

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 502**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/14** (2006.01)

**B01D 53/50** (2006.01)

**C01B 17/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2010 PCT/CN2010/070622**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.08.2010 WO10091638**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2010 E 10740927 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 2409752**

54 Título: **Método para retirar SOx de gas utilizando polietilenglicol**

30 Prioridad:

**16.02.2009 CN 200910009058**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.05.2020**

73 Titular/es:

**BEIJING BOYUAN-HENGSHENG HIGH-TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)  
Room 2209 Tri-Tower B Building No. 66  
Zhongguancun East Road Haidian District  
Beijing 100190, CN;  
YONGFENG BOYUAN INDUSTRY CO., LTD.  
(33.3%) y  
PEKING UNIVERSITY (33.3%)**

72 Inventor/es:

**WEI, XIONGHUI;  
HAN, FANG;  
ZHANG, JIANBIN;  
ZHANG, PENGYAN;  
GAO, DAOLONG;  
WANG, JINFEI;  
ZOU, CHUAN y  
HU, CHUN**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 760 502 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para retirar SOx de gas utilizando polietilenglicol

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de purificación para eliminar SOx de gases de combustión, gases de escape que contienen SOx y/o gases de materias primas industriales, es decir, un método para eliminar SOx (x = 2 y/o 3) de gases de combustión, gases de escape que contienen SOx y/o gases de materias primas industriales.

10

**Técnica anterior**

Con el rápido desarrollo de diversas industrias, están aumentando el consumo y la descarga de gases de combustión, gases de materias primas industriales que contienen azufre y otros tipos de gases de escape. La descarga de gases de escape que contienen azufre ha dado lugar a graves problemas ambientales, tales como la formación de lluvia ácida, corrosión de los edificios por acidificación y enfermedades respiratorias y de la piel, que ponen en peligro la salud humana. A lo largo de los años, científicos de todo el mundo han realizado una considerable cantidad de investigación sobre la desulfuración de gases de combustión, gases de materias primas industriales que contienen azufre y otros tipos de gases de escape, y se han acumulado grandes cantidades de datos de investigación. Con la creciente conciencia sobre la protección del medio ambiente, la desulfuración de los gases de combustión, gases de materias primas industriales que contienen azufre y otros tipos de gases de escape se está tomando más en serio. Sin embargo, hasta ahora no se ha logrado un avance en la tecnología de desulfuración para gases de combustión, gases de materias primas industriales que contienen azufre y otros tipos de gases de escape, y la desulfuración de gases de combustión, gases de materias primas industriales que contienen azufre y otros tipos de gases de escape sigue siendo un problema complejo.

15

20

25

Los procesos de desulfuración actuales generalmente se pueden clasificar en dos grupos principales, a saber, procedimientos húmedos y procedimientos secos. Los procedimientos húmedos incluyen depuración de agua, procedimiento con cal y agua de cal, procedimiento con solución de metal alcalino, procedimiento con solución alcalina, procedimiento con amoníaco, procedimiento con alcanolamina, etc. En los procedimientos secos, el SOx se elimina con óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de manganeso, óxido de cobalto, óxido de cromo, óxido de molibdeno, carbón activado, etc. En China, los métodos más comunes son el lavado con agua, el procedimiento con piedra caliza y agua de cal, mientras que los países desarrollados prefieren el procedimiento con piedra caliza y agua de cal, el procedimiento con solución de metal alcalino, el procedimiento con solución alcalina, el procedimiento con amoníaco, el procedimiento con alcanolamina, etc. En el lavado con agua, se debe consumir una gran cantidad de agua, y el agua que contiene azufre, que no se puede reciclar, causa una grave contaminación secundaria. Además, solo se puede lograr un efecto de desulfuración deficiente mediante el método de lavado con agua. El procedimiento con piedra caliza y agua de cal es superior al lavado con agua, pero es desventajoso porque genera una gran cantidad de desechos sólidos tales como sulfato de calcio, sulfito de calcio y carbonato de calcio, consume una gran cantidad de piedra caliza y óxido de calcio, opera en grandes equipos donde son susceptibles de ocurrir bloqueos debido a la formación de precipitados que acompañan el procedimiento con absorción, y requiere una inversión masiva. Además, debido a la baja solubilidad de la piedra caliza o el hidróxido de calcio en el agua, el hidróxido de calcio reacciona primero con dióxido de carbono en lugar de con óxidos de azufre durante la absorción y, en consecuencia, el procedimiento con piedra caliza y agua de cal no puede lograr un efecto de desulfuración ideal y causa una severa contaminación secundaria debido a una gran cantidad de aguas residuales. El procedimiento con solución de metal alcalino, el procedimiento con solución alcalina, el procedimiento con amoníaco, el procedimiento con alcanolamina y similares son generalmente aplicables a la desulfuración y la recuperación de dióxido de azufre de los gases de combustión con un alto contenido de dióxido de azufre, tales como los gases de escape de la industria de fundición, tal como la fabricación de acero y la fundición de cobre, en la cual el dióxido de azufre está contenido en una cantidad de hasta 8% o más. Sin embargo, estos métodos son tecnológicamente exigentes, consumen una energía considerable y requieren que el equipo esté fabricado de materiales de alta calidad, por lo que no son adecuados para la desulfuración de gases de combustión ordinarios. Además, todos los procedimientos utilizados actualmente para la desulfuración de gases de combustión, gases de materias primas industriales que contienen azufre y otros tipos de gases de escape causan corrosión grave del equipo.

30

35

40

45

50

55

Hasta ahora, pocos de los diversos gases residuales industriales están sujetos a un tratamiento de desulfuración antes de ser descargados a la atmósfera. Incluso si se desulfuran, la cantidad de especies de azufre que quedan en los gases descargados sigue siendo relativamente alta. La mayoría de los procedimientos de desulfuración actuales (incluidos procedimientos húmedos tales como el procedimiento HiPure, el procedimiento Benfield, el procedimiento GV, el procedimiento ADA, el lavado con agua, el procedimiento con piedra caliza y agua del cal, el procedimiento con solución de metal alcalino, el procedimiento con solución alcalina, el procedimiento con amoníaco, el procedimiento con alcanolamina, el método con extracto de tanino, el procedimiento con sulfolano y procedimientos secos tales como los que utilizan óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de manganeso, óxido de cobalto, óxido de

60

5 cromos, óxido de molibdeno y carbón activado) generalmente sirven como procedimientos de desulfuración primaria para eliminar el sulfuro de hidrógeno en el gas materia prima industrial y son no empleado para eliminar H<sub>2</sub>S en gas ordinario debido a que solo logran una baja eficacia de desulfuración, operan a altos costes de funcionamiento, necesitan una inversión masiva para el equipo, causan corrosión grave, no son ideales en el efecto de desulfuración y no pueden eliminar especies de azufre orgánico con alta eficacia <sup>[1-3]</sup>. La desulfuración de metanol a baja temperatura <sup>[4]</sup> se utiliza comúnmente en grandes empresas de la industria química para la eliminación de especies de carbono y azufre del gas materia prima. En este método, el sulfuro de hidrógeno, el sulfuro de carbonilo, el disulfuro de carbono y el dióxido de carbono se eliminan mediante adsorción física. Sin embargo, la desulfuración de metanol a baja temperatura debe funcionar a alta presión, baja temperatura (tan baja como -10°C o menos) debido al bajo punto de ebullición, la volatilidad y la alta presión de vapor saturado de metanol, y por lo tanto es desventajosa ya que consume una energía considerable, causa una pérdida severa de metanol, es complicada en la operación y funciona a alto coste. En la desulfuración de metanol a temperatura normal <sup>[5]</sup>, se utiliza una mezcla disolvente de metanol (60%) y dietanolamina (40%) para absorber sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono y dióxido de carbono de los gases, y a continuación los productos absorbidos se liberan por calentamiento y despresurización. Debido al bajo punto de ebullición, la volatilidad y la alta presión de vapor saturado de metanol, está contenida una gran cantidad de metanol en el gas liberado y, mientras tanto, la solución no tiene una composición estable como resultado de la grave pérdida de metanol. La dietanolamina se puede oxidar y descomponer cuando se expone a la luz y al aire, que es otra causa de la inestabilidad de la solución. Como resultado de las limitaciones anteriores, la solución se regenera solo por calentamiento a presión reducida. El gas que contiene azufre liberado generalmente se convierte en azufre por el método Claus. Además de la pérdida severa de metanol y dietanolamina, la desulfuración de metanol a temperatura normal también es desventajosa ya que consume una energía considerable, su funcionamiento es complicado y opera a altos costes. Los métodos comentados anteriormente no se utilizan para deshacerse del SO<sub>2</sub> y/o SO<sub>3</sub> de los gases, sino para eliminar el sulfuro de hidrógeno y las especies de azufre orgánico tales como el sulfuro de carbonilo y el disulfuro de carbono.

25 Alguien intentó utilizar una solución acuosa de urotropina que contiene glicerina para absorber SO<sub>2</sub> de gases de combustión <sup>[6]</sup>. Pero se encontró en el experimento real que la solución no era químicamente estable debido a la oxidación de la urotropina por el oxígeno contenido en el gas de combustión. Además, la urotropina es un producto químico y médico costoso que no está fácilmente disponible. Esta técnica no se ha popularizado por sus altos costes operativos y su baja fiabilidad en el efecto de desulfuración.

30 Un tampón de ácido acético y amoníaco que contiene Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> ha encontrado aplicación en la desulfuración de gas semi-acuoso <sup>[7-9]</sup>. Esta técnica se caracteriza por una alta eficacia de desulfuración y un bajo nivel de corrosión, pero no es satisfactoria para la inestabilidad del tampón resultante de los efectos de iones y sales. El procedimiento de descarbonización catalítica, desulfuración y decantación de gases por medio de una solución alcalina de hierro es un procedimiento húmedo de desulfuración capaz de eliminar varias especies de azufre simultáneamente, y puede lograr mejores efectos que los procedimientos húmedos de desulfuración convencionales cuando se utiliza en la desulfuración de gases con bajo contenido de azufre. Sin embargo, los iones de hierro son inestables en la solución alcalina para crear una gran cantidad de hidróxido férrico o hidróxido ferroso. Además, cuando la solución de hierro-álcali entra en contacto con el gas que contiene sulfuro, se precipita una gran cantidad de sulfuro de hierro o sulfuro ferroso de la solución, causando una fuerte disminución en la cantidad de iones de hierro en la solución, una disminución del efecto de desulfuración y bloqueo de la torre de desulfuración. Por lo tanto, el procedimiento con solución de hierro-álcali no es aplicable a la desulfuración de gases con alto contenido de azufre <sup>[10]</sup>. Para mejorar la situación, el autor de la presente invención intentó la desulfuración atmosférica/a presión utilizando una solución de hierro-álcali que contenía microorganismos y obtuvo buenos resultados <sup>[11]</sup>. Ha habido métodos para la eliminación del sulfuro de hidrógeno por medio de una solución de etilenglicol, un éster de etilenglicol o monometil éter de dietilén glicol. En estos métodos, la solución orgánica que contiene sulfuro de hidrógeno se regenera fácilmente para su reciclaje mediante la adición de dióxido de azufre por la cual el sulfuro de hidrógeno reacciona con el dióxido de azufre para producir azufre <sup>[12-14]</sup>. Sin embargo, estos métodos operan con altos costes bajo estrictas medidas de seguridad debido a que el dióxido de azufre no está fácilmente disponible y requiere instrumentos especiales y medidas de seguridad en su transporte. Para absorber sulfuro de hidrógeno, especies de azufre orgánico y agua en gas natural u otros gases, algunos investigadores utilizaron una solución de etilenglicol, una mezcla disolvente de etilenglicol y alcanolamina, una mezcla disolvente de etilenglicol, alcanolamina y carbonato de sodio, una solución de dimetil éter de etilenglicol o dimetil éter de dietilenglicol, una mezcla disolvente acuosa de dietilamina, dietilenglicol, trietilenglicol y monometil éter de trietilenglicol, una mezcla disolvente de amina y acetaldehído, o una mezcla disolvente acuosa de monometil éter de dietilenglicol y quelato de Fe(III) de ácido nitrilotriacético <sup>[15-23]</sup>. Los procedimientos actuales discutidos anteriormente no son aplicables a la eliminación de SOx (dióxido de azufre y/o trióxido de azufre) de los gases de combustión y otros gases de escape, pero se utilizan ampliamente para la eliminación de sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbono del gas materia prima industrial.

**Referencias**

[1] Benson, S.E., Parrish, R.W., HiPure Process Removes CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, Hydrocarbon Processing, abril de 1974, pág. 81-82.

[2] Jenett, E., Giammarco-Vetrocoke Process, The Oil and Gas Journal, 30 de abril de 1962, pág. 72-79.

[3] F. C. Riesenfeld, A. L. Kohl, traducido por Shen Yusheng, Gas Purification, Beijing, China Building Industry Press, 1982.

[4] Dai Wenbin, Tang Hongqing, Computer and Applied Chemistry, 1994, 11(1), pág. 44-51

[5] Ma Bin, Coal Chemical Industry, 1994, número 68, pág. 35-38.

[6] Zh. Prikl. Khim. (S. Peterburg), 1993, 66(10), pág. 2383-2385 (Rusa).

[7] Wei Xionghui, Dai Qianyuan, Chen Zhongming, Shao Kesheng, Zhang Chending, The Principle of Desulfurization of Gases with Buffering Solution of Basic Ionic Sales, Journal of Chemical Industry and Engineering, 1998, 49(1), pág. 48-58.

[8] Wei Xionghui, Novel Process for Desulfurization and Deoxidation of Semi-water Gas, publicación de solicitud de patente china Núm. CN1087110, 1994.

[9] Wei Xionghui, Pressurized Decarbonization and Desulfurization with Iron-Alkali Solution, publicación de solicitud de patente china Núm. CN1133817, 1996.

[10] Wei Xionghui, Zou Meihua, Wei Fenghui, Gas Decarbonization, Desulfurization and Decyanation Technology by Fe-Alkali Solution Catalytic Method, patente china Núm. ZL99100596.1, 1999.

[11] Wei Xionghui, Biochemical Iron-Alkali Solution Catalytic Process for Desulfurization of Gas, patente china Núm. ZL02130605.2, 2002.

[12] Galeeva R. G., Kamalov Kh. S., Aminov M. Kh., Gafiatullin R. R., Mitina A. pág., 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 Hiromasa, Dehydration Method Using Glycol, JP62-95118A.

[16] Method of Dehydration Using Glycol, una patente alemana con el número de publicación DE2333708A1

[17] Una patente de la antigua Unión Soviética con el número de publicación SU1611411A1.

[18] Komuro Takeo, JP6-228573A.

[19] Una patente de la antigua Unión Soviética con el número de publicación 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, documento WO03011432A1(PCT/EP02/07915)

[21] Una patente de la antigua Unión Soviética con el número de publicación SU927282B.

[22] Dillon Edward Thomas, Composition and Method for Sweetening Hydrocarbons, documento WO9007467A1 (PCT/US89/05742).

[23] Zaida Díaz, Process for the Removal of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from Gaseous Streams, documento US4368178.

El documento US2139375 describe un método para absorber SO<sub>2</sub> de un gas por medio de una solución de polietilenglicol tal como dietilen- o trietilenglicol.

**Descripción de la invención.**

La presente invención está destinada a proporcionar un método para absorber SO<sub>x</sub> (x = 2 y/o 3) a partir de gases por medio de una solución de polietilenglicol (PEG) (en lo sucesivo denominado "método de desulfuración de PEG") como se define en la reivindicación 1.

La solución de PEG utilizada en la presente invención tiene PEG como ingrediente principal. El PEG es un PEG con un grado de polimerización (GP) de 2 o más, o una mezcla líquida de PEG con diferentes GP. Las fórmulas moleculares de los PEG con diferentes GP se muestran a continuación:

|  |              |
|--|--------------|
| HO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OH  | con GP de 2; |
| HO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OH   | con GP de 3; |
| HO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OH                                  | con GP de 4; |
| HO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OH | con GP de 5, |

y así sucesivamente.

En el método de desulfuración de PEG de acuerdo con la presente invención, se utiliza una solución de PEG para absorber SO<sub>x</sub> (x = 2 y/o 3) de un gas, y a continuación la solución de PEG que ha absorbido SO<sub>x</sub> en la misma se regenera para su reciclaje mediante uno o más de calentamiento, generación de vacío, procesamiento ultrasónico,

procesamiento mediante microondas e irradiación. Cuando la solución de PEG regenerada contiene tanta agua que no se puede obtener el efecto de desulfuración deseado, el agua en esta solución de PEG se elimina mediante absorción de la solución que se debe reciclar.

5 No existe un requerimiento especial para el contenido total de SOx en el gas que se debe desulfurar mediante el método de desulfuración de PEG de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, se prefiere que el contenido total de SOx en el gas sea inferior a 99,9% en volumen para obtener un mejor efecto de desulfuración.

10 En el método de desulfuración de PEG según la presente invención, no existe una limitación estricta sobre la condición del procedimiento en el que se lleva a cabo la absorción de SOx, pero se prefiere que se realice bajo presión atmosférica o alta a una temperatura de -20-200°C; la solución de PEG que ha absorbido SOx en la misma se regenera mediante uno o más de calentamiento, generación de vacío, procesamiento ultrasónico, procesamiento por microondas e irradiación a una temperatura preferiblemente de 0-300°C.

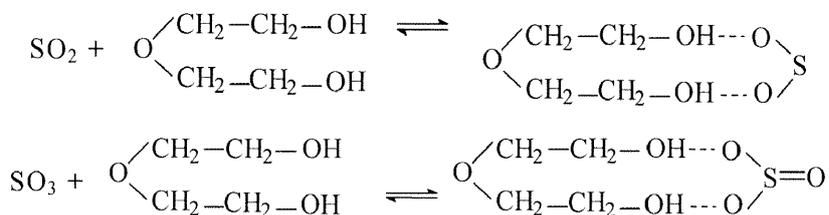
15 La solución de PEG utilizada en la presente invención es un líquido que contiene PEG compuesto de 80,00% en masa o más de un PEG y menos de 20,00% en masa de agua.

20 En el método de desulfuración de PEG según la presente invención, cuando la solución de PEG que ha absorbido SOx en la misma se regenera mediante uno o más de calentamiento, generación de vacío, procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación, el subproducto es dióxido de azufre y/o trióxido de azufre.

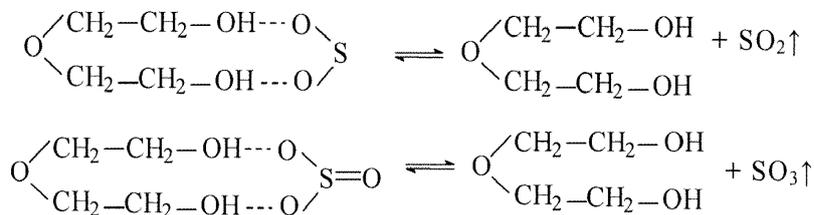
Ahora se explicará el principio básico de desulfuración por medio de PEG.

25 Para ilustrar el principio de una manera clara, se toma como ejemplo el PEG con un GP de 2. Se debe entender que la solución de PEG utilizada en la presente invención no se limita a una solución de PEG con un GP de 2 y el principio no debe interpretarse como una limitación a las siguientes reivindicaciones.

30 Cuando el gas de combustión u otro gas que contiene SOx entra en contacto con la solución de PEG, se producen las siguientes reacciones:



35 Habiendo absorbido SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>, la solución de PEG se convierte en una solución rica en S, y se descarga desde el fondo de la torre de desulfuración y se alimenta a un regenerador en el que se regenera mediante uno de más de calentamiento, generación de vacío, procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación y libera dióxido de azufre y/o trióxido de azufre de alta pureza. En el regenerador para la solución rica en S, se producen las siguientes reacciones:



45 Se descubre a través de experimentos que el agua en una solución de PEG utilizada en la presente invención afecta negativamente la capacidad de la solución de PEG para absorber SOx. Por lo tanto, el agua se debe eliminar de la solución de PEG tanto como sea posible, es decir, la solución de PEG debe contener la menor cantidad de agua posible. En la práctica, sin embargo, es imposible eliminar completamente el agua en la solución de PEG. Para hacer que la solución de PEG absorba SOx de manera eficaz sin aumentar excesivamente los costes de deshidratación, es aceptable que el agua se elimine de tal manera que la solución de PEG deshidratada contenga 20% en masa o menos de agua.

55 La solución de PEG regenerada (en lo sucesivo denominada "solución de desulfuración") se puede reciclar.

Para implementar el principio anterior, se diseñan dos etapas: absorción para desulfuración; regeneración de la solución de desulfuración mediante uno o más de calentamiento, generación de vacío, procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación.

5 La primera etapa, es decir, la absorción para desulfuración se puede realizarse a presión atmosférica o a alta presión. La Fig. 1 es un diagrama de flujo del procedimiento de absorción. La absorción para desulfuración tiene lugar en la torre de desulfuración. En general, un gas que contiene SOx ingresa a la torre de desulfuración desde su parte inferior, y la solución de desulfuración (generalmente conocida como "solución pobre en S") se alimenta a la torre de desulfuración desde su parte superior, por lo que entran en contacto entre sí en de manera contracorriente.  
10 Después de haber absorbido SOx por la solución de desulfuración, el gas sale de la torre de desulfuración desde su parte superior, y la solución de desulfuración que ha absorbido SOx se convierte en una solución rica en S y sale de la torre de desulfuración desde su parte inferior para ingresar a la etapa de regeneración. Para completar la absorción, tanto el gas que contiene SOx como la solución de desulfuración pueden ingresar a la torre de desulfuración desde su parte superior y entrar en contacto entre sí de manera simultánea.

15 En la segunda etapa, la solución de desulfuración se regenera mediante uno o más de calentamiento, generación de vacío, procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación.

20 La Fig. 2 es un diagrama esquemático de regeneración por calentamiento. Como se muestra en la Fig. 2, la solución de desulfuración que ha absorbido SOx en la misma, es decir, la solución rica en S, se alimenta al regenerador térmico en el que libera SO<sub>2</sub> y/o SO<sub>3</sub> mediante calentamiento. La solución de desulfuración regenerada, generalmente llamada "solución pobre en S" o "solución semipobre en S", se puede alimentar directamente a la torre de desulfuración para su uso en la absorción, o regenerar adicionalmente de otra manera antes de entrar en la torre de desulfuración.

25 La Fig. 3 es un diagrama esquemático de regeneración mediante generación de vacío. Como se muestra en la Fig. 3, la solución de desulfuración que ha absorbido SOx en la misma, es decir, la solución rica en S, se alimenta al regenerador de vacío en el que libera SO<sub>2</sub> y/o SO<sub>3</sub> mediante generación de vacío. La solución de desulfuración regenerada, generalmente llamada "solución pobre en S" o "solución semipobre en S", se puede alimentar directamente a la torre de desulfuración para su uso en la absorción, o regenerar adicionalmente de otra manera antes de entrar en la torre de desulfuración.  
30

35 La Fig. 4 es un diagrama esquemático de regeneración mediante procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas o irradiación. Como se muestra en la Fig. 4, la solución de desulfuración que ha absorbido SOx en la misma, es decir, la solución rica en S, se alimenta al regenerador ultrasónico, de microondas o de irradiación en el que libera SO<sub>2</sub> y/o SO<sub>3</sub> al ser sometido a procesamiento ultrasónico, procesamiento de microondas o irradiación. La solución de desulfuración regenerada, generalmente llamada "solución pobre en S" o "solución semipobre en S", se puede alimentar directamente a la torre de desulfuración para su uso en la absorción, o regenerare adicionalmente de otra manera antes de entrar en la torre de desulfuración.

40 Se pueden utilizar conjuntamente en un regenerador dos o más de calentamiento, generación de vacío, procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación.

45 El agua se debe eliminar de la solución de PEG regenerada mediante un método de absorción utilizando un absorbente de agua cuando su contenido de agua es lo suficientemente alto como para deteriorar el efecto de desulfuración. La solución de PEG deshidratada se puede reciclar.

50 La presente invención es superior a los procedimientos húmedos de desulfuración convencionales, tales como el procedimiento con calcio y el procedimiento con amoníaco en los siguientes aspectos. (1) Los procedimientos húmedos de sulfuración convencionales son aplicables solo a gases con bajo contenido de azufre. El método de desulfuración de PEG según la presente invención es aplicable no solo a gases con bajo contenido de azufre sino también a gases con alto contenido de azufre. (2) Se generan sales de calcio o sales de amonio insolubles durante los procedimientos de absorción y regeneración cuando se emplean los procedimientos húmedos de sulfuración convencionales, lo que provoca el bloqueo de tuberías y equipos. El método de desulfuración de PEG según la presente invención casi no conduce a la formación de sales de calcio o sales de amonio. (3) En contraste con el sulfato de calcio y el sulfito de calcio, o el sulfato de amonio y el sulfito de amonio, subproductos de los procedimientos húmedos de desulfuración convencionales cuando se utilizan en la desulfuración de gases de combustión, el dióxido de azufre líquido de alta pureza y/o el trióxido de azufre se producen como subproducto o subproductos del método de desulfuración de PEG de acuerdo con la presente invención, que es/son materias primas comercialmente significativas para la industria química. Además, el método de desulfuración de PEG según  
55 la presente invención es un método de purificación tan altamente eficaz que los gases desulfurados por el método pueden lograr de manera fiable un contenido total de azufre de 5 mg/m<sup>3</sup> o menos. Los bajos costes operativos, la pequeña inversión y la facilidad de operación y el menor consumo de tiempo también caracterizan el método de desulfuración de PEG según la presente invención.  
60

El método de desulfuración de PEG según la presente invención es aplicable a la desulfuración de una variedad de gases incluyendo gas de combustión, gas de incineración, gas de horno de coque, gas residual sintético de plantas de colorantes, gas de aguas residuales de plantas de fibras químicas, gas de cola Claus y otros gases de materias primas industriales o gases de escape, cada uno de los cuales tiene un contenido total de azufre inferior a 99,9% en volumen.

**Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es un diagrama esquemático del procedimiento de absorción para desulfuración.  
 La Fig. 2 es un diagrama esquemático de la regeneración de la solución de desulfuración mediante calentamiento.  
 La Fig. 3 es un diagrama esquemático de la regeneración de la solución de desulfuración mediante generación de vacío.  
 La Fig. 4 es un diagrama esquemático de la regeneración de la solución de desulfuración por medio de uno o más de procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación.  
 La Fig. 5 muestra un diagrama de equilibrio vapor-líquido para la absorción de una mezcla gaseosa de dióxido de azufre y nitrógeno por una serie de soluciones acuosas de PEG a 298,15 K y 122,61 Kpa.

**Mejor modo para llevar a cabo la invención**

El método de desulfuración de PEG según la presente invención se describirá con más detalle a continuación con referencia a las realizaciones. Las realizaciones se presentan con el propósito de explicar mejor la presente invención y no se deben interpretar como limitaciones en las siguientes reivindicaciones.

La primera etapa del método de desulfuración de PEG según la presente invención es la absorción para desulfuración como se muestra en la Fig. 1, en donde 1 representa una torre de desulfuración, 2 representa un gas que contiene SOx, 3 representa un gas purificado, 4 representa una solución desulfuración pobre en S, y 5 representa una solución de desulfuración rica en S.

Como se muestra en la Fig. 1, el gas 2 que contiene SOx se alimenta a la torre de desulfuración 1 desde su parte inferior, y entra en contacto con la solución de desulfuración pobre en S 4 a contracorriente; el SOx en el gas que contiene SO<sub>2</sub> es absorbido por la solución de desulfuración pobre en S 4 y se convierte en el gas purificado 3, que sale de la torre de desulfuración 1 desde su parte superior; habiendo absorbido SOx, la solución de desulfuración pobre en S 4 se convierte en la solución de desulfuración rica en S 5 y se libera desde la torre de desulfuración 1 desde su parte inferior. La solución de desulfuración rica en S 5 entra en un procedimiento de regeneración para ser regenerada mediante uno o más de calentamiento, generación de vacío, procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación.

Al repetir el procedimiento con absorción que se muestra en la Fig. 1, el autor de la presente invención estudió la absorción de dióxido de azufre en una mezcla gaseosa de dióxido de azufre y nitrógeno por soluciones acuosas de PEG (de las cuales el GP es 8-10 y el peso molecular promedio es 380- 420) a 298,15 K y 122,61 Kpa, y obtuvo datos de equilibrio vapor-líquido (véase la Tabla 1 a continuación). En el experimento, el contenido de dióxido de azufre en la fase gaseosa se midió mediante cromatografía de gases, y el contenido de dióxido de azufre en la fase líquida se midió mediante yodometría.

Tabla 1 Datos de equilibrio vapor-líquido para la absorción de una mezcla gaseosa de dióxido de azufre y nitrógeno por una serie de soluciones acuosas de PEG a 298,15 K y 122,61 Kpa

| Contenido de PEG en las soluciones (% en masa) | Contenido de SO <sub>2</sub> en la fase líquida C <sub>SO2</sub> /mg·L <sup>-1</sup> | Contenido de SO <sub>2</sub> en la fase gaseosa y <sub>SO2</sub> /ppmv |
|--|--|--|
| 0,00   | 61,839   | 6,40   |
| 0,00   | 70,324   | 25,62  |
| 0,00   | 77,597   | 53,76  |
| 0,00   | 84,870   | 79,09  |
| 0,00   | 94,568   | 137,14   |
| 0,00   | 115,174  | 233,53   |
| 0,00   | 152,751  | 380,83   |
| 0,00   | 175,782  | 501,69   |

ES 2 760 502 T3

| Contenido de PEG en las soluciones (% en masa) | Contenido de SO <sub>2</sub> en la fase líquida C <sub>SO2</sub> /mg·L <sup>-1</sup> | Contenido de SO <sub>2</sub> en la fase gaseosa y <sub>SO2</sub> /ppmv |
|--|--|--|
| 0,00   | 200,026  | 580,35   |
| 0,00   | 219,420  | 627,46   |
| 20,01  | 131,937  | 23,90  |
| 20,01  | 134,671  | 38,23  |
| 20,01  | 153,126  | 82,83  |
| 20,01  | 162,696  | 127,92   |
| 20,01  | 170,214  | 154,18   |
| 20,01  | 172,265  | 169,93   |
| 20,01  | 186,619  | 257,68   |
| 20,01  | 209,175  | 384,47   |
| 20,01  | 221,478  | 425,27   |
| 20,01  | 237,199  | 536,06   |
| 20,01  | 245,402  | 603,17   |
| 20,01  | 252,920  | 649,11   |
| 20,01  | 263,857  | 692,23   |
| 20,01  | 294,615  | 888,75   |
| 20,01  | 318,538  | 1128,41  |
| 40,39  | 203,392  | 28,16  |
| 40,39  | 223,898  | 34,79  |
| 40,39  | 247,821  | 64,87  |
| 40,39  | 252,947  | 84,21  |
| 40,39  | 273,453  | 110,40   |
| 40,39  | 276,870  | 120,18   |
| 40,39  | 293,958  | 186,89   |
| 40,39  | 304,211  | 357,31   |
| 40,39  | 324,717  | 487,51   |
| 40,39  | 334,970  | 570,07   |
| 40,39  | 360,602  | 893,43   |
| 60,01  | 78,694   | 11,83  |
| 60,01  | 273,498  | 23,57  |
| 60,01  | 362,355  | 26,48  |
| 60,01  | 393,114  | 43,69  |
| 60,01  | 403,366  | 72,90  |
| 60,01  | 430,707  | 121,50   |
| 60,01  | 440,960  | 123,56   |
| 60,01  | 451,213  | 217,74   |
| 60,01  | 478,554  | 269,51   |

ES 2 760 502 T3

| Contenido de PEG en las soluciones (% en masa) | Contenido de SO <sub>2</sub> en la fase líquida C <sub>SO2</sub> /mg·L <sup>-1</sup> | Contenido de SO <sub>2</sub> en la fase gaseosa y <sub>SO2</sub> /ppmv |
|--|--|--|
| 60,01  | 499,059  | 392,14   |
| 60,01  | 519,565  | 507,36   |
| 60,01  | 533,235  | 540,97   |
| 60,01  | 557,158  | 647,29   |
| 60,01  | 570,829  | 775,24   |
| 60,01  | 598,170  | 828,77   |
|  |  |  |
| 80,02  | 399,949  | 9,19   |
| 80,02  | 553,741  | 53,75  |
| 80,02  | 560,576  | 55,81  |
| 80,02  | 567,411  | 95,08  |
| 80,02  | 594,752  | 209,79   |
| 80,02  | 608,422  | 254,28   |
| 80,02  | 690,445  | 353,80   |
| 80,02  | 779,302  | 501,86   |
| 80,02  | 786,138  | 549,97   |
| 80,02  | 837,402  | 695,23   |
| 80,02  | 933,094  | 994,35   |
|  |  |  |
| 90,01  | 150,464  | 15,47  |
| 90,01  | 222,234  | 25,36  |
| 90,01  | 266,662  | 34,14  |
| 90,01  | 389,696  | 77,62  |
| 90,01  | 423,872  | 114,26   |
| 90,01  | 492,224  | 191,25   |
| 90,01  | 522,982  | 269,57   |
| 90,01  | 546,906  | 327,15   |
| 90,01  | 587,917  | 399,42   |
| 90,01  | 601,587  | 467,45   |
| 90,01  | 608,422  | 484,20   |
| 90,01  | 628,928  | 505,03   |
| 90,01  | 680,192  | 608,16   |
| 90,01  | 741,709  | 682,06   |
|  |  |  |
| 100,00   | 632,301  | 8,89   |
| 100,00   | 864,742  | 38,02  |
| 100,00   | 888,666  | 57,56  |
| 100,00   | 957,018  | 85,25  |
| 100,00   | 963,853  | 89,46  |
| 100,00   | 987,776  | 115,32   |

| Contenido de PEG en las soluciones (% en masa) | Contenido de SO <sub>2</sub> en la fase líquida C <sub>SO<sub>2</sub></sub> /mg·L <sup>-1</sup> | Contenido de SO <sub>2</sub> en la fase gaseosa y <sub>SO<sub>2</sub></sub> /ppmv |
|--|---|---|
| 100,00   | 1021,952  | 174,16  |
| 100,00   | 1110,810  | 267,44  |
| 100,00   | 1227,008  | 374,56  |
| 100,00   | 1298,778  | 450,10  |
| 100,00   | 1305,613  | 462,65  |
| 100,00   | 1336,371  | 508,94  |
| 100,00   | 1531,174  | 681,05  |
| 100,00   | 1548,264  | 694,59  |
| 100,00   | 1657,626  | 815,14  |

La Fig. 5 es un diagrama de equilibrio vapor-líquido trazado de acuerdo con los datos enumerados en la tabla 1.

5 Se sabe por los resultados del experimento anterior que cuando el contenido de agua en una de las soluciones de PEG era superior a 20%, la capacidad de la solución de PEG para absorber dióxido de azufre se reducía notablemente. Por lo tanto, para obtener un resultado de desulfuración favorable, es necesario utilizar una solución de PEG que contenga 20% o menos de agua.

10 La segunda etapa del método de desulfuración de PEG de acuerdo con la presente invención es la regeneración de la solución de desulfuración, en la que la solución de desulfuración se regenera mediante uno de más de calentamiento, generación de vacío, procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación.

15 En la Fig. 2 se muestra una realización de la regeneración por medio de calentamiento. En la Fig. 2, 4 representa una solución de desulfuración pobre en S, 5 representa una solución de desulfuración rica en S, 7 representa dióxido de azufre y/o trióxido de azufre, 8 representa espuma y/o polvo que contienen S, y 9 representa un regenerador térmico.

20 Como se muestra en la Fig. 2, la solución de desulfuración rica en S 5 se alimenta al regenerador térmico 9 en el que se calienta para liberar el dióxido de azufre gaseoso y/o el trióxido de azufre 7 que se puede transformar en dióxido de azufre líquido y/o trióxido de azufre de alta pureza como subproducto o subproductos del procedimiento de regeneración de cierta manera. Durante el procedimiento de regeneración, también se forman o acumulan espuma y/o polvo que contienen S 8 y se alejan de la solución de desulfuración. La espuma y/o polvo que contienen S 8 se pueden procesar adicionalmente para convertirse en azufre como subproducto del procedimiento de regeneración. La solución de desulfuración rica en S 5 regenerada se convierte en la solución de desulfuración pobre en S 4, que se puede utilizar directamente en la absorción para desulfuración o regenerar adicionalmente mediante una o más de generación de vacío, procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación.

30 La Fig. 3 muestra una realización de regeneración por medio de generación de vacío. En la Fig. 3, 4 representa una solución de desulfuración pobre en S, 5 representa una solución de desulfuración rica en S, 7 representa dióxido de azufre y/o trióxido de azufre, 8 representa espuma y/o polvo que contienen S, 10 representa un regenerador al vacío, y 11 representa una bomba de vacío.

35 Como se muestra en la Fig. 3, la solución de desulfuración rica en S 5 se alimenta al regenerador de vacío 10 en el que el dióxido de azufre y/o el trióxido de azufre gaseosos 7 se libera bajo presión reducida generada por la bomba de vacío 11. El dióxido de azufre y/o trióxido de azufre gaseosos 7 se pueden transformar en dióxido de azufre y/o trióxido de azufre líquidos de alta pureza como subproductos del procedimiento de regeneración de cierta manera. Durante el procedimiento de regeneración, también se forman o acumulan la espuma y/o polvo que contienen S 8 y se alejan de la solución de desulfuración. La espuma y/o el polvo que contienen S 8 se pueden procesar adicionalmente para convertirse en azufre como subproducto del procedimiento de regeneración. La solución de desulfuración rica en S 5 regenerada se convierte en la solución de desulfuración pobre en S 4, que se puede utilizar directamente en la absorción para desulfuración o regenerar adicionalmente mediante uno o más de calentamiento, procesamiento ultrasónico, procesamiento de microondas e irradiación.

45 La Fig. 4 muestra una realización de regeneración por medio de uno o más de procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación. En la Fig. 4, 4 representa una solución de desulfuración pobre en S, 5 representa una solución de desulfuración rica en S, 6 representa uno o más regeneradores ultrasónicos, de

microondas e irradiación, 7 representa dióxido de azufre y/o trióxido de azufre, y 8 representa espuma y/o polvo que contienen S.

5 Como se muestra en la Fig. 4, la solución de desulfuración rica en S 5 se alimenta a uno o más de los regeneradores ultrasónicos, de microondas y de irradiación 6 en donde el dióxido de azufre y/o trióxido de azufre gaseosos 7 se liberan por el efecto de la onda ultrasónica, microondas e irradiación. El dióxido de azufre gaseoso y/o el trióxido de azufre 7 se pueden transformar en dióxido de azufre y/o trióxido de azufre líquidos de alta pureza como subproductos del procedimiento de regeneración de cierta manera. Durante el procedimiento de regeneración también se forman o acumulan, espuma y/o polvo que contienen S 8 y se alejan de la solución de desulfuración. La espuma y/o polvo que contienen S 8 se pueden procesar adicionalmente para convertirse en azufre como subproductos del procedimiento de regeneración. La solución de desulfuración rica en S 5 regenerada se convierte en la solución de desulfuración pobre en S 4, que se puede utilizar directamente en la absorción para desulfuración o regenerar adicionalmente mediante calentamiento y/o generación de vacío.

15 Cuando la solución de PEG regenerada contiene tanta agua que no se puede obtener el efecto de desulfuración deseado, es necesario eliminar el agua de la solución de PEG para que se pueda reciclar. Los métodos para la eliminación de agua incluyen un método de absorción que utiliza un absorbente de agua, en donde se utilizan óxido de calcio, sulfato de calcio anhidro, gel de sílice y/o resina absorbente de agua como absorbente.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para absorber SO<sub>x</sub> de un gas por medio de una solución de polietilenglicol, en donde la solución de polietilenglicol tiene un polietilenglicol como ingrediente principal; y la solución de polietilenglicol absorbe SO<sub>x</sub>, en donde x es 2 y/o 3, del gas después de que entran en contacto entre sí para purificar el gas, y
- 5 en donde la solución de polietilenglicol que ha absorbido SO<sub>x</sub> en la misma se regenera para su reciclaje mediante uno o más de calentamiento, generación de vacío, procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación a una temperatura de 0-300°C y libera dióxido de azufre y/o trióxido de azufre, y
- 10 el agua se elimina, mediante un método de absorción utilizando uno o más de los absorbentes de agua que consisten en óxido de calcio, sulfato de calcio anhidro, gel de sílice y resina absorbente de agua, de la solución de polietilenglicol regenerada mediante uno o más de calentamiento, generación de vacío, procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación cuando el contenido de agua en la solución de polietilenglicol regenerada es superior a 20% en masa; y la solución deshidratada de polietilenglicol se recicla.
- 15
2. El método de la reivindicación 1, en donde la solución de polietilenglicol está compuesta de 80,00% en masa o más de un polietilenglicol y menos de 20,00% en masa de agua.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde la solución de polietilenglicol absorbe SO<sub>x</sub> a presión atmosférica o
- 20 mediante presurización a una temperatura de -20-200°C.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el contenido total de SO<sub>x</sub> en el gas es inferior a 99,9% en volumen.
- 25
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el gas es gas de combustión, gases de escape y/o gases de materia prima industrial que contienen SO<sub>x</sub>.
6. El método de la reivindicación 1, en donde se utilizan conjuntamente en un regenerador dos o más de calentamiento, generación de vacío, procesamiento ultrasónico, procesamiento mediante microondas e irradiación.
- 30
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la solución de polietilenglicol está compuesta de uno o más de polietilenglicoles que tienen un grado de polimerización de 2 o más.

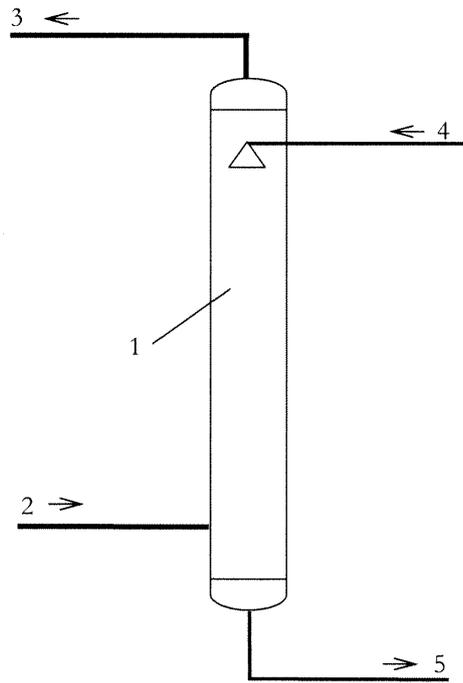


Fig. 1

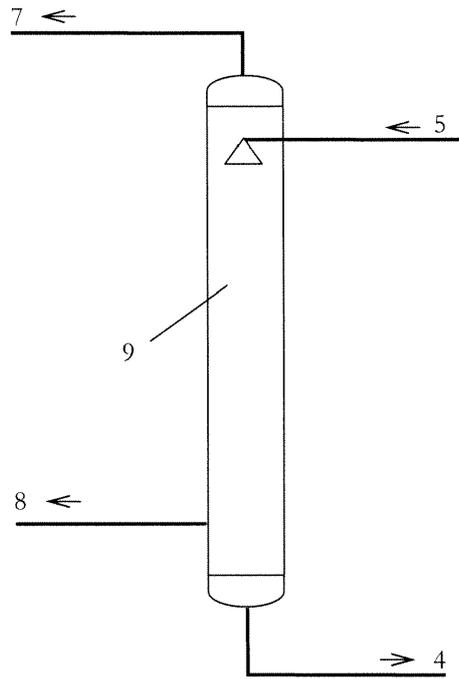


Fig. 2

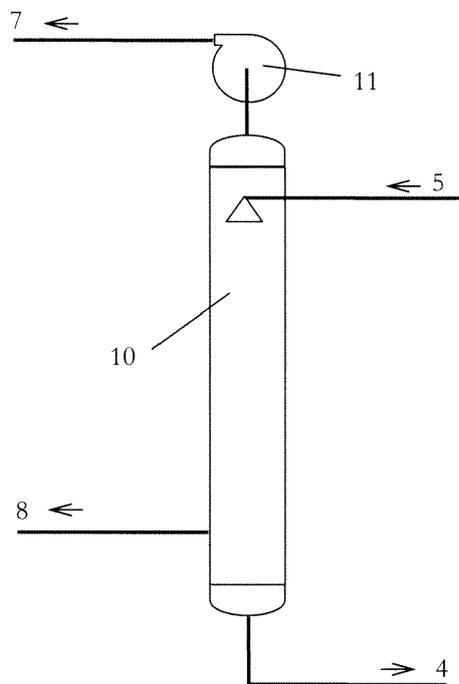


Fig. 3

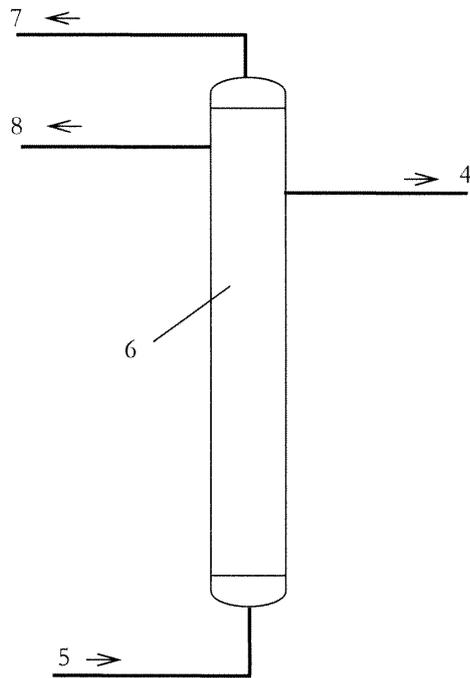


Fig. 4

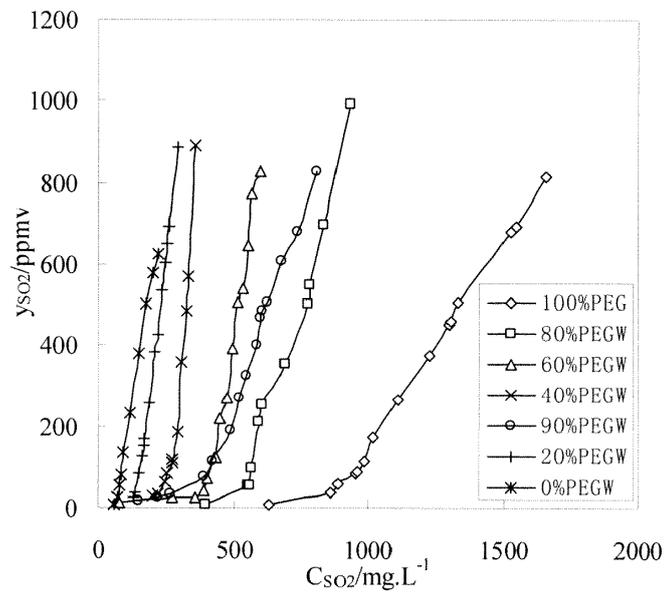


Fig. 5