



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110787601 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 30

(21) 申请号 201810861571.2

B01D 53/78 (2006.01)

(22) 申请日 2018.08.01

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110787601 A

- CN 1169335 A, 1998.01.07
- US 2016009993 A1, 2016.01.14
- US 2016243491 A1, 2016.08.25
- CN 102133500 A, 2011.07.27
- US 5077023 A, 1991.12.31
- CN 101766954 A, 2010.07.07
- US 4102803 A, 1978.07.25
- NZ 243672 A, 1994.06.27
- WO 2018078154 A1, 2018.05.03
- CA 2000027 A1, 1990.04.04
- US 5167941 A, 1992.12.01

(43) 申请公布日 2020.02.14

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司  
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号中国石油大厦

(72) 发明人 杨亚宇 杨威 熊钢 吴明鸥  
何金龙 涂陈媛

(74) 专利代理机构 北京三高永信知识产权代理有限公司 11138  
代理人 董亚军

审查员 钱林

(51) Int. Cl.

B01D 53/50 (2006.01)

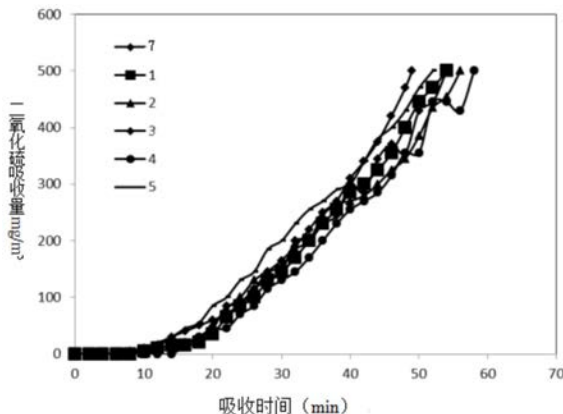
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

用于脱硫体系的热稳定性盐抑制剂及脱除二氧化硫的溶剂

(57) 摘要

本发明公开了一种用于脱硫体系的热稳定性盐抑制剂及脱除二氧化硫的溶剂,属于气体净化技术领域。该热稳定性盐抑制剂包括以下质量百分比的组分:20%-60%的酚类化合物或其衍生物、0.1%-15%的蒽醌类化合物或其衍生物、余量为胺类化合物或其衍生物。本发明提供的用于脱硫体系的热稳定性盐抑制剂,基于其包括酚类化合物及其衍生物、有机胺类化合物及其衍生物和蒽醌类化合物及其衍生物,能够显著降低热稳定性盐,例如硫酸盐的形成。由于热稳定性盐的生成量得以显著减少,即使对热稳定性盐进行后处理,其能耗也会随之显著降低,且尽可能避免了污染。



1. 一种脱除二氧化硫的溶剂,其特征在于,所述脱除二氧化硫的溶剂包括以下质量百分比的组分:有机多元胺10%-75%、强酸15%-25%、热稳定性盐抑制剂2.00%-4.00%以及余量的水;

所述热稳定性盐抑制剂包括以下质量百分比的组分:20%-60%的酚类化合物或其衍生物、0.1%-15%的蒽醌类化合物或其衍生物、余量为胺类化合物或其衍生物;

所述胺类化合物为甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、苯胺、对甲苯胺、对氯苯胺、对硝基苯胺或二苯胺。

2. 根据权利要求1所述的脱除二氧化硫的溶剂,其特征在于,所述酚类化合物或其衍生物为苯酚类化合物或其衍生物。

3. 根据权利要求1所述的脱除二氧化硫的溶剂,其特征在于,所述有机多元胺包括二元胺和/或三元胺。

4. 根据权利要求3所述的脱除二氧化硫的溶剂,其特征在于,所述二元胺为乙二胺或其衍生物、1,2-丙二胺或其衍生物、1,3-丙二胺或其衍生物、己二胺或其衍生物、N,N,N,N-四甲基乙二胺或其衍生物、对苯二胺或其衍生物、哌嗪或其衍生物。

5. 根据权利要求3所述的脱除二氧化硫的溶剂,其特征在于,所述三元胺为二乙烯三胺或其衍生物。

6. 根据权利要求1所述的脱除二氧化硫的溶剂,其特征在于,所述强酸为氢氟酸、硫酸、硝酸中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的脱除二氧化硫的溶剂,其特征在于,所述脱除二氧化硫的溶剂适用于湿法脱硫工艺。

## 用于脱硫体系的热稳定性盐抑制剂及脱除二氧化硫的溶剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及气体净化技术领域,特别涉及用于脱硫体系的热稳定性盐抑制剂及脱除二氧化硫的溶剂。

### 背景技术

[0002] 二氧化硫污染已经成为制约我国经济社会发展的重要因素,工业烟气排放的二氧化硫造成的大气污染问题日益严峻。大气污染不仅危害动植物生长、破坏臭氧层,而且会引发酸雨和温室效应等问题。因此,对烟气进行脱硫是控制二氧化硫污染的有效手段。

[0003] 目前,通常采用有机胺湿法脱硫工艺对二氧化硫进行脱除。

[0004] 发明人发现现有技术中存在以下问题:

[0005] 有机胺湿法脱硫工艺在脱硫的过程中会生成大量的热稳定性盐,后续需要对热稳定性盐进行后处理,能耗较大,且容易造成污染。

### 发明内容

[0006] 本发明实施例提供了一种用于脱除二氧化硫的溶剂及湿法脱硫工艺,可解决上述技术问题。具体技术方案如下:

[0007] 一方面,本发明提供了一种用于脱硫体系的热稳定性盐抑制剂,所述热稳定性盐抑制剂包括以下质量百分比的组分所述热稳定性盐抑制剂包括以下质量百分比的组分:20%-60%的酚类化合物或其衍生物、0.1%-15%的蒽醌类化合物或其衍生物、余量为胺类化合物或其衍生物。

[0008] 可选的,所述酚类化合物或其衍生物为苯酚类化合物或其衍生物。

[0009] 另一方面,本发明实施例提供了一种脱除二氧化硫的溶剂,所述溶剂包括以下质量百分比的组分:有机多元胺10%-75%、强酸15%-25%、所述上述热稳定性盐抑制剂0.01-4.00%以及余量的水。

[0010] 可选的,所述有机多元胺包括二元胺和/或三元胺。

[0011] 可选的,所述二元胺为乙二胺或其衍生物、1,2-丙二胺或其衍生物、1,3-丙二胺或其衍生物、己二胺或其衍生物、N,N,N,N-四甲基乙二胺或其衍生物、对苯二胺或其衍生物、哌嗪或其衍生物。

[0012] 可选的,所述三元胺为二乙烯三胺或其衍生物。

[0013] 可选的,所述强酸为氢氟酸、硫酸、硝酸中的至少一种。

[0014] 可选的,所述二氧化硫脱除溶剂体系适用于湿法脱硫工艺。

[0015] 本发明实施例提供的技术方案带来的有益效果是:

[0016] 本发明提供的用于脱硫体系的热稳定性盐抑制剂,基于其包括酚类化合物及其衍生物、有机胺类化合物及其衍生物和蒽醌类化合物及其衍生物,能够显著降低热稳定性盐,例如硫酸盐的形成。由于热稳定性盐的生成量得以显著减少,即使对热稳定性盐进行后处理,其能耗也会随之显著降低,且尽可能避免了污染。

## 附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0018] 图1是针对实施例1-5提供的二氧化硫脱除溶剂,在加入不同热稳定性盐抑制剂后,二氧化硫吸收变化示意图;

[0019] 图2是针对实施例6提供的二氧化硫脱除溶剂,在加入热稳定性盐抑制剂后,热稳定性盐的生成含量变化示意图。

## 具体实施方式

[0020] 除非另有定义,本发明实施例所用的所有技术术语均具有与本领域技术人员通常理解的相同的含义。为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明实施方式作进一步地详细描述。

[0021] 一方面,本发明提供了一种用于脱硫体系的热稳定性盐抑制剂,热稳定性盐抑制剂包括以下质量百分比的组分:20%-60%的酚类化合物或其衍生物、0.1%-15%的蒽醌类化合物或其衍生物、余量为胺类化合物或其衍生物。

[0022] 本发明提供的用于脱硫体系的热稳定性盐抑制剂,基于其包括酚类化合物及其衍生物、有机胺类化合物及其衍生物和蒽醌类化合物及其衍生物,能够显著降低热稳定性盐,例如硫酸盐的形成。由于热稳定性盐的生成量得以显著减少,即使对热稳定性盐进行后处理,其能耗也会随之显著降低,且尽可能避免了污染。

[0023] 示例的,酚类化合物或其衍生物的质量百分比可以为:20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%等。蒽醌类化合物或其衍生物的质量百分比可以为:0.1%、1%、2%、12%、13%、15%等。

[0024] 可选的,酚类化合物或其衍生物为苯酚类化合物或其衍生物。

[0025] 其中,苯酚类化合物或其衍生物可以为:邻苯二酚或其衍生物、对苯二酚或其衍生物等。

[0026] 胺类化合物可以为甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、苯胺、对甲苯胺、对氯苯胺、对硝基苯胺、二苯胺等。

[0027] 蒽醌类化合物及其衍生物可以为:羟基蒽醌类的大黄素、大黄酚、大黄酸、茜草素、羟基茜草素等,也可以是蒽酮类的大黄酚蒽酮和蒽酚类的柯桉素等。

[0028] 另一方面,本发明实施例还提供了一种脱除二氧化硫的溶剂,该溶剂包括以下质量百分比的组分:有机多元胺10%-75%、强酸15%-25%、上述热稳定性盐抑制剂0.01-4.00%以及余量的水。

[0029] 本发明实施例提供的溶剂能够对含有二氧化硫、二氧化碳、一氧化碳、氟化氢、氮气、氧气的混合气进行二氧化硫脱除处理。

[0030] 其中,上述溶剂脱除二氧化硫的作用机理是:二氧化硫在水中溶解,发生电离和可逆反应,有机多元胺和溶解的二氧化硫以及水中的氢离子发生反应,形成胺盐,以达到脱除二氧化硫的目的。

[0031] 上述溶剂减少热稳定性盐生成量的作用机理是：二氧化硫在水中溶解后和氧气、水反应会生成稳定性较好的硫酸根离子，热稳定性盐抑制剂加入后，中和氧离子和亚硫酸根离子所带的自由基，干扰硫酸根离子的生成，从而生成亚硫酸盐，抑制热稳定性盐，如硫酸盐的生成。

[0032] 其中，上述有机多元胺在溶剂中的质量百分比可以为：10%、15%、20%、25%、35%、40%、55%、60%、75%等；强酸在溶剂中的质量百分比可以为：15%、20%、22%、25%等；热稳定性盐抑制剂在溶剂中的质量百分比可以为0.01%、0.05%、0.10%、0.18%、2.00%、3.00%、4.00%等。

[0033] 以下对上述脱除二氧化硫的溶剂中的各组分分别进行概述：

[0034] 有机多元胺在该溶剂中，和溶解的二氧化硫以及水中的氢离子发生反应，形成胺盐，起到脱除二氧化硫的作用。

[0035] 可选的，该有机多元胺可以为二元胺和/或三元胺。

[0036] 可选的，二元胺可以为乙二胺或其衍生物，例如N-甲基乙二胺；1,2-丙二胺或其衍生物，例如N,N-二甲基-1,2-丙二胺；1,3-丙二胺或其衍生物，例如N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺；对苯二胺或其衍生物，例如N-甲基对苯二胺；哌嗪或其衍生物，例如N-甲基哌嗪等。

[0037] 可选的，三元胺可以为二乙烯三胺或其衍生物，例如N,N,N',N'',N''-五甲基二乙烯三胺等。

[0038] 有机多元胺可以是上述二元胺或三元胺中的一种或两者的组合。示例的，可以是N,N,N,N-四甲基乙二胺和哌嗪的组合；1,2-丙二胺和哌嗪的组合；对苯二胺和二乙烯三胺的组合；哌嗪和二乙烯三胺的组合，也可以是单独的N,N,N,N-四甲基乙二胺、对苯二胺、哌嗪和二乙烯三胺等。

[0039] 为了调节溶剂的酸性，提高二氧化硫的脱除效果，通过加入强酸调节溶剂的PH值，可选的，强酸可以是氢氟酸、硫酸、硝酸中的一种或几种。

[0040] 为了抑制脱硫溶剂中热稳定性盐，如硫酸盐的生成，降低热稳定盐处理能耗、减少污水生成，加入热稳定性盐抑制剂，抑制热稳定性盐的生成。

[0041] 可选的，上述的脱除二氧化硫溶剂可以适用于湿法脱硫工艺。

[0042] 以下通过具体实施例来进一步说明本发明：

[0043] 本发明实施例1至实施例7溶剂体系均包括：N,N,N,N-四甲基乙二胺15%、哌嗪18%、硫酸20%、热稳定性盐抑制剂3%、以及余量的水。其中，热稳定性盐抑制剂的组成及含量分别为：

[0044] 实施例1：邻苯二酚20%+大黄素0.1%+二甲胺79.9%；

[0045] 实施例2：对苯二酚25%+羟基茜草素1%+乙胺74%；

[0046] 实施例3：邻苯二酚35%+羟基茜草素2%+乙二胺63%；

[0047] 实施例4：对苯二酚40%+茜草素12%+三乙胺48%；

[0048] 实施例5：对苯二酚45%+大黄酸13%+三乙胺42%；

[0049] 实施例6：邻苯二酚50%+大黄酸15%+乙二胺35%。

[0050] 实施例7：空白

[0051] 其中，上述实施例1至实施例6均有并列的实施例7作为平行实验。

[0052] 应用实施例

[0053] 利用实施例1至实施例5提供的上述溶剂进行二氧化硫吸收情况评测,操作条件如下:温度为60℃,加入混合气体,其中混合气体的含量为3Vo1%氧气、2.4Vo1%二氧化硫、11Vo1%二氧化碳和少量氮气,在鼓泡式反应器中进行反应,吸收后二氧化硫含量由气体分析仪在线监测。

[0054] 如图1所示,和实施例7相比,在上述脱硫溶剂中加入质量百分比不同组分的热稳定性盐抑制剂后,脱硫溶剂中二氧化硫的吸收量变化不大,即加入热稳定性盐抑制剂不影响脱除二氧化硫溶剂对二氧化硫的吸收。

[0055] 利用实施例6提供的上述溶剂进行脱硫溶剂中热稳定性盐生成含量测评,溶剂操作条件如下:温度为60℃,加入混合气体,其中混合气体的含量为3Vo1%氧气、2.4Vo1%二氧化硫、11Vo1%二氧化碳和少量氮气,在鼓泡式反应器中进行反应,吸收后二氧化硫含量由气体分析仪在线监测。

[0056] 如图2所示,和实施例7相比,加入热稳定性盐抑制剂,如邻苯二酚50%+大黄酸15%+乙二胺35%后,脱硫溶剂中热稳定性盐的生成得到了抑制。

[0057] 本发明实施例提供的含有热稳定性盐抑制剂的脱除二氧化硫的溶剂,展现出良好的热稳定性盐抑制效果,即使在有氧气环境下,热稳定性盐含量也控制的很好,同时能保持尾气中二氧化硫低于100mg/m<sup>3</sup>,保持很好的脱硫效果。

[0058] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

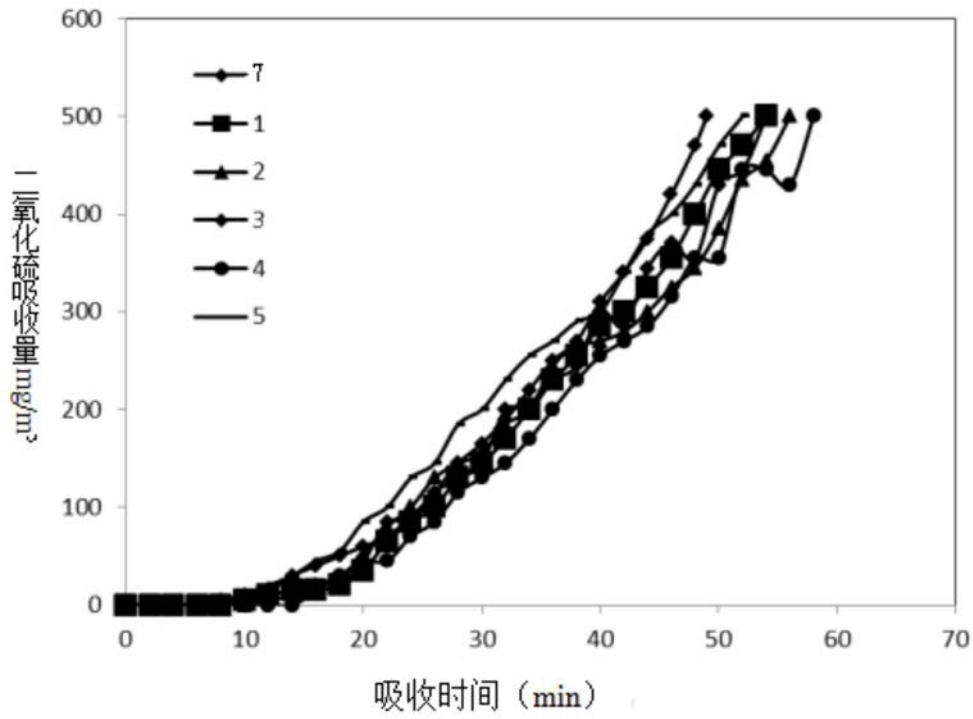


图1

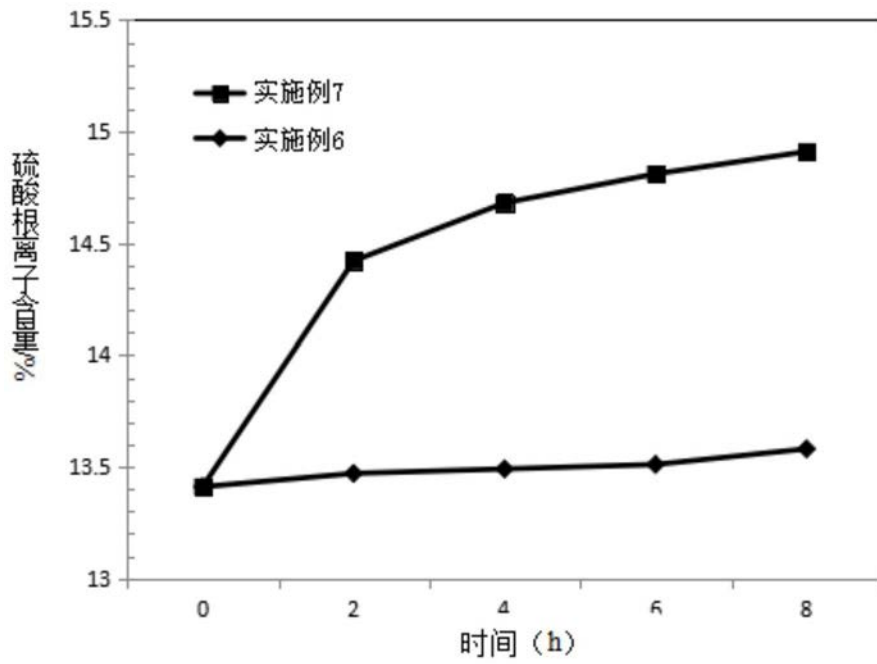


图2