серы, содержащийся в содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе 16, переходил в газ 19 для отгонки в токе инертного газа (N_2 в данном тесте). В это же время газ 19 для отгонки в токе инертного газа (N_2 в данном тесте), содержащий диоксид серы, трансформировался в отводящий газ 20, содержащий диоксид серы, вентилировался и выпускался наружу. После проведения регенерации в течение определенного периода времени (T , мин) посредством нагревания и отгонки в токе инертного газа регенерационную емкость 15 вынимали и охлаждали с водой до нормальной температуры. Содержание диоксида серы (C_{SO_2} , г/л) в регенерированном содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе 16 измеряли с использованием йодометрии. Абсорбцию и регенерацию регенерированного содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора 16 повторяли многократно в соответствии с вышеприведенными стадиями. Наблюдались изменения, которые появлялись в содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе. Согласно вышеупомянутому испытанию эксперименты по абсорбции и десорбции SO_2 , содержащегося в газе, многократно повторяли с системой из 84% EG (этиленгликоль)+6% монокалийевой соли лимонной кислоты+10% лимонной кислоты, системой из 93% ЭГ (этиленгликоль)+7% монокалийевой соли лимонной кислоты, системой из 60% ПЭГ (полиэтиленгликоль 400)+3,3% лимонной кислоты+4% монокалийевой соли лимонной кислоты+32,7% H_2O , системой из 60% ПЭГ+3% лимонной кислоты+5% монокалийевой соли лимонной кислоты+32% H_2O , системой из 60% ПЭГ+8% лимонной кислоты+5% монокалийевой соли лимонной кислоты+27% H_2O , системой из 76% EG (этиленгликоль)+22% уксусной кислоты+2% калиевой соли уксусной кислоты и системой из 60% EG+30% воды+7,8% монокалийевой соли щавелевой кислоты+2,2% щавелевой кислоты. Экспериментальные данные приведены в табл. 1-7 соответственно.

Таблица 1
Абсорбция и десорбция SO_2 с 84% EG (этиленгликоль)+6% монокалийевой соли лимонной кислоты+10% лимонной кислоты (100 мл)

Число абсорбций и регенераций	Объем газа, подлежащего абсорбции (содержание SO_2 в газе составляет около 1%) в литр (литр)	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после абсорбции $C_{SO_2}^*$ (г/л)	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после регенерации C_{SO_2} (г/л)	Температура при регенерации t (°C)	Время регенерации и T (мин)	Прозрачность полиольного многокомпонентного раствора после регенерации
1-й	30	3,6288	0,2097	150	45	нет изменений в окраске
2-й	40	4,4029	0,2097	150	45	
3-й	50	4,6610	0,4516	150	45	
3-й	50	5,6448	0,2419	150	45	
5-й	50	5,5158	0,3226	150	45	
6-й	50	5,6125	0,2903	150	45	

Таблица 2

Абсорбция и десорбция SO₂ с 93% EG (этиленгликоль)+7% монокальевой соли лимонной кислоты (100 мл)

Число абсорбций и регенераций	Объем газа, подлежащего абсорбции (содержание SO ₂ в газе составляет около 1%) в литр	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после абсорбции C* _{SO2} (г/л)	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после регенерации C _{SO2} (г/л)	Температура при регенерации t (°C)	Время регенерации T(мин)	Прозрачность полиольного многокомпонентного раствора после регенерации
1-й	10,5	1,2096	0,5645	135	30	нет изменений в цвете
2-й	20	2,1612	0,9838	135	30	
3-й	10	1,7741	0,6451	135	30	
3-й	10	1,6934	0,6129	140	45	
5-й	27	3,7901	1,9837	140	30	
6-й	13	3,3385	1,1773	140	30	
7-й	10	2,1492	0,4838	140	90	
8-й	38	4,5481	0,8064	145	60	
9-й	30	4,1610	0,7741	145	60	
10-й	30	4,2739	0,8548	145	60	
11-й	30	4,5158	0,4838	150	90	

Таблица 3

Абсорбция и десорбция SO₂ с 60% ПЭГ+3,3% лимонной кислоты+4% монокальевой соли лимонной кислоты+32,7% H₂O (150 мл)

Число абсорбций и регенераций	Объем газа, подлежащего абсорбции	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после абсорбции C* _{SO2} (г/л)	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после регенерации C _{SO2} (г/л)	Температура при регенерации t (°C)	Время регенерации T(мин)	Прозрачность полиольного многокомпонентного раствора после регенерации
1-й	20	2,2579	0,2592	150	60	нет изменений в окраске
2-й	20	2,5915	0,6479	150	15	
3-й	15	2,9155	0,1296	150	30	
3-й	15	2,2676	0,1296	150	30	
5-й	15	1,9436	0,1296	150	30	
6-й	15	2,1056	0,1296	150	30	
7-й	15	1,9436	0,1296	150	30	
8-й	15	2,0408	0,1296	150	30	
9-й	15	2,0732	0,1296	150	30	
10-й	15	2,0408	0,1296	150	30	
11-й	15	1,9436	0,1296	150	30	
12-й	15	2,1056	0,1296	150	30	
13-й	15	1,9436	0,1296	150	30	
14-й	15	2,0084	0,1296	150	30	
15-й	15	1,9436	0,1296	150	30	
16-й	10	1,4577	0,1296	120	30	

Таблица 4
Абсорбция и десорбция SO₂ с 60% ПЭГ+3% лимонной кислоты+5%
монокалиевой соли лимонной кислоты+32% H₂O (150 мл)

Число абсорбций и регенераций	Объем газа, подлежащего абсорбции (содержание SO ₂ в газе составляет около 1%) в литр	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после абсорбции C* _{SO2} (г/л)	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после регенерации C _{SO2} (г/л)	Температура при регенерации t (°C)	Время регенерации и T(мин)	Прозрачность полиольного многокомпонентного раствора после регенерации
1-й	16	2,2028	1,2310	120	30	нет изменений в окраске
2-й	15	2,9802	0,4211	130	30	
3-й	15	2,2676	0,5507	130	30	
3-й	15	2,5915	0,3239	130	30	
5-й	30	4,0816	0,1296	130	30	
6-й	15	2,4295	0,1296	130	30	
7-й	15	2,4619	0,1296	130	30	
8-й	15	2,4295	0,1296	130	30	
9-й	19	3,1422	0,3239	130	30	
10-й	15	2,5915	0,2592	130	30	
11-й	15	2,7535	0,1296	130	30	

Таблица 5
Абсорбция и десорбция SO₂ с 60% ПЭГ+8% лимонной кислоты+5%
монокалиевой соли лимонной кислоты+27% H₂O (150 мл)

Число абсорбций и регенераций	Объем газа, подлежащего абсорбции (содержание SO ₂ в газе составляет около 1%) в литр	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после абсорбции C* _{SO2} (г/л)	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после регенерации C _{SO2} (г/л)	Температура при регенерации t (°C)	Время регенерации и T(мин)	Прозрачность полиольного многокомпонентного раствора после регенерации
1-й	15	2,7859	0,1296	/	0	нет изменений в окраске
2-й	15	2,4619	0,1296	130	30	
3-й	15	2,5267	0,1296	130	30	
3-й	15	2,4295	0,1296	130	30	
5-й	15	2,2676	0,1296	130	30	
6-й	15	2,1704	0,2592	130	30	
7-й	15	2,2676	0,2592	130	30	
8-й	15	2,3324	0,2592	130	30	
9-й	15	2,2676	0,2592	130	30	
10-й	15	2,2352	0,1296	130	30	

Таблица 6
Абсорбция и десорбция SO₂ с 76% EG (этиленгликоль)+22% уксусной кислоты+2% калиевой соли уксусной кислоты (130 мл)

Число абсорбций и регенераций	Объем газа, подлежащего абсорбции (содержание SO ₂ в газе составляет около 1%) в литр	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после абсорбции C [*] _{SO₂} (г/л)	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после регенерации C _{SO₂} (г/л)	Температура при регенерации t (°C)	Время регенерации и T(мин)	Прозрачность полиольного многокомпонентного раствора после регенерации
1-й	15	2,0408	0,1296	130	30	нет изменений в окраске
2-й	15	2,4295	0,1296	130	30	
3-й	15	2,2028	0,1296	130	30	
3-й	15	2,3000	0,1296	130	30	
5-й	15	2,4295	0,1296	130	30	
6-й	15	2,5915	0,1296	130	30	
7-й	15	2,5267	0,1296	130	30	
8-й	15	2,7535	0,1296	130	30	
9-й	15	2,9155	0,2592	130	30	
10-й	15	2,8507	0,2592	130	30	

Таблица 7
Абсорбция и десорбция SO₂ с 60% EG+30% воды+7,8% монокалиевой соли щавелевой кислоты+2,2% щавелевой кислоты (150 мл)

Число абсорбций и регенераций	Объем газа, подлежащего абсорбции (содержание SO ₂ в газе составляет около 1%) в литр	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после абсорбции C [*] _{SO₂} (г/л)	Содержание диоксида серы в полиольном многокомпонентном растворе после регенерации C _{SO₂} (г/л)	Температура при регенерации t (°C)	Время регенерации и T(мин)	Прозрачность полиольного многокомпонентного раствора после регенерации
1-й	15	2,4295	0,1296	130	30	Раствор становился молочно-белым и слегка мутным при абсорбции, и раствор стал бесцветным в процессе регенерации
2-й	15	1,9436	0,1296	130	30	
3-й	15	2,1056	0,1296	130	30	
3-й	15	2,1704	0,1296	130	30	
5-й	15	2,1056	0,1296	130	30	
6-й	15	1,9436	0,1296	130	30	
7-й	15	1,9436	0,1296	130	30	
8-й	15	1,8788	0,1296	130	30	
9-й	15	1,9436	0,1296	130	30	
10-й	15	1,8788	0,1296	130	30	

Из приведенных выше экспериментальных данных в табл. 1-7 можно видеть, что данные содержащие этиленгликоль многокомпонентные растворы способствуют абсорбции SO₂ и регенерации. Полученные данные указывают на то, что данные системы являются хорошими десульфуризационными растворителями для топочных газов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления SO_x из газа, который включает смешивание этиленгликоля и/или полиэтиленгликоля с органической кислотой, не содержащей атом азота в молекуле, и/или солью органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, с образованием содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора,

приведение содержащего этиленгликоль многокомпонентного раствора в контакт с газом, содержащим SO_x , для абсорбции SO_x в газе, где $x=2$ и/или 3;

где общее массовое содержание этиленгликоля и/или полиэтиленгликоля вместе с органической кислотой, не содержащей атом азота в молекуле, и/или солью органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, в содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе более или равно 50%, массовое содержание воды составляет менее 50%, и массовое содержание органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, и/или соли органической кислоты, не содержащей атом азота в молекуле, в содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе составляет 10-30%; и

причем содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор содержит некоторое количество добавок, причем добавки представляют собой одно или более соединения, выбранное из сульфонов, сульфоксидов и металлоорганических соединений, и массовое содержание добавок в содержащем этиленгликоль многокомпонентном растворе составляет менее 10%; и

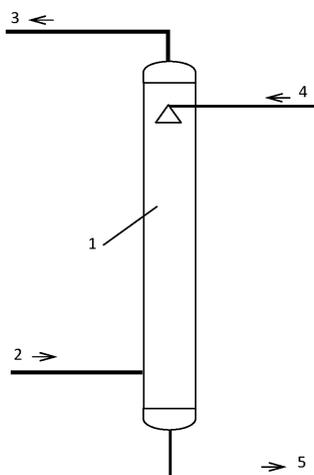
причем содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор с абсорбированным SO_x регенерируется способом, выбранным из способа нагревания, способа вакуумирования, способа отгонки в токе инертного газа, способа ультразвуковой обработки, способа микроволновой обработки и способа облучения; температура регенерации составляет от 0 до 300°C; диоксид серы и/или триоксид серы высвобождаются при регенерации; и регенерированный содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор возвращают в процесс для повторного использования.

2. Способ удаления SO_x из газа по п.1, отличающийся тем, что органическая кислота, не содержащая атом азота в молекуле, представляет собой органическую одноосновную кислоту и/или органическую многоосновную кислоту, не содержащую атом азота в молекуле; соль органической кислоты, не содержащая атом азота в молекуле, представляет собой соль органической одноосновной кислоты и/или соль органической многоосновной кислоты, не содержащую атом азота в молекуле.

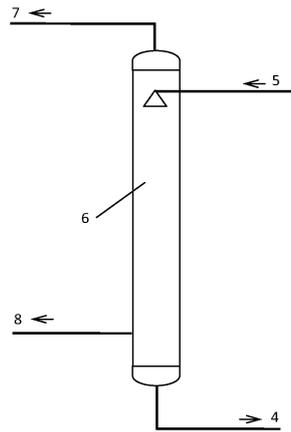
3. Способ удаления SO_x из газа по п.2, отличающийся тем, что органическая кислота, не содержащая атом азота в молекуле, выбрана из одной или более из следующих органических кислот: муравьиная кислота, уксусная кислота, масляная кислота, этандиоловая кислота, пропандиоловая кислота, бутандиоловая кислота, таниновая кислота, полигалловая кислота, лимонная кислота; соли органических кислот, не содержащих атом азота в молекуле, представляет собой соли карбоновых кислот, образованные объединением данных органических кислот, не содержащих атом азота в молекуле, с ионами натрия, ионами калия, ионами магния, ионами кальция и/или ионами переходных металлов.

4. Способ удаления SO_x из газа по п.1, отличающийся тем, что содержащий этиленгликоль многокомпонентный раствор поглощает SO_x из газа при атмосферном или повышенном давлении при температуре абсорбции от -20 до 80°C.

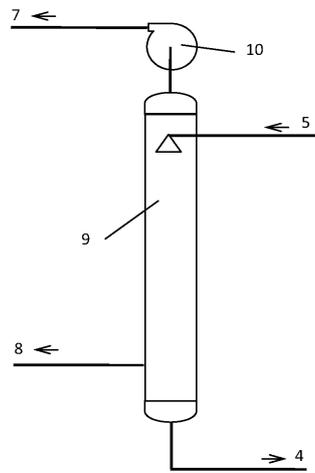
5. Способ удаления SO_x из газа по п.1, отличающийся тем, что газ представляет собой топочный газ, отходящий газ и/или газ, образующийся при промышленной обработке сырья, содержащий SO_x .



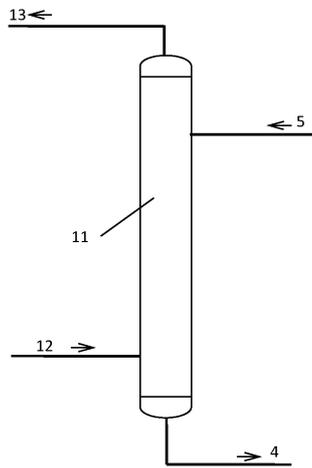
Фиг. 1



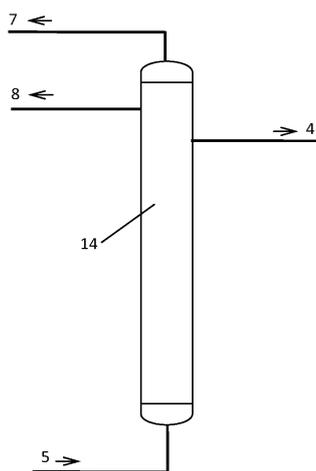
Фиг. 2



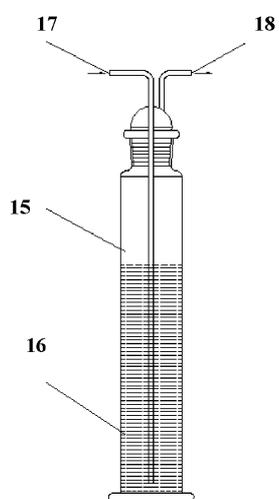
Фиг. 3



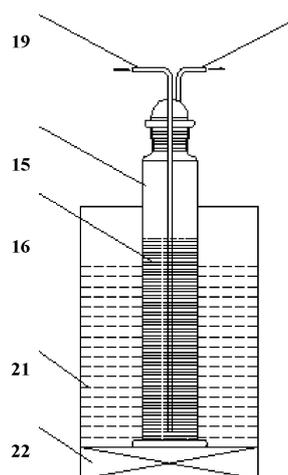
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

