[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B01D 53/40
B01D 53/50

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94193926.X

[45]授权公告日 2001 年 7 月 11 日

[11]授权公告号 CN 1068242C

[22]申请日 1994.9.27 [24]颁证日 2001.4.19
[21]申请号 94193926.X
[30]优先权
[32]1993.9.30 [33]US [31]08/130,123
[86]国际申请 PCT/CA94/00537 1994.9.27
[87]国际公布 WO95/09041 英 1995.4.6
[85]进入国家阶段日期 1996.4.26
[73]专利权人 动力有限公司
地址 加拿大不列颠哥伦比亚
[72]发明人 K·奥赫
[56]参考文献

D2908322		1980. 9.24
US4613487		1986. 9.23
US4615871	1986.10. 7	C01B17/00
WO93/01125		1993. 1.21

审查员 金泽俭

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 减少酸的排放

[57]摘要

减少由含硫燃料燃烧产生的烟道气中的酸的排放的方法。将含不耐热碱土金属 化合物引入有烟道气的烟道中。碱土金属化合物能在烟道气温度下分解产生能与烟道气中二氧化硫反应的碱性化合物。还描述了将一种液态添加剂加入由含 硫燃料燃烧得到的烟道气中以减少烟道气的酸含量。所述液体包括一种热解液 体,该热解液体最初是酸性的但至少部分被碱性碱土金属化合物中和。所得到 的液体含有至少一种不耐热碱土金属化合物,该化合物能在烟道气温度下分解 产生能与二氧化硫反应的碱性化合物。还描述了制备该液休的方法。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种减少由含硫燃料燃烧产生的烟道气中酸排放的方法，该方法包括向含有烟道气的烟道中加入液态添加剂，该液态添加剂包括含有纤维素、木质素或淀粉的原料经热解衍生的热解液，由于一种或多种酸性组分的存在该热解液一开始呈酸性并且至少部分地被碱性碱土金属化合物中和，使得该液态添加剂含有至少一种如下所示不耐热的碱土金属化合物：

A)通过所述一种或多种酸性组分与所述碱性碱土金属化合物反应形成；以及

B)能够在烟道气温度下分解成为能够与二氧化硫反应的碱性化合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中液态添加剂被注入烟道中。

3. 权利要求 1 的方法，其中燃料是煤，石油焦油或沥青。

4. 权利要求 1 的方法，其中碱性碱土金属化合物是氧化物、氢氧化物或碳酸盐。

5. 权利要求 4 的方法，其中碱性碱土金属化合物是碳酸钙。

6. 权利要求 1 的方法，其中包括在将液态添加剂引入烟道之前将其氧化。

7. 权利要求 6 的方法，其中借助空气进行氧化。

8. 一种加入由含硫燃料燃烧得到的烟道气中以减少烟道气的酸含量的液态添加剂，该液态添加剂包括由含有纤维素、木质素或淀粉的原料经热解衍生的热解液，该热解液体由于一种或多种酸性组分的存在最初呈酸性但是至少部分地被一种碱性碱土金属

化合物中和，从而该液体含有至少一种不耐热的碱土金属化合物，该化合物：

（a）通过所述一种或多种酸性组分与所述碱性碱土金属化合物反应而生成；且

（b）能够在烟道气温度下分解产生一种能与二氧化硫反应的碱性化合物。

9. 权利要求 8 的液态添加剂，其中碱性碱土金属化合物为氧化物、氢氧化物或碳酸盐。

10. 权利要求 9 的液态添加剂，其中碱性碱土金属化合物为碳酸钙。

11. 一种制备含有至少一种不耐热化合物的液态添加剂的方法，所述不耐热化合物能在烟道气温度下分解产生能与烟道气中的二氧化硫反应的碱性化合物，该方法包括用一种碱性碱土金属化合物至少部分地中和由于一种或多种酸性组分的存在而最初呈酸性的并且由含纤维素、木质素或淀粉的原料经热解衍生的酸性热解液体，其中所述一种或多种酸性组分与所述碱性碱土金属化合物反应生成所述至少一种不耐热化合物。

12. 权利要求 11 的方法，其中碱性化合物是碱土金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐。

13. 权利要求 12 的方法，其中碱性化合物是碳酸钙。

14. 权利要求 11 的方法，其中包括氧化至少被部分中和的热解液体。

15. 权利要求 14 的方法，其中氧化借助空气进行。

16. 权利要求 1～7 中任一项的方法，其中热解液含有疏水相

和亲水相，该两相均含有至少一种不耐热的碱土金属化合物。

17. 权利要求 1～7 中任一项的方法，其中液态添加剂包括热解液的疏水相和亲水相，热解液的疏水相和亲水相均含有至少一种不耐热的碱土金属化合物。

18. 权利要求 8～10 中任一项的液态添加剂，其中液态添加剂基本上由含有疏水相和亲水相并且每一相均含有至少一种不耐热碱土金属化合物的生物体热解液组成。

19. 权利要求 8～10 中任一项的液态添加剂，其中液态添加剂包括生物热解液的疏水相和亲水相，热解液的疏水相和亲水相均含有至少一种不耐热的碱土金属化合物。

20. 权利要求 11～15 的方法，其中酸性生物体热解液含有疏水相与亲水相并且该两相均含有一种或多种酸性组分，其中该方法基本上由下列步骤组成：借助碱性碱土金属化合物至少部分地中和酸性生物体热解液，存在于每一相中的所述一种或多种酸性组分与所述碱性碱土金属化合物反应在每一相中形成所述不耐热化合物。

21. 权利要求 11～15 中任一项的方法，其中不耐热化合物能够同时减少烟道气中的氮与硫氧化物，具有疏水相与亲水相并且每一相均含有一种或多种酸性组分的酸性热解液与所述碱土金属化合物反应生成处于疏水相与亲水相中的所述不耐热化合物。

说　　明　　书

减少酸的排放

本发明涉及一种减少烟道中酸排放量的方法，一种有待被加入烟道气中以减少酸的排放的液态添加剂和一种制备该液体的方法。

酸雨是一个全球性的问题。酸雨通过降低空气质量、使湖呈酸性和摧毁植物特别是树来影响环境。它一直是国际争端的主题。加拿大和美国一直对酸雨的产生有争议。英国和北欧是另一对争论者。

酸雨主要起源于烟囱中产生的二氧化硫。二氧化硫一般来自含硫燃料如煤的燃烧。二氧化硫在大气中被氧化成三氧化硫，而且三氧化硫溶解生成硫酸。雨这样呈现酸性。氮的氧化物也是大气中产生酸的一个因素。在美国和加拿大，氮的氧化物的排放为二氧化硫排放量的约1/5。但这仍意味着每年有数百万吨氮的氧化物进入大气中。虽然我们相信二氧化硫的产生已经稳定，但由于矿物燃料使用的增加，预计氮的氧化物的排放量变大。

随着诸如1990年在美国颁布的“国际净化空气条约修正案”之类法案的通过，酸排放的限制已成为优先考虑的事。特别是电力事业的设计者正在开发减少电和热能制造中二氧化硫和氮的氧化物的对策。能量制造中所用的大多数矿物燃料含有硫，它可在燃烧过程中产生二氧化硫和硫化氢。

气体脱硫系统是公知的。其大多数靠简单的碱性化合物如碳酸

钙、碳酸钠和氢氧化钙与含酸性硫的物料反应产生非挥发性产物如硫酸钙、亚硫酸钙和硫酸钠。一直使用尿素和氨与在矿物燃料燃烧过程中产生的氮的氧化物反应来产生无毒的氮气，但尿素和氨较贵。

常规的碱性吸附剂如碳酸钙和氢氧化钙在高温下进行热分解生成氧化钙，氧化钙与二氧化硫容易反应。然而这些吸附剂遇到堵塞问题。亚硫酸钙或硫酸钙在氧化钙颗粒的表面上生成。这导致在烟道气脱硫过程中产生的大量的碱性氧化钙未反应。这些碱性固体废料是有毒的和不希望有的。解决该问题的成功的尝试是依靠矿物燃料的流化床燃烧中实现的颗粒研磨。例如在煤燃烧过程中，亚硫酸钙/硫酸钙表面可部分破裂而暴露新的氧化钙基质，该基质可与硫物料进行进一步的反应。

现有技术还描述了使用乙酸的碱金属盐水溶液如乙酸钙、乙酸钙镁和乙酸钡水溶液作为碳燃烧促进剂和氧化钙前体，但还一直没有找到有效的钙脱硫和燃烧促进剂。矿物燃料燃烧过程中产生的氮的氧化物随着燃烧温度和停留时间的增加而增加。矿物燃料的燃烧速率的增加或燃烧温度的降低使氧化氮的排放量减少，但现有技术一直未揭示如何可以实现这一点。

授予 Yoon 的美国专利 US4615871 描述了降低由含硫燃料燃烧得到的烟道气的硫含量的方法。将一种含有甲酸的碱土金属盐或乙酸的碱土金属盐的水溶液喷入烟道气中。该方法需要高代价地生产纯的甲酸钙或乙酸钙溶液。由于溶液不与含硫燃料接触，它们不能增加燃料燃烧速率以减少氧化氮排放。

已有描述含木质纤维或淀粉的废生物体的快速热解以产生具有高热值的燃料的技术。这些燃料是酸性的并且由于它们有高的羧酸

含量而对燃烧设备有腐蚀性。这样的液体的燃烧值受到该酸度的限制。

人们知道乙酸钙水溶液可被用于改进煤气化的速度。

相关文献

Shanpei Ye 和 Zhenzong Fu 在“台架规模的流化床煤燃烧器中的吸着剂 E1 的脱硫试验”，工业和公用事业应用的煤燃烧科学和技术，Hemisphere 出版公司，纽约，565—572 页讲授了矿物燃料的流化床中的颗粒间的研磨。

Levendis, 1989“由各种钙添加剂催化合成的焦化颗粒的燃烧”，能量和燃料杂志，讨论了用乙酸的碱金属盐水溶液作为燃烧促进剂。

Elliot 等人，1990—1991，“能量和燃料”，第 5 卷，399—410 页；Beckman, D., 和 Graham, R.,“木材快速热解厂的经济评价”，AITBC 会议，Interlaken, 瑞士 1992；Piskorz 等人，“木材和纤维素的快速热解的液态产物”，生物体热转化的研究，Elsevier 科学出版公司，纽约，1988，557—571 页，都涉及生物体快速热解产生燃料。

Ohtsuka, Yasuo 和 Tomita, Akira, 1991,“用乙酸钙催化气化低级煤”，和“乙酸钙镁，一种用于环境领域的崛起的主体化学品”，Elsevier 科学出版公司，纽约，253—271 页，讨论了乙酸钙在煤气化中的应用。

本发明寻求得到一种减少烟道中酸的排放的方法，一种在烟道气燃烧中使用的液体和一种制备该液体的方法，所有这些都避免了现有技术的问题。

从而，在第一方面中，本发明是一种减少由含硫燃料的燃烧产生的烟道气中的酸的排放的方法，该方法包括向有烟道气的烟道中引

入一种含有能在烟道气温度下分解产生能与二氧化硫反应的碱性化合物的不耐热的碱土金属化合物的热解液体。

该热解液体优选混入燃料中但含不耐热的化合物的热解液体可被加入烟道中。

该燃料例如可以是煤、石油焦油或沥青。

在一个优选的实施方案中，该热解液体衍生自含纤维素、木质素或淀粉的原料。该热解液体通常是酸性的并至少部分被一种碱性的碱土金属化合物中和。热解液体的酸性成分，典型的是羧酸和碱性的碱土金属化合物反应生成不耐热的化合物。

该碱性化合物可以是一种碱土金属氧化物，碳酸盐或氢氧化物。对于便宜和易得到来说，碳酸钙是优选的。

可能会希望氧化所述至少部分被中和的热解液体。氧化作用可以氧化热解液体中所含的羰基物料如醛成为羧酸，该酸能与碱土金属化合物反应。一种合乎要求的氧化剂是氧气，它一般通过至少部分被中和的热解液体的曝气而被引入。

本发明的另一方面提供了一种加入由含有硫的燃料的燃烧得到的烟道气中以减少烟道气中酸含量的液态添加剂，该液体包括一种热解液体，起始是酸性的，至少部分被一种碱性碱土金属化合物中和，从而该液体含有至少一种能够在烟道气温度下分解产生能与二氧化硫反应的碱性化合物的不耐热的碱土金属化合物。

本发明的另一方面是一种制备含有至少一种不耐热的化合物的液体的方法，所述化合物能在烟道气温度下分解产生能与烟道气中的二氧化硫反应的碱性化合物，该方法包括用一种碱性的碱土金属化合物至少部分地中和酸性热解液体。

在本发明中，单一的碱土金属化合物被加到热解液体中，与该液体中存在的各种羧酸反应产生如羧酸盐、酚盐、糖化物等。所有这些碱土金属有机化合物在被处理的热解液体已与含硫燃料混合后在加热到一定的宽的温度范围时进行热分解，产生碳酸盐、碳酸氢盐、氢氧化物和氧化物。

有机盐如钙盐的热分解产生比非有机金属盐如碳酸钙所达到的表面积高的氧化钙。我们相信，这归因于气体如热分解过程中产生的二氧化碳和水的磨擦和搅动作用。该效果对于堵塞氧化物吸附剂如氧化钙的亚硫酸盐和硫酸盐膜的破裂特别有用，所述吸附剂用于在矿物燃料燃烧过程中除去二氧化硫。另外在由生物体热解液衍生的碱土金属盐的热分解过程中每摩尔碱土金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐所放出的气体的摩尔数比常规气源产生的气体量大得多。下列反应式阐明了该事实：

碳酸钙、每摩尔氧化钙只产生 1 摩尔气体

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

甘醇酸钙，每摩尔金属氧化物产生 5 摩尔气体

$$Ca(HO-CH_2-COO)_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CaO + 2CO_2 + 3H_2O$$

在不存在氧气时(如气化)，氧化钙或其它物料仍可以通过如下反应而生成并有气体放出：

乙酸钙

$$Ca(CH_3COO)_2 \longrightarrow CaO + CH_3-CO-CH_3 + CO_2$$

疏水性含硫燃料有较大的从热解液体中吸收碱金属盐的能力，所述碱金属盐有疏水的和亲水的成分，如乙酸钙和甲酸钙，这不同于

只有亲水成分的常规的碱土金属羧酸盐的水溶液。

疏水的以及亲水的碱土金属盐如由钙衍生的那些盐的吸收会增加煤燃烧的速度，从而减少氧化氮的排放。

用碱土金属盐使生物体热解液体脱酸通过减小或消除该液体的腐蚀特性而增加其燃烧值。

碱土金属盐与生物体热解液体的结合表明在含硫燃料燃烧或气化过程中用于减少二氧化硫和氧化氮的含碱土的添加剂资源较便宜。

下列实例用于描述本发明：

实例1

碱土盐液体的制备

一种碱土盐液体(如碳酸钙)与一种酸性生物体热解液混合得到一种或多种疏水/亲水溶液(如有机疏水溶液以及亲水水溶液)或碱土盐的悬浮液(如丙酸钙、甘醇酸钙、甲酸钙、乙酸钙、乳酸钙、苯酚钙、糖化钙等)

实例2

碱土盐液体的制备

热解液体在碱土金属化合物如碳酸盐、氢氧化物或氧化物存在下曝气以氧化或歧化热解液体中所含的某些或全部羰基物料如醛类成为羧酸类，羧酸可生成如实例1中所述的盐。这些氧化和歧化产物的实例可包括下列：

甲醛——→甲酸，乙醇醛——→乙醇酸，甲基乙二醛——→丙酮酸，芳香醛——→酚或芳香羧酸

实例3

在矿物燃料存在下碱土盐液体的制备

在燃烧或气化前，在含硫矿物燃料如粉煤存在下，生物体热解液与碱土金属化合物混合，进行或不进行曝气。其目的是增加碱土化合物吸附或分解酸性表面煤物料或热解液中所含的那些物料。

实例4

除了上述步骤外，在燃烧后，将与如实例3所述的碱土金属化合物混合的生物体热解液体直接加入烟道以实现所希望的中和。唯一的要求是烟道气热得足以使该有机化合物分解成能中和硫化合物的简单的碱性无机化合物。

虽然上述的本发明借助于为了清楚理解目的的阐述和实例进行了详细描述，但本领域普通技术人员显然明白，在本发明的教导下可以进行改变和改进，但不脱离所附的权利要求的实质或范围。