

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 2 月 20 日 (20.02.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/035352 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01D 53/14 (2006.01) **B01D 53/78** (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/112872
- (22) 国际申请日: 2023 年 8 月 14 日 (14.08.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 科洋环境工程(上海)有限公司
(**KEYON PROCESS CO., LTD**) [CN/CN]; 中国上海市金山区枫泾镇曹黎路 38 弄 19 号 1058 室, Shanghai 201502 (CN)。
- (72) 发明人: 黄锐 (**HUANG, Rui**); 中国上海市金山区枫泾镇曹黎路 38 弄 19 号 1058 室, Shanghai 201502 (CN)。 齐俊岭 (**QI, Junling**); 中国上海市金山区枫泾镇曹黎路 38 弄 19 号 1058 室, Shanghai 201502 (CN)。
- (74) 代理人: 上海弼兴律师事务所 (**SHANGHAI BESHINING LAW OFFICE**); 中国上海市徐汇

区小木桥路 681 号外经大厦 21 楼, Shanghai 200032 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) **Title:** SO₂ ABSORPTION AND DESORPTION SYSTEM AND ABSORPTION AND DESORPTION METHOD

(54) 发明名称: 一种SO₂的吸收解吸系统及吸收解吸方法

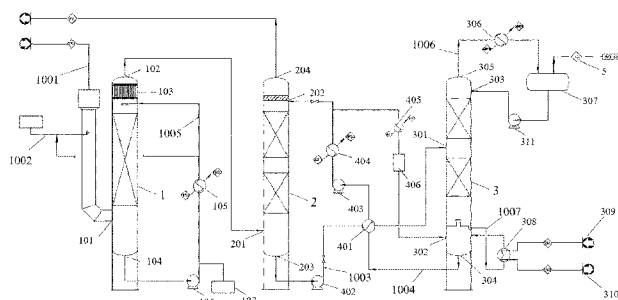


图 1

(57) **Abstract:** An SO₂ absorption and desorption system and absorption and desorption method. The SO₂ absorption and desorption system comprises a water washing tower (1), an absorption tower (2), a regeneration tower (3), a rich liquid pipeline (1003) and a lean liquid pipeline (1004); the water washing tower (1) comprises a first feeding port (101) and a first tower top outlet (102), and the first feeding port (101) is connected to a waste gas feeding pipeline (1001) and a supplementary water pipeline (1002) separately; the absorption tower (2) comprises a second feeding port (201), a first tower top inlet (202) and a second tower bottom outlet (203); the first tower top outlet (102) is connected to the second feeding port (201); the regeneration tower (3) comprises a third feeding port (301), a fourth feeding port (302), a second tower top inlet (303), a third tower bottom outlet (304) and a third tower top outlet (305); the third feeding port (301) is located above the fourth feeding port (302); and the third tower top outlet (305) is connected to the second tower top inlet (303) by means of a water cooler (306) to form a tower top circulation loop (1006). According to the system and the method, the content of sulfur dioxide in an outlet gas can be reduced, the desulfurization efficiency can be further improved, and sulfur dioxide can be further recycled, thereby satisfying the requirements of energy conservation and environmental protection, and improving the absorption effect.

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))
- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种SO₂的吸收解吸系统及吸收解吸方法。该SO₂的吸收解吸系统包括水洗塔(1)、吸收塔(2)、再生塔(3)、富液管路(1003)和贫液管路(1004); 水洗塔(1)包括第一进料口(101)和第一塔顶出口(102), 第一进料口(101)分别连接有废气进料管路(1001)和补充水管路(1002); 吸收塔(2)包括第二进料口(201)、第一塔顶入口(202)和第二塔釜出口(203); 第一塔顶出口(102)与第二进料口(201)连接; 再生塔(3)包括第三进料口(301)、第四进料口(302)、第二塔顶入口(303)、第三塔釜出口(304)和第三塔顶出口(305); 第三进料口(301)位于第四进料口(302)的上方; 第三塔顶出口(305)经水冷器(306)与第二塔顶入口(303)连接, 形成一塔顶循环回路(1006)。该系统和方法不仅能降低出口气中二氧化硫的含量、进一步提高脱硫效率, 还能实现二氧化硫的回收利用, 从而满足节能环保的要求并提高吸收效果。

一种 SO₂ 的吸收解吸系统及吸收解吸方法

技术领域

本发明涉及一种 SO₂ 的吸收解吸系统及吸收解吸方法。

背景技术

工业废气中通常含有 SO₂ 等污染气体，其会直接影响着赖以生存的生态环境。相关的控制 SO₂ 排放措施，但收效有限。SO

₂ 是一种酸性气体，它不仅会破坏土地、森林、江河等生态系统，同时也会对人类的建筑、工业设施、文物古迹等造成不可弥补的危害。除此之外，对于人体的健康也具有非常大的影响。因此，如何有效控制 SO₂ 气体的排放已经迫在眉睫。目前，世界各国研究开发的烟气脱硫技术多达 200 余种，但实际的商业应用却非常少。

当前，处理该烟气的主流工艺是包括氨吸收法和石灰石浆态吸收法。其中，氨吸收法简称氨法脱硫，其原料为作为化肥的原料氨，来源宝贵，成本高，对合成氨企业造成一定的产量损失，并且氨易挥发，易造成顶部冒白烟，生产气溶胶二次污染；石灰石浆态吸收法简称湿法石灰吸收法，石灰石吸收，来源便捷，生产成本低，但产生的石膏是固废的一种，经济价值低，且装置耗水量大。因此，需要开发一种绿色可循环的烟气脱硫工艺。

所谓离子液体(IonicLiquid,IL)，是指在室温附近温度或低温下呈液态、完全由离子构成的物质，又称为室温离子液体(RoomTemperatureIonicLiquid)、室温熔融盐(RoomTemperatureMoltenSalt)或有机离子液体；其最大特点在于几乎没有蒸汽压，而且具有良好的化学稳定性和热稳定性。除此之外，离子液体对于多种有机或无机气体具有良好的溶解性能，而且差异较大，这表明离子液体作为一种环境友好型的绿色溶剂，在气体的分离方面具有巨大的应用前景。采用离子液体作为吸收剂对 SO₂ 进行吸收处理成为一个新的研究方

向。

发明内容

本发明要解决的技术问题是为了克服现有技术脱硫效率较低、出口气中二氧化硫的含量较高的缺陷，提供一种 SO_2 的吸收解吸系统及吸收解吸方法。本申请的系统和方法不仅能降低出口气中二氧化硫的含量、进一步提高脱硫效率，还能实现二氧化硫的回收利用，从而满足节能环保的要求并提高吸收效果。

本发明是通过下述技术方案来解决上述技术问题：

本发明提供了一种 SO_2 吸收解吸系统，其包括水洗塔、吸收塔、再生塔、富液管路和贫液管路；其中，

所述水洗塔包括第一进料口和第一塔顶出口，所述第一进料口分别连接有废气进料管路和补充水管路；

所述吸收塔包括第二进料口、第一塔顶入口和第二塔釜出口；所述第一塔顶出口与所述第二进料口连接；

所述再生塔包括第三进料口、第四进料口、第二塔顶入口、第三塔釜出口和第三塔顶出口；所述第三进料口位于第四进料口的上方；所述富液管路自所述第二塔釜出口经过换热器的冷流体通道后与所述第三进料口连接；所述贫液管路自所述第三塔釜出口依次经过所述换热器的热流体通道和贫液冷却器后分别与所述第一塔顶入口、所述第四进料口连接；

所述第三塔顶出口经水冷器与第二塔顶入口连接，形成一塔顶循环回路。

本发明中，较佳地，所述水洗塔的塔顶内设有电除雾装置，用于脱除烟气中的酸雾和细小颗粒物。

本发明中，较佳地，所述水洗塔还包括第一塔釜出口和水冷循环管路，所述水冷循环管路自所述第一塔釜出口经过水冷塔循环冷却器后分别与所述补充水管路和所述水洗塔的塔顶入口连接；更佳地，所述水冷循环管路上设有水冷塔塔底循环泵；更佳地，所述水冷循环管路上设有外排液出口。

本发明中，较佳地，所述水洗塔包括板式塔或填料塔，更佳地为填料塔，进一步更佳地为两段式填料塔。

本发明中，较佳地，所述第一进料口设有气体分布器，用于使气体能均匀地进入所述水冷塔中，以为气液传质提供充分的接触面积。

本发明中，较佳地，所述第一进料口设于所述水洗塔的下部。

本发明中，较佳地，所述吸收塔还包括第二塔顶出口，所述第二塔顶出口用于排出尾气。

本发明中，较佳地，所述吸收塔为填料塔，更佳地为两段式填料塔。

本发明中，较佳地，所述第二进料口设于所述吸收塔的下部。

本发明中，较佳地，所述第二塔釜出口与所述换热器之间的管路上设有富液泵。

本发明中，较佳地，所述换热器与所述贫液冷却器之间的管路上设有贫液泵。

本发明中，较佳地，所述贫液冷却器与所述第四进料口之间的管路上依次设有过滤前冷却器和过滤器。

本发明中，较佳地，所述再生塔为填料塔，更佳地为三段式填料塔。

本发明中，较佳地，所述第三进料口设于所述再生塔的填料层上方，所述第三进料口用于将富液输送至所述再生塔进行再生；所述第四进料口用于将贫液作为再生后的溶剂输送至所述再生塔的塔釜。

本发明中，较佳地，所述第四进料口设于所述再生塔的下部。

本发明中，较佳地，所述塔顶循环回路上设有再生塔塔顶回流泵。

本发明中，较佳地，所述塔顶循环回路上设有再生塔顶回流罐，所述再生塔顶回流罐的入口与所述水冷器的出口连接，所述再生塔顶回流罐的液相出口与所述第二塔顶入口连接，所述再生塔顶回流罐的气相出口与二氧化硫收集装置连接。

本发明中，较佳地，所述再生塔的塔釜设有再沸回路，所述再沸回路上

设有一再沸器；所述再沸器的换热介质为低压蒸汽，所述低压蒸汽经换热后形成蒸汽凝液。

本发明还提供了一种 SO_2 吸收解吸方法，其采用如上所述的 SO_2 吸收解吸系统，且包括如下步骤：

S1、将烟气自所述废气进料管路通入所述水洗塔中水洗，在所述水洗塔的塔顶得到水洗后的烟气，所述水洗的液气比为 $5\text{-}10\text{ L/Nm}^3$ ；所述水洗后的烟气的温度为 $30\text{-}45^\circ\text{C}$ ；

S2、将水洗后的烟气通入含有 SO_2 吸收剂的所述吸收塔中进行 SO_2 吸收，在所述吸收塔的塔釜得到 SO_2 富液；

S3、将所述 SO_2 富液自所述富液管路经所述换热器换热后通入所述再生塔中进行 SO_2 解吸，在所述再生塔的塔顶、塔釜分别得到混合气、 SO_2 贫液；所述混合气经过所述塔顶循环回路得到 SO_2 气体；所述 SO_2 贫液通过所述贫液管路经所述换热器换热后分别自所述第一塔顶入口、所述第四进料口通入所述吸收塔、所述再生塔中。

本发明中，所述 Nm^3 为本领域常规的标准气体立方米的单位。

在步骤 S1 中，本领域技术人员应当知道，所述水洗的目的是对烟气进行降温、除尘。

步骤 S1 中，在所述烟气中 SO_2 的含量没有特别的限制，较佳地为 $5000\text{-}12000\text{ mg/Nm}^3$ ，例如 10000 mg/Nm^3 。

步骤 S1 中，较佳地，在通入所述水洗塔前，所述烟气还经过升压处理；所述升压处理通过增压风机实现。

步骤 S1 中，较佳地，所述水洗塔为两段式填料塔，所述两段式填料塔自下而上分为第一填料段和第二填料段；更佳地，所述第一填料段中的气体温度为 $35\text{-}45^\circ\text{C}$ ，所述第二填料段中的气体温度为 $30\text{-}40^\circ\text{C}$ ；进一步更佳地，所述第二填料段内由下至上的气体的温度变化由 40°C 变为 30°C 。

步骤 S1 中，较佳地，将自所述水洗塔的第一塔釜出口流出的洗涤水通

过所述水洗塔的水冷循环管路回流至所述水洗塔的塔顶入口，进行循环回用，更佳地，通过所述水冷循环管路上的水冷塔塔底循环泵将所述洗涤水进行增压处理。

其中，更佳地，所述洗涤水与所述烟气逆流接触，再次用于洗涤、冷却所述烟气。

步骤 S1 中，更佳地，所述水洗塔的气速为 1-2 m/s。

步骤 S1 中，更佳地，所述水洗的液气比是指水与烟气的体积比。

步骤 S2 中，更佳地，所述 SO₂ 吸收的温度为 10-100℃，更佳地为 40-90℃。

步骤 S2 中，更佳地，所述 SO₂ 吸收的压力为 0.01-0.2 MPa，更佳地为 0.05-0.2 MPa。

步骤 S2 中，更佳地，所述 SO₂ 吸收的液气比为 0.1-3 L/Nm³，更佳地为 0.35-1.3 L/Nm³；本领域技术人员应当知道，所述 SO₂ 吸收的液气比是指所述 SO₂ 吸收剂与所述水洗后的烟气的体积比。

步骤 S2 中，更佳地，所述吸收塔的气速为 0.5-5 m/s，更佳地为 1.5-2.5 m/s。

步骤 S2 中，更佳地，所述吸收塔为两段式填料塔，所述两段式填料塔的填料层持液量为 3-10 m³ 液体/m³ 填料，更佳地为 4-8 m³ 液体/m³ 填料，以为气液传质提供充分的接触面积。

步骤 S2 中，更佳地，所述 SO₂ 吸收剂包括：30 wt%-70 wt% 离子液体，0.1 wt%-4.0 wt% 活化剂，0.1 wt%-0.5 wt% 抗氧化剂，0.1 wt%-0.5 wt% 缓蚀剂，以及水；wt%是指上述某一组分的质量占所述 SO₂ 吸收剂的总质量的比值。

其中，在 SO₂ 吸收剂中，所述水的含量优选为 35 wt%-65 wt%。

其中，在 SO₂ 吸收剂中，所述离子液体的含量优选为 35 wt%-55 wt%。

其中，更佳地，所述离子液体包括阳离子和阴离子；所述阳离子包括含

氮类有机物质，所述阴离子包括有机酸。进一步优选地，所述离子液体的阳离子选自胍盐类、醇胺类、咪唑类、吡啶类、四唑类、季铵盐类、噻唑类、双氰胺类物质中的一种或多种；所述阴离子选自乳酸、酒石酸、柠檬酸、甲基磺酸、苹果酸、草酸、乙酸中的一种或多种。该离子液体可以高选择性的吸收 SO_2 ，对于其他酸性气体，如 CO_2 ，几乎不吸收。

其中，较佳地，在 SO_2 吸收剂中，所述活化剂包括有机醇类物质；优选地，所述活化剂包括正丁醇、正己醇和正辛醇中的一种或两种。

其中，较佳地，在 SO_2 吸收剂中，所述抗氧化剂包括具有弱还原性的酚类或醌类物质；优选地，所述抗氧化剂包括对苯二酚、二丁基羟基甲苯、叔丁基对苯二酚、萘醌、蒽醌及其衍生物中的一种或多种。

其中，较佳地，在 SO_2 吸收剂中，所述缓蚀剂包括无机盐类物质；优选地，缓蚀剂选自碱式碳酸铜、偏钒酸钾、三氧化二砷和三氯化铋中的一种或多种。

作为一种优选实施例，所述 SO_2 吸收剂的组成为：四甲基胍酒石酸盐 45 wt%、正丁醇 0.3 wt%、对苯二酚 0.15 wt%、碱式碳酸铜 0.2 wt%，其余为水。

作为一种优选实施例，所述 SO_2 吸收剂的组成为：二甲双胍乳酸盐 30 wt%、正丁醇 0.3 wt%、对苯二酚 0.15 wt%、碱式碳酸铜 0.2 wt%，其余为水。

作为一种优选实施例，所述 SO_2 吸收剂的组成为：乙醇胺酒石酸盐 70 wt%、正丁醇 0.3 wt%、对苯二酚 0.15 wt%、碱式碳酸铜 0.2 wt%，其余为水。

步骤 S2 中，较佳地，所述 SO_2 吸收完成后，在所述吸收塔的塔顶得到尾气，所述尾气自所述吸收塔的第二塔顶出口排出。

步骤 S3 中，较佳地，所述 SO_2 解吸的温度为 100-150℃，更佳地为 110-140℃。

步骤 S3 中, 较佳地, 所述 SO₂ 解吸的压力为 0.01-0.2 MPa, 更佳地为 0.05-0.2 MPa。

步骤 S3 中, 较佳地, 所述再生塔的气速为 0.2-1.5 m/s, 更佳地为 0.6-0.8 m/s。

步骤 S3 中, 较佳地, 所述再生塔为三段式填料塔, 所述三段式填料塔的填料层持液量为 1-8 m³ 液体/m³ 填料, 更佳地为 1.5-5 m³ 液体/m³ 填料, 以为气液传质提供充分的接触面积。

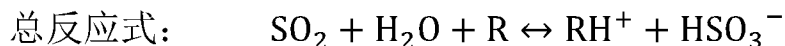
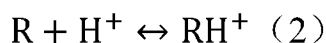
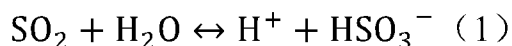
步骤 S3 中, 所述 SO₂ 气体可送入下一工段, 合成 H₂SO₄。

本发明中, 在所述 SO₂ 气体中, SO₂ 的浓度可达 95% 以上, 所述 SO₂ 的浓度是指 SO₂ 占 SO₂ 气体的体积百分含量。若将 SO₂ 与水蒸气混合, 可直接通入下一工段, 合成高浓度的 H₂SO₄ 副产品。

在本发明中, 在所述烟气中, 当 SO₂ 含量达到 10000 mg/Nm³ 时, SO₂ 出口气体中的 SO₂ 的含量将小于等于 70 mg/Nm³, 脱硫效率高达 99.3% 及以上。

本发明中, 基于离子液体为主体的吸收剂, 选择性吸收 SO₂ 的工艺进行更详细的描述:

本发明提供的基于离子液体的吸收剂, 对于 SO₂ 气体具有良好的吸收和解吸能力, 该脱硫机理如公式 (1) 和 (2) 所示:



上式中 R 代表吸收剂, 总反应式为可逆反应。低温下, 反应从左往右进行; 高温下, 反应从右向左进行。该工艺正是利用此原理, 在低温下吸收二氧化硫, 高温下将二氧化硫从吸收剂中解吸出来。从而达到脱除和回收烟气中二氧化硫的目的。

本发明的积极进步效果在于:

本申请的系统和方法具有如下优点: 具有性能稳定、蒸汽压极低、对二

氧化硫的吸收能力强、能耗低、脱硫效率高，易解吸再生等优点；本申请不仅能降低尾气中二氧化硫的含量、进一步提高脱硫效率，还能实现二氧化硫的回收利用，从而满足节能环保的要求并提高吸收效果。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 的 SO₂ 吸收解吸系统的结构示意图。

附图标记说明：

水洗塔 1

第一进料口 101

第一塔顶出口 102

电除雾装置 103

第一塔釜出口 104

水冷塔循环冷却器 105

水冷塔塔底循环泵 106

外排液出口 107

吸收塔 2

第二进料口 201

第一塔顶入口 202

第二塔釜出口 203

第二塔顶出口 204

再生塔 3

第三进料口 301

第四进料口 302

第二塔顶入口 303

第三塔釜出口 304

第三塔顶出口 305

水冷器 306
再生塔顶回流罐 307
再沸器 308
低压蒸汽 309
蒸汽凝液 310
再生塔塔顶回流泵 311
换热器 401
富液泵 402
贫液泵 403
贫液冷却器 404
过滤前冷却器 405
过滤器 406
二氧化硫收集装置 5
废气进料管路 1001
补充水管路 1002
富液管路 1003
贫液管路 1004
水冷循环管路 1005
塔顶循环回路 1006
再沸回路 1007。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明的技术方案进行详细说明。

实施例 1

该系统包括水洗塔 1、吸收塔 2、再生塔 3、富液管路 1003 和贫液管路 1004；其中，水洗塔 1 包括第一进料口 101 和第一塔顶出口 102，第一进料

口 101 分别连接有废气进料管路 1001 和补充水管路 1002；吸收塔 2 包括第二进料口 201、第一塔顶入口 202 和第二塔釜出口 203；第一塔顶出口 102 与第二进料口 201 连接；再生塔 3 包括第三进料口 301、第四进料口 302、第二塔顶入口 303、第三塔釜出口 304 和第三塔顶出口 305；第三进料口 301 位于第四进料口 302 的上方；富液管路 1003 自第二塔釜出口 203 经过换热器 401 的冷流体通道后与第三进料口 301 连接；贫液管路 1004 自第三塔釜出口 304 依次经过换热器 401 的热流体通道和贫液冷却器 404 后分别与第一塔顶入口 202、第四进料口 302 连接；第三塔顶出口 305 经水冷器 306 与第二塔顶入口 303 连接，形成一塔顶循环回路 1006。其中，

水洗塔 1 的塔顶内设有电除雾装置 103；

水洗塔 1 还包括第一塔釜出口 104 和水冷循环管路 1005，水冷循环管路 1005 自第一塔釜出口 104 经过水冷塔循环冷却器 105 后分别与补充水管路 1002 和水洗塔 1 的塔顶入口连接；水冷循环管路 1005 上设有水冷塔塔底循环泵 106；水冷循环管路 1005 上设有外排液出口 107。

水洗塔 1 为两段式填料塔；第一进料口 101 设有气体分布器；第一进料口 101 设于水洗塔 1 的下部。

吸收塔 2 还包括第二塔顶出口 204；吸收塔 2 为两段式填料塔；第二进料口 201 设于吸收塔 2 的下部；第二塔釜出口 203 与换热器 401 之间的管路上设有富液泵 402；

换热器 401 与贫液冷却器 404 之间的管路上设有贫液泵 403；贫液冷却器 404 与第四进料口 302 之间的管路上依次设有过滤前冷却器 405 和过滤器 406。

再生塔 3 为三段式填料塔；第四进料口 302 设于再生塔 3 的下部；塔顶循环回路 1006 上设有再生塔塔顶回流泵 311；塔顶循环回路 1006 上设有再生塔顶回流罐 307，再生塔顶回流罐 307 的入口与水冷器 306 的出口连接，再生塔顶回流罐 307 的液相出口与第二塔顶入口 303 连接，再生塔顶回流罐

307 的气相出口与二氧化硫收集装置 5 连接。

再生塔 3 的塔釜设有再沸回路，再沸回路上设有一再沸器 308；再沸器 308 的换热介质为低压蒸汽 309，低压蒸汽 309 经换热后形成蒸汽凝液 310。

实施例 2

S1、将温度为 140°C 的、含 $10000\text{ mg/Nm}^3\text{ SO}_2$ 的烟气自废气进料管路 1001 通入水洗塔 1 中水洗，在水洗塔 1 的塔顶得到水洗后的烟气，水洗的液气比为 5 L/Nm^3 ；水洗后的烟气的温度为 40°C ；其中，水洗塔 1 的气速为 1.5 m/s ；

在通入水洗塔 1 前，烟气还经过升压处理；升压处理通过增压风机实现；

水洗塔 1 为两段式填料塔，两段式填料塔自下而上分为第一填料段和第二填料段；第一填料段中的气体温度为 $35\text{-}45^{\circ}\text{C}$ ，第二填料段中的气体温度为 $40\text{-}30^{\circ}\text{C}$ ；

将自水洗塔 1 的第一塔釜出口 104 流出的洗涤水通过水洗塔 1 的水冷循环管路 1005 回流至水洗塔 1 的塔顶入口，进行循环回用，并与烟气逆流接触；通过水冷循环管路 1005 上的水冷塔塔底循环泵 106 将洗涤水进行增压处理；

S2、将水洗后的烟气通入含有 SO_2 吸收剂的吸收塔 2 中进行 SO_2 吸收，实现气液逆流接触，在吸收塔 2 的塔釜得到 SO_2 富液；其中，

SO_2 吸收的温度为 $60\text{-}70^{\circ}\text{C}$ ； SO_2 吸收的压力为 0.1 MPa ； SO_2 吸收的液气比为 0.7 L/Nm^3 ；吸收塔 2 的气速为 2 m/s ；

吸收塔 2 为两段式填料塔，两段式填料塔的填料层持液量为 7 m^3 液体/ m^3 填料；

该 SO_2 吸收剂包括：甲基胍酒石酸盐 45%、正丁醇 0.3%、对苯二酚 0.15%、碱式碳酸铜 0.2%，其余为水；

SO_2 吸收完成后，在吸收塔 2 的塔顶得到尾气，尾气自吸收塔 2 的第二

塔顶出口 204 排出。

S3、将 SO_2 富液自富液管路 1003 经换热器 401 换热后通入再生塔 3 中进行 SO_2 解吸，在再生塔 3 的塔顶、塔釜分别得到混合气、 SO_2 贫液；混合气经过塔顶循环回路 1006 得到 SO_2 气体； SO_2 贫液通过贫液管路 1004 经换热器 401 换热后分别自第一塔顶入口 202、第四进料口 302 通入吸收塔 2、再生塔 3 中；其中，

SO_2 解吸的温度为 120°C ； SO_2 解吸的压力为 0.1 MPa ；再生塔 3 的气速控制在 $0.6\text{--}0.8\text{ m/s}$ 的范围内；

再生塔 3 为三段式填料塔，三段式填料塔的填料层持液量为 4 m^3 液体/ m^3 填料。

再生塔 3 解吸出的 SO_2 的浓度可达 95% 以上，将该 SO_2 通过冷凝器 8 冷却后进入气液分离器 9，分离纯化后的 SO_2 送入后段程序，例如送入硫酸装置 生产硫酸，也可以通过加压降温，生产液态 SO_2 产品。净化气中 SO_2 的浓度降低为 48 mg/Nm^3 ，脱硫效率为 99.5%。

该工艺运行结果表明，本申请的系统及方法能够有效吸收烟气中的 SO_2 ，吸收效率高，选择性好，而且系统能够长期稳定运行。

实施例 3

本实施例的步骤 S2 中，该 SO_2 吸收剂的组成为(各组成比例均为质量分数)：二甲双胍乳酸盐 30 wt%、正丁醇 0.3 wt%、对苯二酚 0.15 wt%、碱式碳酸铜 0.2 wt%，其余为水。其余步骤均与实施例 2 相同。

经该吸收剂脱硫后，净化气中 SO_2 的浓度降低为 50 mg/Nm^3 ，脱硫效率为 99.5%。

实施例 4

本实施例的步骤 S2 中, 该 SO₂ 吸收剂的组成为(各组成比例均为质量分数): 乙醇胺酒石酸盐 70 wt%、正丁醇 0.3 wt%、对苯二酚 0.15 wt%、碱式碳酸铜 0.2 wt%, 其余为水。其余步骤均与实施例 2 相同。

经该吸收剂脱硫后, 净化气中 SO₂ 的浓度降低为 70 mg/Nm³, 脱硫效率为 99.3%。

上述仅为本发明的部分优选实施例, 本发明并不仅限于实施例的内容。对于本领域中的技术人员来说, 在本发明技术方案的构思范围内可以有各种变化和更改, 所作的任何变化和更改, 均在本发明保护范围之内。

权利要求

1. 一种 SO_2 吸收解吸系统，其特征在于，其包括水洗塔、吸收塔、再生塔、富液管路和贫液管路；其中，

所述水洗塔包括第一进料口和第一塔顶出口，所述第一进料口分别连接有废气进料管路和补充水管路；

所述吸收塔包括第二进料口、第一塔顶入口和第二塔釜出口；所述第一塔顶出口与所述第二进料口连接；

所述再生塔包括第三进料口、第四进料口、第二塔顶入口、第三塔釜出口和第三塔顶出口；所述第三进料口位于第四进料口的上方；所述富液管路自所述第二塔釜出口经过换热器的冷流体通道后与所述第三进料口连接；所述贫液管路自所述第三塔釜出口依次经过所述换热器的热流体通道和贫液冷却器后分别与所述第一塔顶入口、所述第四进料口连接；

所述第三塔顶出口经水冷器与第二塔顶入口连接，形成一塔顶循环回路。

2. 如权利要求 1 所述的一种 SO_2 吸收解吸系统，其特征在于，所述水洗塔的塔顶内设有电除雾装置；

和/或，所述水洗塔还包括第一塔釜出口和水冷循环管路，所述水冷循环管路自所述第一塔釜出口经过水冷塔循环冷却器后分别与所述补充水管路和所述水洗塔的塔顶入口连接；

和/或，所述水洗塔包括板式塔或填料塔；

和/或，所述第一进料口设有气体分布器；

和/或，所述第一进料口设于所述水洗塔的下部。

3. 如权利要求 2 所述的一种 SO_2 吸收解吸系统，其特征在于，所述水冷循环管路上设有水冷塔塔底循环泵；

和/或，所述水冷循环管路上设有外排液出口；

和/或，所述水洗塔为两段式填料塔。

4. 如权利要求 1 所述的一种 SO_2 吸收解吸系统，其特征在于，所述吸收

塔还包括第二塔顶出口，所述第二塔顶出口用于排出尾气；

和/或，所述吸收塔为填料塔，较佳地为两段式填料塔；

和/或，所述第二进料口设于所述吸收塔的下部；

和/或，所述第二塔釜出口与所述换热器之间的管路上设有富液泵；

和/或，所述换热器与所述贫液冷却器之间的管路上设有贫液泵；

和/或，所述贫液冷却器与所述第四进料口之间的管路上依次设有过滤前冷却器和过滤器。

5. 如权利要求 1 所述的一种 SO_2 吸收解吸系统，其特征在于，所述再生塔为填料塔，较佳地为三段式填料塔；

和/或，所述第四进料口设于所述再生塔的下部；

和/或，所述塔顶循环回路上设有再生塔塔顶回流泵；

和/或，所述塔顶循环回路上设有再生塔顶回流罐，所述再生塔顶回流罐的入口与所述水冷器的出口连接，所述再生塔顶回流罐的液相出口与所述第二塔顶入口连接，所述再生塔顶回流罐的气相出口与二氧化硫收集装置连接；

和/或，所述再生塔的塔釜设有再沸回路，所述再沸回路上设有一再沸器；所述再沸器的换热介质为低压蒸汽，所述低压蒸汽经换热后形成蒸汽凝液。

6. 一种 SO_2 吸收解吸方法，其特征在于，其采用如权利要求 1-5 任一项所述的 SO_2 吸收解吸系统，且包括如下步骤：

S1、将烟气自所述废气进料管路通入所述水洗塔中水洗，在所述水洗塔的塔顶得到水洗后的烟气，所述水洗的液气比为 $5-10 \text{ L/Nm}^3$ ；所述水洗后的烟气的温度为 $30-45^\circ\text{C}$ ；

S2、将水洗后的烟气通入含有 SO_2 吸收剂的所述吸收塔中进行 SO_2 吸收，在所述吸收塔的塔釜得到 SO_2 富液；

S3、将所述 SO_2 富液自所述富液管路经所述换热器换热后通入所述再生塔中进行 SO_2 解吸，在所述再生塔的塔顶、塔釜分别得到混合气、 SO_2 贫液；所述混合气经过所述塔顶循环回路得到 SO_2 气体；所述 SO_2 贫液通过所述贫

液管路经所述换热器换热后分别自所述第一塔顶入口、所述第四进料口通入所述吸收塔、所述再生塔中。

7. 如权利要求 6 所述的 SO_2 吸收解吸方法, 其特征在于, 步骤 S1 中, 在所述烟气中 SO_2 的含量为 5000-12000 mg/Nm^3 , 例如 10000 mg/Nm^3 ;

和/或, 在通入所述水洗塔前, 所述烟气还经过升压处理; 所述升压处理通过增压风机实现;

和/或, 所述水洗塔为两段式填料塔, 所述两段式填料塔自下而上分为第一填料段和第二填料段; 较佳地, 所述第一填料段中的气体温度为 35-45℃, 所述第二填料段中的气体温度为 30-40℃;

和/或, 将自所述水洗塔的第一塔釜出口流出的洗涤水通过所述水洗塔的水冷循环管路回流至所述水洗塔的塔顶入口, 进行循环回用, 较佳地, 通过所述水冷循环管路上的水冷塔塔底循环泵将所述洗涤水进行增压处理;

和/或, 所述水洗塔的气速为 1-2 m/s 。

8. 如权利要求 6 所述的 SO_2 吸收解吸方法, 其特征在于, 步骤 S2 中, 所述 SO_2 吸收的温度为 10-100℃, 较佳地为 40-90℃;

和/或, 所述 SO_2 吸收的压力为 0.01-0.2 MPa, 较佳地为 0.05-0.2 MPa;

和/或, 所述 SO_2 吸收的液气比为 0.1-3 L/Nm^3 , 较佳地为 0.35-1.3 L/Nm^3 ;

和/或, 所述吸收塔的气速为 0.5-5 m/s , 较佳地为 1.5-2.5 m/s ;

和/或, 所述吸收塔为两段式填料塔, 所述两段式填料塔的填料层持液量为 3-10 m^3 液体/ m^3 填料, 较佳地为 4-8 m^3 液体/ m^3 填料;

和/或, 所述 SO_2 吸收剂包括: 30 wt%-70 wt% 离子液体, 0.1 wt%-4.0 wt% 活化剂, 0.1 wt%-0.5 wt% 抗氧化剂, 0.1 wt%-0.5 wt% 缓蚀剂, 以及水; wt% 是指某一组分的质量占所述 SO_2 吸收剂的总质量的比值;

和/或, 所述 SO_2 吸收完成后, 在所述吸收塔的塔顶得到尾气, 所述尾气自所述吸收塔的第二塔顶出口排出。

9. 如权利要求 8 所述的 SO_2 吸收解吸方法, 其特征在于, 在 SO_2 吸收剂

中, 所述水的含量为 35 wt%-65 wt%;

和/或, 所述离子液体的含量为 35 wt%-55 wt%;

和/或, 所述离子液体包括阳离子和阴离子; 所述阳离子包括含氮类有机物质, 所述阴离子包括有机酸; 较佳地, 所述离子液体的阳离子选自胍盐类、醇胺类、咪唑类、吡啶类、四唑类、季铵盐类、噻唑类、双氰胺类物质中的一种或多种; 所述阴离子选自乳酸、酒石酸、柠檬酸、甲基磺酸、苹果酸、草酸、乙酸中的一种或多种;

和/或, 所述活化剂包括有机醇类物质; 优选地, 所述活化剂包括正丁醇、正己醇和正辛醇中的一种或两种;

和/或, 所述抗氧化剂包括具有弱还原性的酚类或醌类物质; 优选地, 所述抗氧化剂包括对苯二酚、二丁基羟基甲苯、叔丁基对苯二酚、萘醌、蒽醌及其衍生物中的一种或多种;

和/或, 所述缓蚀剂包括无机盐类物质; 优选地, 缓蚀剂选自碱式碳酸铜、偏钒酸钾、三氧化二砷和三氯化铋中的一种或多种;

较佳地, 所述 SO₂ 吸收剂的组成为: 四甲基胍酒石酸盐 45 wt%、正丁醇 0.3 wt%、对苯二酚 0.15 wt%、碱式碳酸铜 0.2 wt%, 其余为水;

较佳地, 所述 SO₂ 吸收剂的组成为: 二甲双胍乳酸盐 30 wt%、正丁醇 0.3 wt%、对苯二酚 0.15 wt%、碱式碳酸铜 0.2 wt%, 其余为水;

较佳地, 所述 SO₂ 吸收剂的组成为: 乙醇胺酒石酸盐 70 wt%、正丁醇 0.3 wt%、对苯二酚 0.15 wt%、碱式碳酸铜 0.2 wt%, 其余为水。

10. 如权利要求 6 所述的 SO₂ 吸收解吸方法, 其特征在于, 步骤 S3 中, 所述 SO₂ 解吸的温度为 100-150℃, 较佳地为 110-140℃;

和/或, 所述 SO₂ 解吸的压力为 0.01-0.2 MPa, 较佳地为 0.05-0.2 MPa;

和/或, 所述再生塔的气速为 0.2-1.5 m/s, 较佳地为 0.6-0.8 m/s;

和/或, 所述再生塔为三段式填料塔, 所述三段式填料塔的填料层持液量为 1-8 m³ 液体/m³ 填料, 较佳地为 1.5-5 m³ 液体/m³ 填料。

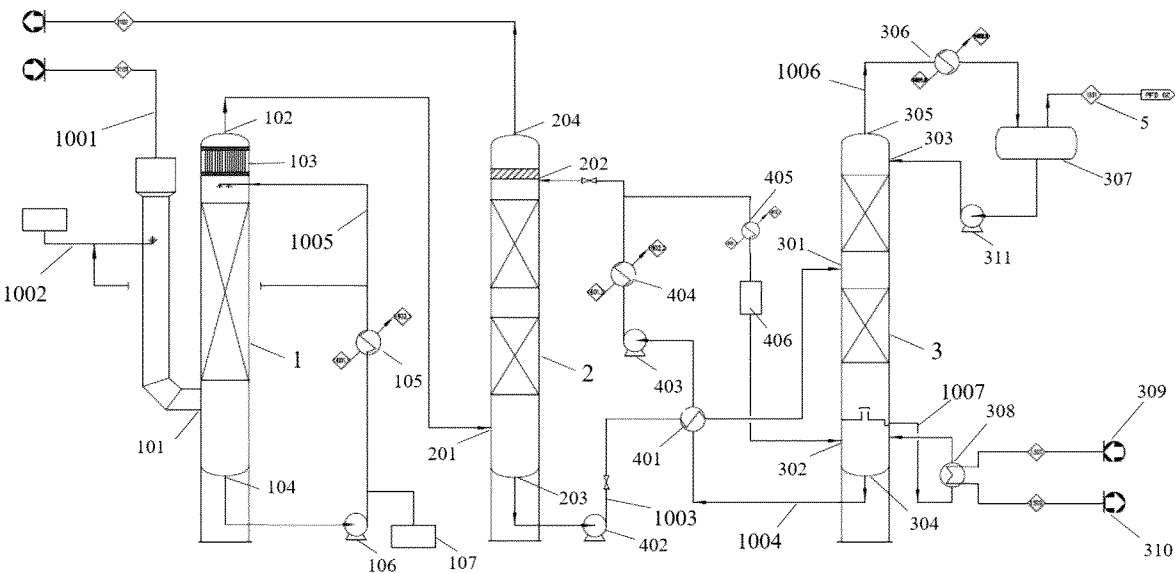


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/112872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/14(2006.01)i; B01D53/50(2006.01)i; B01D53/78(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D53/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNXTX, DWPL, WPABS, ENTXT, WPABSC, ENTXTC, ISI Web of Science, 中国期刊网全文数据库, CJFD: 科洋环境工程(上海)有限公司, 黄锐, 齐俊岭, 除硫, 二氧化硫, 反应器, 釜, 罐, 回收, 硫化物, 硫氧化物, 喷淋, 塔, 脱附, 脱硫, 吸附, 吸收, 系统, 循环, 再活化, 再生, 装置, SO₂, SO₃, SO_x, absorption, absorb, absorbing, attenuation, regeneration, reactivation, recycling, recover??. regenerated

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 212999272 U (JIANGSU DEYITONG ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 April 2021 (2021-04-20) description, paragraphs 27-57, and figure 1	1-10
X	CN 108722118 A (SINOPEC (LUOYANG) TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 02 November 2018 (2018-11-02) description, paragraphs 18-37, and figure 1	1-10
X	CN 105214450 A (HUANG RUI) 06 January 2016 (2016-01-06) description, paragraphs 5-23, and figure 1	1-10
X	CN 114191957 A (LINHE CLIMATE TECHNOLOGY (BEIJING) CO., LTD.) 18 March 2022 (2022-03-18) description, paragraphs 9-19, and figure 1	1-10
A	CN 108479311 A (ANHUI HUABO RENEWABLE RESOURCES TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 September 2018 (2018-09-04) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 December 2023

Date of mailing of the international search report

07 December 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/112872

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101708414 A (PANGANG GROUP RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. et al.) 19 May 2010 (2010-05-19) entire document	1-10
A	CN 102872680 A (CHINA ENFI ENGINEERING CORP.) 16 January 2013 (2013-01-16) entire document	1-10
A	US 8080089 B1 (BECHTEL POWER CORP.) 20 December 2011 (2011-12-20) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/112872

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	212999272	U	20 April 2021	None			
CN	108722118	A	02 November 2018	CN	108722118	B	04 August 2020
CN	105214450	A	06 January 2016	CN	105214450	B	10 November 2017
CN	114191957	A	18 March 2022	None			
CN	108479311	A	04 September 2018	None			
CN	101708414	A	19 May 2010	CN	101708414	B	27 June 2012
CN	102872680	A	16 January 2013	CN	102872680	B	17 August 2016
US	8080089	B1	20 December 2011	None			

A. 主题的分类 B01D53/14(2006.01)i; B01D53/50(2006.01)i; B01D53/78(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01D53/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT,DWPI,WPABS,ENTXT,WPABSC,ENTXTC,ISI Web of Science,中国期刊网全文数据库: 科洋环境工程(上海)有限公司, 黄锐, 齐俊岭, 除硫, 二氧化硫, 反应器, 釜, 罐, 回收, 硫化物, 硫氧化物, 喷淋, 塔, 脱附, 脱硫, 吸附, 吸收, 系统, 循环, 再活化, 再生, 装置, SO ₂ , SO ₃ , SO _x , absorption, absorb, absorbing, attenuation, regeneration, reactivation, recycling, recover??, regenerated																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 212999272 U (江苏德义通环保科技有限公司) 2021年4月20日 (2021 - 04 - 20) 说明书第27-57段, 图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 108722118 A (中石化(洛阳)科技有限公司等) 2018年11月2日 (2018 - 11 - 02) 说明书第18-37段, 图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105214450 A (黄锐) 2016年1月6日 (2016 - 01 - 06) 说明书第5-23段, 图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 114191957 A (霖和气候科技(北京)有限公司) 2022年3月18日 (2022 - 03 - 18) 说明书第9-19段, 图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108479311 A (安徽华铂再生资源科技有限公司) 2018年9月4日 (2018 - 09 - 04) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101708414 A (攀钢集团研究院有限公司等) 2010年5月19日 (2010 - 05 - 19) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 212999272 U (江苏德义通环保科技有限公司) 2021年4月20日 (2021 - 04 - 20) 说明书第27-57段, 图1	1-10	X	CN 108722118 A (中石化(洛阳)科技有限公司等) 2018年11月2日 (2018 - 11 - 02) 说明书第18-37段, 图1	1-10	X	CN 105214450 A (黄锐) 2016年1月6日 (2016 - 01 - 06) 说明书第5-23段, 图1	1-10	X	CN 114191957 A (霖和气候科技(北京)有限公司) 2022年3月18日 (2022 - 03 - 18) 说明书第9-19段, 图1	1-10	A	CN 108479311 A (安徽华铂再生资源科技有限公司) 2018年9月4日 (2018 - 09 - 04) 全文	1-10	A	CN 101708414 A (攀钢集团研究院有限公司等) 2010年5月19日 (2010 - 05 - 19) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 212999272 U (江苏德义通环保科技有限公司) 2021年4月20日 (2021 - 04 - 20) 说明书第27-57段, 图1	1-10																					
X	CN 108722118 A (中石化(洛阳)科技有限公司等) 2018年11月2日 (2018 - 11 - 02) 说明书第18-37段, 图1	1-10																					
X	CN 105214450 A (黄锐) 2016年1月6日 (2016 - 01 - 06) 说明书第5-23段, 图1	1-10																					
X	CN 114191957 A (霖和气候科技(北京)有限公司) 2022年3月18日 (2022 - 03 - 18) 说明书第9-19段, 图1	1-10																					
A	CN 108479311 A (安徽华铂再生资源科技有限公司) 2018年9月4日 (2018 - 09 - 04) 全文	1-10																					
A	CN 101708414 A (攀钢集团研究院有限公司等) 2010年5月19日 (2010 - 05 - 19) 全文	1-10																					
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2023年12月1日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月7日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 李鹏 电话号码 (+86) 010-53962735																					

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102872680 A (中国恩菲工程技术有限公司) 2013年1月16日 (2013 - 01 - 16) 全文	1-10
A	US 8080089 B1 (BECHTEL POWER CORPORTION) 2011年12月20日 (2011 - 12 - 20) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/112872

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	212999272	U	2021年4月20日	无	
CN	108722118	A	2018年11月2日	CN 108722118	B 2020年8月4日
CN	105214450	A	2016年1月6日	CN 105214450	B 2017年11月10日
CN	114191957	A	2022年3月18日	无	
CN	108479311	A	2018年9月4日	无	
CN	101708414	A	2010年5月19日	CN 101708414	B 2012年6月27日
CN	102872680	A	2013年1月16日	CN 102872680	B 2016年8月17日
US	8080089	B1	2011年12月20日	无	