



(10) 申请公布号 CN 115335323 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 11

(21) 申请号 202180025416.7

(22) 申请日 2021.04.28

(30) 优先权数据

20171996.0 2020.04.29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/061153 2021.04.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/219733 EN 2021.11.04

(71) 申请人 雅苒国际集团

地址 挪威奥斯陆

(72) 发明人 哈尔沃·厄伊恩

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 程纾孟 陈平

(51) Int.Cl.

C01B 21/40 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/18 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

C01B 21/46 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

用于生产硝酸的包含具有锯齿状堰的进料箱和整装填料的吸收塔和方法

(57) 摘要

在本公开的一个方面,公开了一种用于来自包含氮氧化物的过程气体的氮氧化物吸收到水中来生产硝酸水溶液的立式吸收塔。吸收塔包括:液体分配器,液体分配器包括具有锯齿状堰的进料箱用于将液体通过锯齿状堰的朝上指向的锯齿分配到液体分配器的多孔板塔盘中,并且直接位于整装填料上方;整装填料;板填料,板填料包括多个具有冷却装置的水平板;用于将氧加入到立式吸收塔下部的入口;在立式吸收塔下部的用于来自氨氧化过程的包含氮氧化物的过程气体的入口;在立式吸收塔上部的用于水溶液的入口;在立式吸收塔底部的至少一个硝酸出口;以及在立式吸收塔顶部的用于包含氮氧化物的尾气的出口。本公开还涉及一种用于通过在根据本公开的立式吸收塔中将氮氧化物吸收到水中来生产硝酸水溶液的吸收方法。本公开还涉及一种用于生产硝酸的方法和一种用于使来自根据

本公开的立式吸收塔的尾气中的氮氧化物气体的量最小化的方法。最后,本公开涉及根据本公开的吸收塔的用途和整装填料在根据本公开的吸收塔中的用途。

1. 一种用于将来自包含氮氧化物的过程气体的所述氮氧化物吸收到水中来生产硝酸水溶液的立式吸收塔,所述立式吸收塔包括:

-液体分配器,所述液体分配器包括具有锯齿状堰的进料箱,用于将液体通过所述锯齿状堰的朝上指向的锯齿分配到所述液体分配器的多孔板塔盘中,并且直接位于整装填料上方;

-整装填料;

-板填料,所述板填料包括多个具有冷却装置的水平板;

-用于将氧加入到所述立式吸收塔下部的入口;

-在所述立式吸收塔下部的用于来自氮氧化过程的所述包含氮氧化物的过程气体的入口;

-在所述立式吸收塔上部的用于水溶液的入口;

-在所述立式吸收塔底部的至少一个硝酸出口;以及

-在所述立式吸收塔顶部的用于包含氮氧化物的尾气的出口。

2. 根据权利要求1所述的立式吸收塔,其中所述氧是氧气,和/或其中所述用于过程气体的入口和所述用于加入氧气的入口是不同的入口。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的立式吸收塔,其中所述液体分配器和所述整装填料布置在水入口和所述板填料的最上面的水平板之间,并且所述液体是水。

4. 根据权利要求1或权利要求2所述的立式吸收塔,其中所述液体分配器和所述整装填料布置在所述板填料的最下面的水平板和所述含有氮氧化物的过程气体的入口之间,并且所述液体是硝酸的水溶液。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的立式吸收塔,所述立式吸收塔还包括用于测量在所述板填料的一个或多个水平板上的硝酸水溶液的温度的装置,并且优选地还包括用于测量在所述板填料的两个相邻水平板之间的自由空间中的氮氧化物气体的浓度的装置。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的立式吸收塔,其中所述冷却装置是叠置在所述板填料的水平板上的包含冷却介质的一个或多个冷却盘管,其中所述冷却盘管优选地选自裸管、交错管、翅片管或它们的任意组合,并且其中所述冷却盘管中的冷却介质的初始温度优选在5至45°C之间。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的立式吸收塔,其中所述整装填料的表面积为至少 $250\text{m}^2/\text{m}^3$,优选450至 $750\text{m}^2/\text{m}^3$ 。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的立式吸收塔,其中所述液体分配器的滴点密度为至少30个滴点/ m^2 ,优选60至200个滴点/ m^2 。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的立式吸收塔,其中所述整装填料由耐酸不锈钢、钛或其他酸相容材料制成。

10. 一种用于通过在根据权利要求1至9中任一项所述的立式吸收塔中将来自包含氮氧化物的过程气体的氮氧化物吸收到水溶液中来生产硝酸水溶液的吸收方法,所述吸收方法包括以下步骤:

-在所述立式吸收塔顶部通过液体分配器引入所述水溶液;

其中所述水溶液优选为基本上不含氮氧化物的过程水;

-使所述水溶液通过所述整装填料和所述板填料向下行进到所述立式吸收塔中;以及

-通过所述整装填料和所述板填料使所述水溶液与在对所述水溶液的逆流方向上移动的来自氮氧化过程的包含氮氧化物的过程气体接触。

11. 根据权利要求10所述的吸收方法,所述吸收方法还包括将所产生的硝酸中的一部分返回到通过液体分配器引入所述水溶液的所述立式吸收塔顶部的步骤,并且其中所述水溶液由水和所产生的硝酸组成。

12. 根据权利要求10至11中任一项所述的吸收方法,所述吸收方法还向所述立式吸收塔下部提供氧。

13. 根据权利要求10至12中任一项所述的吸收方法,其中所述在对所述水溶液的逆流方向上移动的来自氮氧化过程的包含氮氧化物的过程气体的过程气体/水溶液比率在2.5kg气体/kg溶液至25kg气体/kg溶液的范围。

14. 根据权利要求10至13中任一项所述的吸收方法,其中所述立式吸收塔上的压降为20毫巴至500毫巴,优选20毫巴至85毫巴。

15. 一种用于生产硝酸的方法,所述方法包括以下步骤:

-将氮氧化以产生一氧化氮;

-将一氧化氮转化为氮氧化物,主要是 NO_2 和 N_2O_4 ;

-在根据权利要求1至9中任一项所述的立式吸收塔中将所述氮氧化物吸收到水中以产生硝酸水溶液;

-使用漂白塔从所述硝酸水溶液中移出溶解的氮氧化物;

-将移出的氮氧化物返回到根据权利要求1至9中任一项所述的吸收塔用于随后将所述移出的氮氧化物转化为硝酸。

16. 一种用于在根据权利要求10至14中任一项所述的吸收方法中或在根据权利要求15所述的用于生产硝酸的方法中使来自根据权利要求1至9中任一项所述的立式吸收塔的尾气中的氮氧化物气体的量最小化的方法,所述方法包括以下步骤:

-将最上面2至5个水平板的温度保持在5至35°C的范围内,和/或

-将在最上面2至5个水平板之间的自由空间中的过程气体中的氮氧化物浓度保持低于5000ppmv,优选为100至5000ppmv,更优选为100至2000ppmv,甚至更优选为150至250ppmv。

17. 根据权利要求1至9中任一项所述的立式吸收塔在用于生产硝酸的方法中用于将来自包含氮氧化物的过程气体的所述氮氧化物吸收到水溶液中来生产硝酸水溶液的用途。

18. 与液体分配器组合的整装填料在用于生产硝酸的方法中在根据权利要求1至9中任一项所述的立式吸收塔中用于将来自包含氮氧化物的过程气体的所述氮氧化物吸收到水溶液中来生产硝酸水溶液的用途,所述液体分配器包括具有锯齿状堰的进料箱,用于将液体通过所述锯齿状堰的朝上指向的锯齿分配到所述液体分配器的多孔板塔盘中,并且直接位于所述整装填料上方用于将液体分配到所述整装填料。

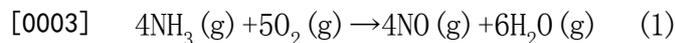
用于生产硝酸的包含具有锯齿状堰的进料箱和整装填料的吸收塔和方法

技术领域

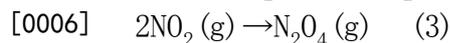
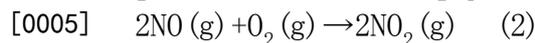
[0001] 本发明涉及用于在用于生产硝酸的方法中生产硝酸水溶液的立式吸收塔和用于在用于生产硝酸的方法中生产硝酸水溶液的方法。更具体地,本发明涉及立式吸收塔和吸收方法,其中使用整装填料和专门设计的液体分配器将氮氧化物吸收到水中,所述液体分配器在所述方法和吸收塔中的使用是新颖的。

背景技术

[0002] 纯硝酸是具有强烈气味的透明无色液体。硝酸主要通过氨的催化氧化(奥斯特瓦尔德法(Ostwald process))大量生产。分两个阶段将氨转化为硝酸。首先,将氨在铂网上氧化,产生一氧化氮和水(式1):

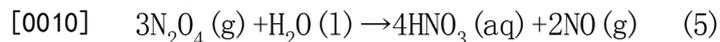
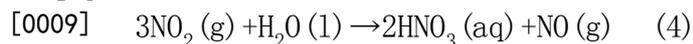


[0004] 然后根据式2和3,将式1的反应产物一氧化氮(NO)氧化为氮氧化物 NO_x ,特别是二氧化氮 $\text{NO}_2(\text{g})$ 以及四氧化二氮 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$:



[0007] 当前,在硝酸工厂中将NO氧化为氮氧化物 NO_x (本文中定义为至少包括二氧化氮 NO_2 和四氧化二氮 N_2O_4)通过以下两种方法的组合来进行:气体冷却,其使平衡朝 NO_2 形成移动;和提供足够的停留时间以使得能够完成均匀的氧化反应。

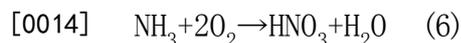
[0008] 随后在吸收塔(absorption column)(也称为吸收塔,absorption tower)中将 NO_2 和 N_2O_4 吸收到水中以形成硝酸和一氧化氮(式4和5):



[0011] 在吸收塔中将残留的一氧化氮再氧化为氮氧化物用于进一步转化为硝酸。所实现的吸收效率通常在98.2%至99.3%的范围内。

[0012] 使用所述方法,得到高达68%的弱硝酸(共沸物)。通过精馏过程,可以将硝酸的浓度提高到高达99%的浓硝酸。

[0013] 总反应由以下式6给出:



[0015] 通常在“脱 NO_x (De NO_x)单元”中处理吸收塔的包含反应产物NO以及未反应的 NO_2 和 N_2O_4 的尾气,然后将其排放到环境中。在不处理的情况下,尾气导致空气污染问题,并且被认为是一种典型的具有刺激气味的红棕色烟流,其从吸收塔顶部逸出。

[0016] 典型的吸收塔包括30至50个水平板(也称为塔板),并且仅顶部的8至9个板不冷却。其他塔板需要冷却,因为在用于生产硝酸的方法中的所有反应都是放热性的。

[0017] 将要吸收的氮氧化物气体相对于用于吸收所述氮氧化物气体的水逆流地送至吸收塔。由吸收得到的硝酸从吸收塔的顶部流到底部。以成分分压表示的反应(式4)的平衡是

温度的函数,其中低温有利于硝酸的形成。然而,二氧化氮与其二聚体四氧化二氮快速地形成平衡混合物,低温和高压有利于四氧化二氮。酸形成的机理和速控步骤随着浓度和氧化成四氧化二氮的程度而改变。在高浓度的四氧化二氮(>40重量%)下, N_2O_4 是硝酸形成的主要路径。在较低浓度的四氧化二氮下,涉及 NO_2 、 N_2O_3 和 HNO_2 的机理的组合变得更重要。因此,吸收过程涉及气相中的大量反应性组分,并且反应模型复杂,但是对于技术人员来说是众所周知的。

[0018] 通过将 NO_2 或 N_2O_4 吸收到水中的硝酸的形成产生了硝酸,其氧化根据吸收系统中的压力以不同方式进行。在常规的现代中双加压工艺硝酸设施中,将来自氨燃烧的加压的过程气体进料到吸收塔(其通常为塔板(板式)塔)下部,并且与在塔顶部引入的过程水逆流地向上通过吸收塔。在吸收塔的合适高度处引入来自冷凝的存在于过程气体中的蒸汽的弱/稀酸。在塔板吸收塔中,氮氧化物气体的氧化在塔板之间的自由空间中进行,并且吸收在塔板上进行。塔板是泡罩板或有孔(筛)板,液体在其上流动,同时气体扩散通过筛板中的小孔或通过泡罩。吸收塔中的塔板设置有冷却设备以移除吸收热,尤其是在塔下部。处理含有氮氧化物的尾气以移除烟气中的氮氧化物或降低烟气中的氮氧化物的含量,然后将其送至膨胀涡轮用于回收压缩能。将所产生的硝酸送至漂白石塔,在那里汽提硝酸中的溶解的 NO_x 气体。

[0019] 硝酸装置的主要排出物是来自吸收塔的含有氮氧化物的尾气。可以通过优化工艺条件、提高吸收效率和/或使用专门的尾气处理方法使尾气的排放最小化。用于氮氧化物消除的投资通过硝酸产物的收率提高在一定程度上得到了回收。然而,对于减少的氮氧化物排放的需求通常妥协于经济和生产需求。

[0020] 用于硝酸生产的吸收塔的设计是一种专用工艺,其需要对每个吸收步骤的单独调节以用于其冷却需求,以及对含有氧的空气或其他含氧气体体积的单独调节以用于氮氧化物的氧化。传统的用于硝酸生产的工艺需要大量投资,并且装置占用大量空间。因此,需要提供与传统工业相比更高效的用于生产硝酸的方法,进一步需要减小硝酸装置的占用空间。更重要地,由于环境原因,需要更加可持续的硝酸生产,因此应使尾气中的氮氧化物气体的含量最小化。

[0021] 现有技术

[0022] 在EP 0256533 A (Norsk Hydro, 1992年10月28日)中,描述了用于将来自生产硝酸的吸收塔的排出气体中的氮氧化物含量降低到低于200ppm的方法和装置。为了获得排出气体中更少的二氧化氮(NO_2),通过提高液面的溢流高度和板之间的氧化空间来调整接触面积与自由气体空间之间的关系。另外,降低最上面的板上方的空间的高度导致较少的NO被氧化为 NO_2 。

[0023] WO 02/083260A2 (Koch-Glitsch LP, 2002年10月24日)公开了一种在传质塔中的液体分配器,其将液体分配到下方的含有一个或多个随机、网格或整装填料元件的传质床。锯齿状堰用于将液体通过锯齿状堰的朝下指向的锯齿分配到下方的传质床中。没有提到在硝酸生产过程的吸收阶段使用吸收塔,也没有提到使用锯齿状堰用于将液体通过锯齿状堰的朝上指向的锯齿分配到液体分配器的多孔板塔盘中。

[0024] US 4,816,191 (Koch Engineering Company, 1989年3月28日)公开了一种用于气-液接触塔的液体分配器,其还包括锯齿状堰以用于将液体通过锯齿状堰的朝下指向的锯齿

分配到下方的塔中。没有提到整装填料。

[0025] WO 2020/169465 A1 (雅苒国际集团, 2020) 公开了一种在用于生产硝酸的方法中用于使用汽提气比如空气、氮气、氧气或它们的组合从硝酸水溶液去除溶解的氮氧化物的立式漂白塔, 其包括: 整装填料; 液体分配器, 所述液体分配器包括具有锯齿状堰的进料箱用于将包含溶解的氮氧化物的硝酸水溶液通过锯齿状堰的朝上指向的锯齿分配到液体分配器的多孔板塔盘中, 并且位于整装填料上方用于将包含溶解的氮氧化物的硝酸水溶液分配到整装填料; 均适用于硝酸水溶液的入口和出口; 以及均适用于汽提气的入口和出口。其并没有公开塔板和整装填料二者的组合。其也没有公开单独的用于将氧气加入到漂白塔中的入口。

[0026] 通常已知整装填料在传质塔中的使用, 例如在蒸馏过程、分离和一些吸收过程中 (对于后者参见例如Decanini等人, Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 5003-5011)。尽管整装填料相对于常规填料或塔中的其他内部元件具有优势, 但是存在影响整装填料在传质过程中的使用的几个方面, 比如显著更高的成本、难以操作 (例如由于液泛条件和热控制) 等。尚未在硝酸生产过程中的吸收塔中得到利用。由于放热性吸收反应, 吸收热在配备有整装填料的吸收塔中会非常高, 并且不得不提供外部冷却, 这使整个过程复杂化。

[0027] 因此, 仍需要使得能够更高效地吸收氮氧化物气体的吸收塔, 作为回报这使得能够减小吸收塔的尺寸和/或减少在吸收塔出口处的氮氧化物排放。

发明内容

[0028] 根据本公开的第一方面, 公开了一种用于将来自包含氮氧化物的过程气体的所述氮氧化物吸收到水中来生产硝酸水溶液的立式吸收塔。所述吸收塔包括:

[0029] - 液体分配器, 所述液体分配器包括具有锯齿状堰的进料箱用于将液体通过所述锯齿状堰的朝上指向的锯齿分配到所述液体分配器的多孔板塔盘中, 并且直接位于整装填料上方;

[0030] - 整装填料;

[0031] - 板填料, 所述板填料包括多个具有冷却装置的水平板;

[0032] - 用于将氧加入到所述立式吸收塔下部的入口;

[0033] - 在所述立式吸收塔下部的用于来自氮氧化过程的所述包含氮氧化物的过程气体的入口;

[0034] - 在所述立式吸收塔上部的用于水溶液的入口;

[0035] - 在所述立式吸收塔底部的至少一个硝酸出口;

[0036] 以及

[0037] - 在所述立式吸收塔顶部的用于包含氮氧化物的尾气的出口。

[0038] 出人意料地, 本发明人现在发现, 与液体分配器 (其包括具有锯齿状堰的进料箱, 用于将液体通过所述锯齿状堰的朝上指向的锯齿分配到所述液体分配器的多孔板塔盘中) 组合的吸收塔中的整装填料使得能够更高效地吸收氮氧化物气体, 作为回报这使得能够减小吸收塔的尺寸和/或减少在吸收塔出口处的氮氧化物排放。

[0039] 根据本公开的第二方面, 公开了一种用于通过在根据本公开的立式吸收塔中将来自包含氮氧化物的过程气体的氮氧化物吸收到水中来生产硝酸水溶液的吸收方法。所述方

法包括以下步骤：

[0040] -在所述立式吸收塔顶部通过液体分配器引入所述水溶液；

[0041] 其中所述水溶液优选为基本上不含氮氧化物的过程水；

[0042] -使所述水溶液通过所述整装填料和所述板填料向下行进到所述立式吸收塔中；
以及

[0043] -通过所述整装填料和所述板填料使所述水溶液与对在所述水溶液的逆流方向上移动的来自氮氧化过程的包含氮氧化物的过程气体接触。

[0044] 根据本公开的第三方面，公开了一种用于生产硝酸的方法。所述方法包括以下步骤：

[0045] -将氮氧化以产生一氧化氮；

[0046] -将一氧化氮氧化为其他氮氧化物，主要是 NO_2 和 N_2O_4 ；

[0047] -在根据本公开的吸收塔所述的立式吸收塔中将所述氮氧化物吸收到水中以产生硝酸水溶液；

[0048] -使用漂白塔从所述硝酸水溶液中移出溶解的氮氧化物；

[0049] -将移出的氮氧化物返回到根据本公开的吸收塔所述的吸收塔用于随后将所述移出的氮氧化物转化为硝酸。

[0050] 根据本公开的第四方面，公开了一种在根据本公开的吸收方法中或在根据本公开的用于生产硝酸的方法中使来自根据本公开的立式吸收塔的尾气中的氮氧化物气体的量最小化的方法。所述方法包括以下步骤：

[0051] -将最上面2至5个水平板的温度保持在5至35°C的范围内，和/或

[0052] -将在最上面2至5个水平板之间的自由空间中的过程气体中的氮氧化物浓度保持低于5000ppmv，优选为100至5000ppmv，更优选为100至2000ppmv，甚至更优选为150至250ppmv。

[0053] 根据本公开的第五方面，公开了根据本公开的立式吸收塔在用于生产硝酸的方法中用于将来自包含氮氧化物的过程气体的所述氮氧化物吸收到水溶液中来生产硝酸水溶液的用途。

[0054] 根据本公开的第六方面，公开了与液体分配器组合的整装填料在用于生产硝酸的方法中在根据本公开的立式吸收塔中用于将来自包含氮氧化物的过程气体的所述氮氧化物吸收到水中来生产硝酸水溶液的用途，所述液体分配器包括具有锯齿状堰的进料箱用于将液体通过所述锯齿状堰的朝上指向的锯齿分配到所述液体分配器的多孔板塔盘中，并且直接位于所述整装填料上方用于将液体分配到所述整装填料。

附图说明

[0055] 图1示出了根据本公开的吸收塔的示意图；

[0056] 图2示出了根据本公开的吸收塔中使用的整装填料的示意图；

[0057] 图3示出了具有用于硝酸的再循环回路的根据本公开的吸收塔的示意图。

[0058] 图4是示出吸收塔中与整装填料组合使用的液体分配器的一个实例的图，显示出朝上指向的锯齿状堰。

[0059] 图5是示出直接布置在立式吸收塔中的整装填料上的液体分配器的多孔板塔盘的

图。

具体实施方式

[0060] 在本申请文件的说明书和权利要求书全文中,用语“包括”及其变形表示“包括但不限于”,并且它们不打算(并且不)排除其他部分、添加物、组分、整体或步骤。在本申请文件的说明书和权利要求书全文中,除非上下文另外要求,否则单数形式涵盖复数形式。特别地,在使用不定冠词的情况下,除非上下文另外要求,否则本申请文件应被理解为考虑复数形式以及单数形式。

[0061] 除非与其不相容,否则结合本公开的一个具体的方面、实施方案或实施例描述的特征、整体、特性、化合物、化学部分或基团应被理解为适用于本文所述的其他方面、实施方案或实施例。本申请文件(包括任何所附权利要求、摘要和附图)中公开的所有特征和/或如此公开的任何方法或过程的所有步骤可以以任何组合进行组合,除了其中这样的特征和/或步骤中的至少一些是互斥的组合以外。本公开不限于任何前述实施方案的细节。本公开扩展至本申请文件(包括任何所附权利要求、摘要和附图)中公开的特征中的任何新颖的一个或任何新颖的组合,或者扩展至如此公开的任何方法或过程的步骤中的任何新颖的一个或任何新颖的组合。

[0062] 通过数字范围列举数值包括在这些范围内的所有值和分数,以及指明的端点。如在提到测量值比如参数、量、时间段等的范围时使用的术语“在...到...的范围内”或之间旨在包括与所公开的范围相关的边界值。

[0063] 根据本公开的第一方面,公开了一种用于将来自包含氮氧化物的过程气体的所述氮氧化物吸收到水中来生产硝酸水溶液的立式吸收塔。所述吸收塔包括:

[0064] -液体分配器,所述液体分配器包括具有锯齿状堰的进料箱用于将液体通过所述锯齿状堰的朝上指向的锯齿分配到所述液体分配器的多孔板塔盘中,并且直接位于整装填料上方;

[0065] -整装填料;

[0066] -板填料,所述板填料包括多个具有冷却装置的水平板;

[0067] -用于将氧加入到所述立式吸收塔下部的入口;

[0068] -在所述立式吸收塔下部的用于来自氮氧化过程的所述包含氮氧化物的过程气体的入口;

[0069] -在所述立式吸收塔上部的用于水溶液的入口;

[0070] -在所述立式吸收塔底部的至少一个硝酸出口;

[0071] 以及

[0072] -在所述立式吸收塔顶部的用于包含氮氧化物的尾气的出口。

[0073] 如本文所限定的,水溶液选自由以下各项组成的组:水,或多至0.5重量%的在水中的硝酸,或多至1重量%的在水中的硝酸铵,或它们的组合。

[0074] 可以参照图1和3,其示出了根据本公开的吸收塔1,该吸收塔包括整装填料2、用于过程气体的入口、用于尾气4的出口、水或硝酸冷凝液或者硝酸铵冷凝液入口5以及硝酸出口6。

[0075] 出人意料地,本发明人现在发现,与液体分配器(其包括具有锯齿状堰的进料箱,

用于将液体通过所述锯齿状堰的朝上指向的锯齿分配到所述液体分配器的多孔板塔盘中)组合的吸收塔中的整装填料使得能够更高效地吸收氮氧化物气体,作为回报这使得能够减小吸收塔的尺寸和/或减少在吸收塔出口处的氮氧化物排放。

[0076] 整装填料的实例为波纹状薄金属片(例如1-2mm厚)、多孔金属网结构、金属丝网,其中片材竖直地布置,并且波纹与竖直轴成一定角度取向(图2)。波纹状金属片可以有孔的,和/或具有有纹理的表面。整装填料的材料应在长时间内禁得起吸收塔中的腐蚀性环境和温度。合适的材料是耐酸不锈钢、合适的塑料材料和钛。另外,整装填料段应具有足以支撑在运行条件下的填料和液体的重量的机械强度。

[0077] 图4是示出根据本公开硝酸生产方法的立式吸收塔中与整装填料组合使用的液体分配器的图。液体分配器包括以下元件:锯齿状堰301、进料箱302、一个或多个板塔盘303和网格304。液体分配器布置在化学装置的塔(column)/塔(tower)中的立式吸收塔中的整装填料上方。将水溶液进料至进料箱302。将水溶液通过锯齿状堰分配到多孔板塔盘中。多孔板塔盘底部有许多小孔。因此,优化了水溶液到多孔板塔盘中的分配,优化了水溶液和氮氧化物气体之间的表面积,将流向吸收段的氮氧化物流的量保持为最低,并且优化了压降。

[0078] 图5是示出有孔液体分配器板塔盘402的图,其中多孔板塔盘402直接布置在整装填料401上。

[0079] 液体分配器包括进料箱以容纳进入吸收塔的水溶液。将水溶液从进料箱分配到多孔板塔盘中。

[0080] 进料箱具有朝上指向的锯齿状堰。锯齿状堰可以位于进料箱的纵向边缘之一或两者处。将水溶液从进料箱分配通过锯齿并且到多孔板塔盘中。锯齿状堰的使用及其在分配器内的布置将进一步有助于优化氮氧化物和水溶液之间的传质。

[0081] 堰的各种形状的锯齿可以提供相同或类似的效果,比如V形、槽形、U形锯齿。术语“锯齿状堰”应理解为其不仅包括锯齿形,而且还包括提供相同或类似的水溶液分配效果的其他非线性形状。

[0082] 在另一个实施方案中,进料箱可以在底部和/或壁中具有孔用于将水溶液分配到多孔板塔盘。孔可以是圆形的,或者可以具有竖直或水平狭缝的形状。

[0083] 进料箱的底部可以位于比多孔板塔盘高的位置处。在另一个实施方案中,进料箱的底部可以位于与多孔板塔盘的底部相同的高度处。如果进料箱包括锯齿状堰,则锯齿必须位于比多孔板塔盘的上边缘高的位置处。

[0084] 有孔的液体分配板塔盘可以布置在支撑网格上,或者直接布置在整装填料上。

[0085] 根据本公开,用整装填料的段替换现有技术的吸收塔的具有常规塔板并且不含任何整装填料的段。通过在吸收塔的段中用整装填料替换常规塔板,可以显著减小吸收塔的尺寸,尤其是可以显著减小塔的高度。另外,通过在段中用整装填料替换常规塔板,大幅减少尾气中的氮氧化物气体的量,这还导致硝酸生产方法的收率提高。整装填料段的非常大的表面积提供非常大的气-液界面,实现了高传质。与常规吸收塔板相比,大的气-液界面导致氮氧化物气体在液体中的吸收效率大幅提高。另外,大的气-液界面还导致所形成的氮氧化物气体的解吸和氧化的速率提高。对于将主要由筛板形式的非整装填料构成的吸收塔改进为包括整装填料的情况,估计氮氧化物排放从5200ppm降低至3200ppm。

[0086] 根据本公开的吸收塔的一个实施方案,液体分配器和整装填料布置在水入口和板

填料的最上面的水平板之间,并且液体是水。

[0087] 特别有利的是使整装填料位于吸收塔的最上部。实际上,由氮氧化物气体在水或稀硝酸中的吸收产生的吸收热在吸收塔底部为其最大值,在那里进入气体处于非常高的温度以及其在塔内的最大浓度。因此,氮氧化物气体的吸收在吸收塔底部为其最大值。因此,最大吸收热在吸收塔底部产生,并且仅可以在使用足够冷的冷却介质比如水或氨的情况下利用换热系统有效地回收。水的充分冷却将会带来显著的成本。因此,使在吸收塔底部的吸收最大意味着在用于冷却在回收由氮氧化物气体吸收产生的吸收热的换热系统中使用的水的能量方面的相关成本。

[0088] 与此相比,在塔的最上部,氮氧化物气体的浓度相对于在其底部进入吸收塔的氮氧化物气体的浓度降低:实际上,当氮氧化物气体从塔的底部行进到顶部时,其浓度随着它们逐渐地通过构成板填料的水平板被吸收而降低。因此,预期与在塔底部相比,在吸收塔顶部的氮氧化物气体的吸收较低效。因此,在塔的最上部中特别鼓励整装填料的使用。另外,因为氮氧化物气体在吸收塔最上部中的浓度低于在吸收塔底部的相应浓度,所以氮氧化物气体的吸收产生的热量较低,使得利用例如温度在5至45℃范围内的水的换热系统足以回收吸收热。

[0089] 本发明人发现,用整装填料替换常规吸收塔的不含整装填料的顶部段将导致尾气中的氮氧化物气体的浓度显著降低,由此提高硝酸生产方法的收率。考虑到硝酸生产装置中的高生产量,这种提高的收率将由于生产更多硝酸以及需要较少的氮氧化物消除两者而造成显著的节约。通过将整装填料布置在吸收塔的顶部段中,不需要通过换热的冷却。在整装填料上方加入的过程水将提供足够的对整装填料段的冷却,以使反应以高效的方式进行。特别地,吸收塔可以包括五十层塔板,并且吸收塔内的最上面八至九层塔板包括整装填料,并且不进行冷却。

[0090] 吸收效率在顶部最大化,于是可以以减小的顶部段的直径运行。因此,根据本发明的吸收塔的一个实施方案包括吸收塔的顶部段的一种新型设计。

[0091] 根据本公开的吸收塔的一个实施方案,氧是氧气,并且用于过程气体的入口和用于加入氧气的入口是不同的入口。通过提供额外的氧,优选氧气,将更多NO转化为氮氧化物。此效果由Kankani等人,Chemical Engineering Journal,278(2015)430-446已知。有利地,本公开的吸收塔被设计为处理增加量的氮氧化物,由此再次提高吸收效率。

[0092] 根据本公开的吸收塔的一个实施方案,液体分配器和整装填料布置在板填料的最下面的水平板和含有氮氧化物的过程气体的入口之间,并且液体是硝酸的水溶液。

[0093] 因为氮氧化物气体的浓度在塔底部处最高,所以特别重要的是具有在此塔底部的高效吸收,以避免氮氧化物排放离开塔。

[0094] 根据本公开的吸收塔的一个实施方案,吸收塔还包括用于测量在板填料的一个或多个水平板上的硝酸水溶液的温度装置,并且优选地还包括用于测量在板填料的两个相邻水平板之间的自由空间中的氮氧化物气体的浓度的装置。温度装置特别有用于计算由氮氧化物气体到吸收液中的吸收产生的预期热量,并且确保换热系统中的冷却介质的温度适合于回收此吸收热。此外,如关于氮氧化物气体的温度的测量所描述的,氮氧化物气体的浓度测量应使得本领域技术人员能够计算由氮氧化物在吸收液中的吸收产生的预期热量,并且确保用于回收由氮氧化物气体吸收产生的热量的换热系统的运行条件最佳。另一个益处

是可以调节所述技术的吸收和消除参数,从而不超过允许的排放水平。

[0095] 根据本公开的吸收塔的一个实施方案,冷却装置是包含冷却介质的一个或多个冷却盘管,其叠置在板填料的水平板上。此设计和布局确保吸收介质和冷却介质之间的最佳传热。优选地,冷却装置是一个或多个冷却盘管,并且该冷却盘管选自裸管、交错管、翅片管或它们的任意组合。已经发现这样的系统最佳地实现了对由氮氧化物气体吸收产生的热量的最大回收。优选地,冷却盘管中的冷却介质的初始温度为5至45°C。在这样的温度范围内,实现了对由氮氧化物气体吸收产生的热量的最大回收。

[0096] 根据本公开的吸收塔的一个实施方案,整装填料的表面积为至少 $250\text{m}^2/\text{m}^3$,优选 450 至 $750\text{m}^2/\text{m}^3$ 。在所述条件下实现了对氮氧化物气体的最大吸收。

[0097] 根据本公开的吸收塔的一个实施方案,液体分配器的滴点密度(drip-point density)为至少30个滴点/ m^2 ,优选60至200个滴点/ m^2 。在所述条件下实现了对氮氧化物气体的最大吸收。

[0098] 根据本公开的吸收塔的一个实施方案,整装填料由耐酸不锈钢、钛或其他酸相容材料制成。以此方式,通过增加填料寿命使整装填料的维护和更换最小化。

[0099] 根据本公开的第二方面,公开了一种用于通过在根据本公开的立式吸收塔中将来自包含氮氧化物的过程气体的氮氧化物吸收到水溶液中来生产硝酸水溶液的吸收方法,所述吸收方法包括以下步骤:

[0100] -在所述立式吸收塔顶部通过液体分配器引入所述水溶液;

[0101] 其中所述水溶液优选为基本上不含氮氧化物的过程水;

[0102] -使所述水溶液通过所述整装填料和所述板填料向下行进到所述立式吸收塔中;以及

[0103] -通过所述整装填料和所述板填料使所述水溶液与在所述水溶液的逆流方向上移动的来自氮氧化过程的包含氮氧化物的过程气体接触。

[0104] 吸收方法包括使用同样适用于常规塔的常规步骤来使用本公开的立式吸收塔。然而,根据本公开的方法提供氮氧化物气体在用作吸收液的水溶液中的更好吸收,因此是更高效的。作为水溶液,可以使用水比如过程水以及在水中的硝酸或硝酸铵。优选地,使用过程水作为水溶液。以此方式,会使氮氧化物气体的吸收最大化,因为氮氧化物中不含水,在氮氧化物在气相中和在水中的平衡浓度之前,将有吸收气体的最大容量。

[0105] 参照图3。按照根据本公开的吸收方法的一个实施方案,所述方法还包括将所产生的硝酸中的一部分返回到通过液体分配器引入水溶液的立式吸收塔顶部的步骤,并且水溶液由水和所产生的硝酸组成。以此方式,水溶液的重量、由此的氮氧化物重量相对于水溶液重量的比率以及所产生的硝酸的浓度都可以有效地控制。特别地,如图3所示,将所产生的硝酸中的一部分通过泵7并且在通过冷却器8冷却之后返回到入口5。

[0106] 根据本公开的吸收方法的一个实施方案,所述方法还包括向立式吸收塔的下部提供氧的步骤。通过提供额外的氧,将更多 NO 转化为氮氧化物。此效果由Kankani等人, *Chemical Engineering Journal*, 278 (2015) 430-446了解。有益地,本公开的吸收塔被设计为处理增加量的氮氧化物,由此再次提高吸收效率。

[0107] 根据本公开的吸收方法的一个实施方案,在对水溶液的逆流方向上移动的来自氮氧化过程的包含氮氧化物的过程气体的过程气体/水溶液比率在 2.5kg 气体/ kg 水溶液至

25kg气体/kg水溶液的范围。

[0108] 根据本公开的吸收方法的一个实施方案,立式吸收塔上的压降在20毫巴至500毫巴的范围内,优选在20毫巴至85毫巴的范围内。除了液体温度以外的影响吸收过程收率的另一个重要参数是吸收塔中的压力,其在双加压吸收塔中应优选为9-11巴(900-1100kPa)。具有相同高度的整装填料上的压降低于具有液体层的筛板上的压降。因此,整装填料的使用将在整个吸收塔中保持较高的压力。在塔顶部处的较高压力改善了氮氧化物的双压吸收塔并且减少了其排放。所产生的硝酸的浓度随着吸收塔中的压力增加而升高。由于生产原因以及运行成本,吸收塔上的压降应尽可能地低。

[0109] 根据本公开的第三方面,公开了一种用于生产硝酸的方法。所述方法包括以下步骤:

[0110] -将氨氧化以产生一氧化氮;

[0111] -将一氧化氮氧化为氮氧化物,主要是 NO_2 和 N_2O_4 ;

[0112] -在根据本公开的吸收塔所述的立式吸收塔中将所述氮氧化物吸收到水中以产生硝酸水溶液;

[0113] -使用漂白塔从所述硝酸水溶液中移出溶解的氮氧化物;

[0114] -将移出的氮氧化物返回到根据本公开的吸收塔所述的吸收塔用于随后将所述移出的氮氧化物转化为硝酸。

[0115] 根据本公开的第四方面,公开了一种在本公开的吸收方法中或在本公开的用于生产硝酸的方法中使来自立式吸收塔的尾气中的氮氧化物气体的量最小化的方法。所述方法包括以下步骤:

[0116] -将最上面2至5个水平板的温度保持在5至35°C的范围内,和/或

[0117] -将在最上面2至5个水平板之间的自由空间中的过程气体中的氮氧化物浓度保持低于5000ppmv,优选为100至5000ppmv,更优选为100至2000ppmv,甚至更优选为150至250ppmv。

[0118] 根据本公开的第五方面,公开了根据本公开的立式吸收塔在用于生产硝酸的方法中用于将来自包含氮氧化物的过程气体的所述氮氧化物吸收到水溶液中来生产硝酸水溶液的用途。

[0119] 根据本公开的第六方面,公开了与液体分配器组合的整装填料在用于生产硝酸的方法中在根据本公开的立式吸收塔中用于将来自包含氮氧化物的过程气体的所述氮氧化物吸收到水溶液中来生产硝酸水溶液的用途,所述液体分配器包括具有锯齿状堰的进料箱,用于将液体通过所述锯齿状堰的朝上指向的锯齿分配到所述液体分配器的多孔板塔盘中,并且直接位于所述整装填料上方用于将液体分配到所述整装填料。

[0120] 实施例

[0121] 实施例1

[0122] 已经通过计算机模拟对多个本发明人的使用水作为吸收液的吸收塔研究了整装填料和液体分配器的组合,并且与具有筛板或金属环非整装填料的塔的原始设计相比,其显示出离开吸收塔的尾气中的氮氧化物气体的浓度的显著改善和增加的酸产量。结果在以下表1中示出。配备有锯齿状液体分配器的整装填料由Sulzer(温特图尔,瑞士)得到。

[0123] 表1

[0124]		单位	A
	整装填料		
	塔直径	m	5.2
	填料高度	m	12.6
	吸收压力	巴	1.94
	尾气中的氮氧化物	ppm	3200
	尾气中的氮氧化物的减少	%	38%
	增加的酸产量	%	2.7

[0125] 作为改善的参照,以下给出原始吸收塔的一些数据:

[0126] 表2

[0127]		单位	A'
	非整装填料,陶瓷拉西环		
	塔直径	m	5.2
	填料高度	m	17.7
	吸收压力	巴	1.94
	尾气中的氮氧化物	ppm	5200

[0128] 结果清楚地显示出在尾气中的氮氧化物的减少和增加的酸产量方面的改善。

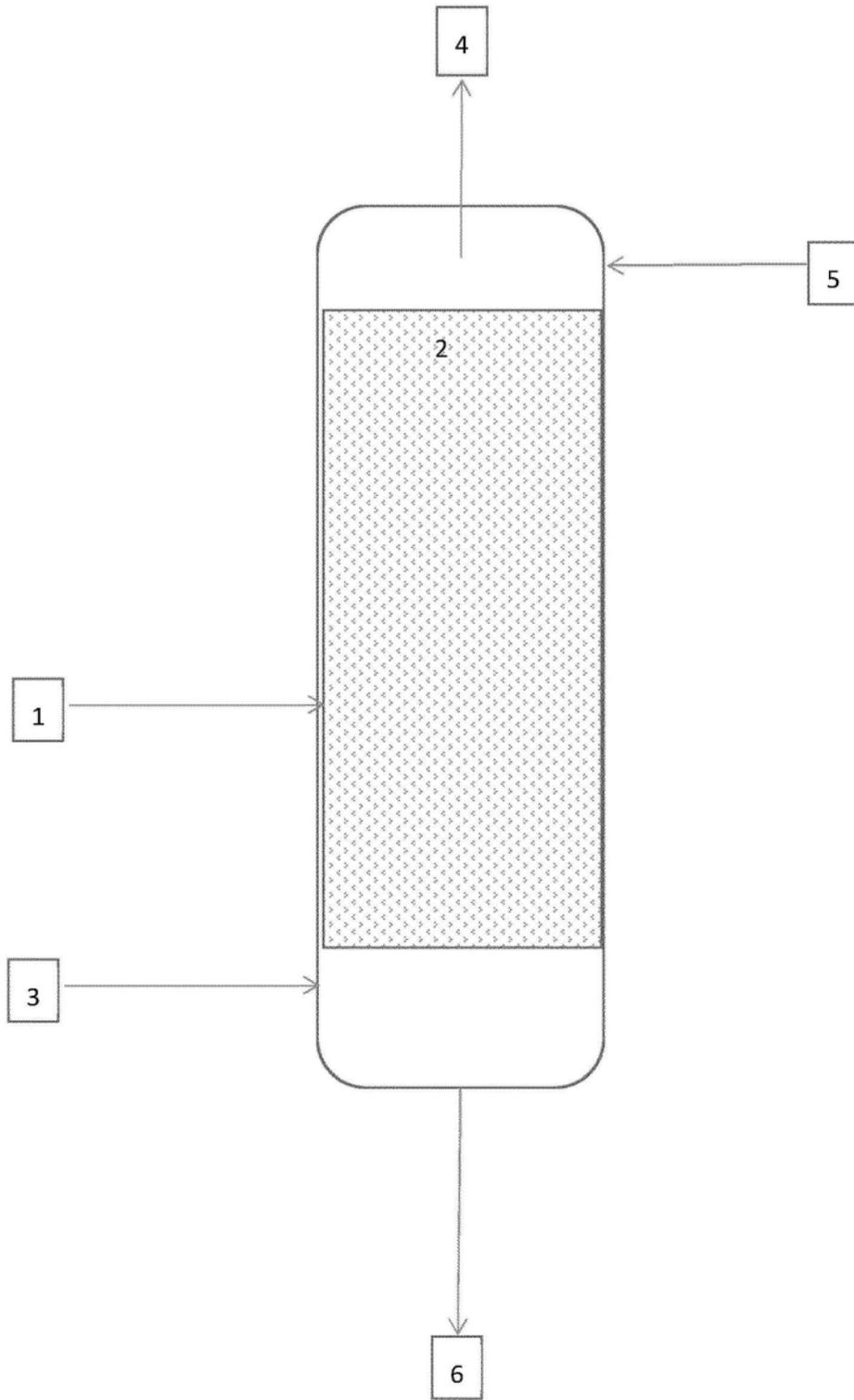


图1



图2

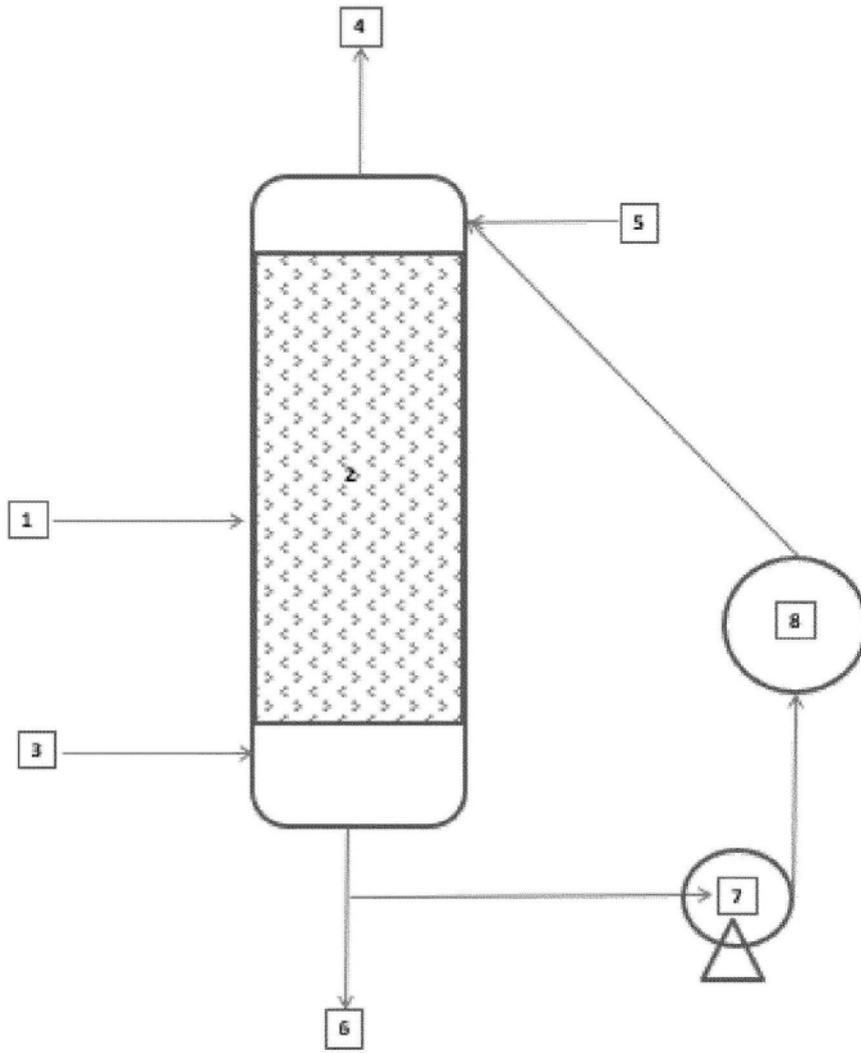


图3

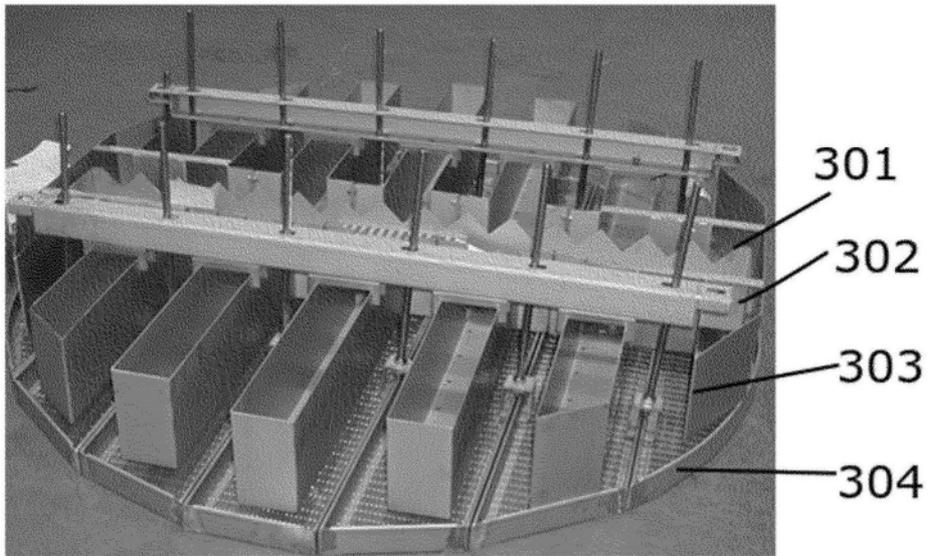


图4

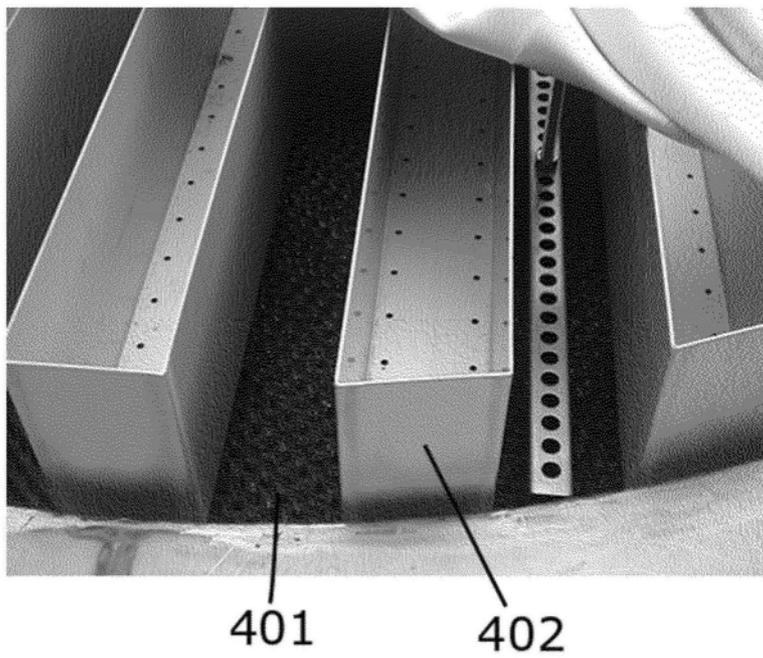


图5