



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105829242 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(21)申请号 201480056907.8

(22)申请日 2014.08.06

(30)优先权数据

13180626.7 2013.08.16 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/066880 2014.08.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/022247 DE 2015.02.19

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 G·奥尔贝特 H·弗里德里希

A·韦尔弗特 R·库恩 T·伦克

W·格美内尔

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 殷玲 吴鹏

(51)Int.Cl.

C01B 21/28(2006.01)

B01J 8/00(2006.01)

B01J 8/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图16页

(54)发明名称

具有壁隔离的筐状装置

(57)摘要

本发明涉及一种容纳在反应器(R)中的装置(D),该装置具有能够被气体和/或液体透过的底部(B),在该装置的周边区域中布置有侧面边界部(W),该侧面边界部完全包围底部(B)并且形成了体积(V),该体积至少部分或者全部被催化的和/或非催化的成型体填充,其中,必要时在上游方向在与底部(B)相对的侧面上存在至少一个贵金属和/或非贵金属织物,其特征在于,至少在装置(D)的侧面边界部(W)的内侧的部分表面上存在隔热层(S),其中,从包括陶瓷材料、微孔材料和硅酸盐纤维的组中选择用于隔热层(S)的材料。

1. 一种容纳在反应器R中的装置D, 该装置具有能够被气体和/或液体透过的底部B, 在该底部的边缘区域中布置有侧面边界部W, 该侧面边界部完全包围底部B并且形成了体积V, 该体积至少部分或者全部地被催化成型体和/或非催化成型体填充, 其中, 必要时在上游与底部B相对的侧面上存在至少一个贵金属和/或非贵金属织物, 其特征在于, 至少在装置D的侧面边界部W的内侧的部分表面上存在隔热层S, 其中, 从包括陶瓷材料、微孔材料和硅酸盐纤维的组中选择用于隔热层S的材料。

2. 根据权利要求1所述的装置D, 其中所述隔热层S覆盖侧面边界部W的内侧表面的30%至几乎100%。

3. 根据权利要求1至2之一所述的装置D, 其中所述隔热层S至少覆盖所述侧面边界部W的内侧表面的位于下部的30%。

4. 根据权利要求1至3之一所述的装置D, 其中所述底部B的横截面近似圆形。

5. 根据权利要求1至4之一所述的装置D, 其中在上游与底部B相对的侧面上设有至少一个贵金属和/或非贵金属织物。

6. 根据权利要求1至5之一所述的装置D, 其中所述体积V最多被催化成型体和/或非催化成型体填充至最下方的贵金属和/或非贵金属织物处。

7. 一种反应器R, 具有如权利要求1至6之一所限定的装置D。

8. 根据权利要求7所述的反应器R, 该反应器R的横截面近似圆形。

9. 根据权利要求7或8所述的反应器R, 其中在装置D的区域中位于反应器R的内壁上的冷却装置完全或者部分地被隔热层S代替。

10. 一种根据权利要求1至6之一所限定的装置D的应用, 该装置D用于利用含氧气体对氨催化氧化来制造氮氧化物的方法中, 必要时使氮氧化物与水反应以生成硝酸。

11. 一种根据权利要求7至9之一所限定的反应器R的应用, 该反应器R用于利用含氧气体对氨催化氧化来制造氮氧化物的方法中, 必要时使氮氧化物与水反应以生成硝酸。

12. 一种用于制造氮氧化物的方法, 其中, 利用含氧气体将氨催化氧化并且使这样生成的反应产物流过具有催化成型体和/或非催化成型体的床层, 其特征在于, 所述床层位于根据权利要求1至6之一所限定的装置D中。

13. 一种用于制造硝酸的方法, 其中, 利用含氧气体将氨催化氧化并使这样生成的反应产物流过具有催化成型体和/或非催化成型体的床层, 并且之后与水反应以生成硝酸, 其特征在于, 所述床层位于根据权利要求1至6之一所限定的装置D中。

14. 根据权利要求12所述的方法, 其特征在于, 在根据权利要求7至9之一所限定的反应器R中执行氧化。

15. 根据权利要求13所述的方法, 其特征在于, 在根据权利要求7至9之一所限定的反应器R中执行氧化。

具有壁隔离的筐状装置

技术领域

[0001] 本发明涉及在权利要求中所分别限定的一种容纳在反应器R中、优选在高温反应器中的装置D、一种包含该反应器R的装置D、一种该装置D的使用方案、一种包含该装置D的反应器R的使用方案以及一种使用装置D来生产氮氧化物或硝酸的方法。

背景技术

[0002] 容纳在反应器中的例如筐状构型的装置通常由于构造或强度原因而由像金属或金属合金等能导热的材料、例如钢组成,该装置在反应器例如被加热到工作温度时或者在本身由于反应热而升热时膨胀,并在反应器冷却时收缩。

[0003] 当这类装置内装圆柱形或星形的催化剂颗粒的易移动的、颗粒状的、例如倾灌的内容物时,由于装置和所述内容物之间的热膨胀区别,在装置的边缘区域中通常会(常常不规则地并且呈漏斗状地)形成凹处,颗粒通常从装置的周边区域/边缘区域滴落或沉降到该凹处中。

[0004] 这并不是所希望的,因为内容物的不均质通常会导致其例如在催化行为方面的特性变差。这是因为,例如在周边区域中的凹处中气体的流动速度比在不具有凹处的区域中大,因而气体在周边区域的逗留时间通常减少,该处可供反应气体使用的催化面积也更小,这原则上会造成在周边区域中并进而整体的催化转化更低。

[0005] 上述缺点通常出现在例如用于通过在现今的催化器、例如在含有贵重金属的催化纱网中对氨进行氧化来制造氮氧化物和/或硝酸的方法中。其中通常将氨的氧化产物输送通过颗粒状的氧化亚氮分解催化剂的填料,该填料通常位于上述筐状的装置中。因而在该方法中,上述漏斗形的凹处在氧化亚氮分解催化剂的该填料中会造成氧化亚氮在催化剂床周边区域中分解减少,这又通常会不期望地造成生产设备的氧化亚氮排放增加。

[0006] WO 2004/005187 A1(雅拉国际)描述了一种所谓的催化剂筐,具有金属壁和穿孔的底架,该催化剂筐位于氨-氧化燃烧器中。金属壁具有特定的几何形状,以抑制催化剂填料的不均质。WO 2004/005187 A1未公开隔热层。

[0007] WO 03/01 1448 A1(庄信万丰有限公司)描述了一种在被壁包围的穿孔底部上的可流体渗透的固定床/填料床。所述必具有特定的几何形状,以抑制催化剂填料的不均质。WO 03/01 1448 A1未公开隔热层。

发明内容

[0008] 本发明的目的是,提供一种装置,该装置尤其在周边区域中膨胀不明显并因而保持其所容纳的颗粒填料的均质,其中实际在装置的整个横截面上的起始的填料高度尽可能保持不变并且避免或阻止在装置周边区域中的凹处。

[0009] 据此提出了在权利要求中相应限定的容纳在反应器R中、尤其是在高温反应器中的装置D、含有反应器R的装置D、装置D的使用方案、包含该装置D的反应器R的使用方案以及使用装置D来生产氮氧化物或硝酸的方法。

[0010] 在本发明的优选实施方式中,装置D和反应器R分别如下面所述地被用于生产氮氧化物和/或硝酸的方法中。这些实施方式在下面也被称作“NO_x/HNO₃-实施方式”,除非明确另作陈述,则下述内容明确尤其适用于NO_x/HNO₃-实施方式。

[0011] 通常通过利用含氧气体(通常为空气)对氨进行催化氧化来生产氮氧化物和/或硝酸的方法是已知的,并且例如在魏因海姆的威利-VCH出版社有限及两合公司的Ullmann工业化学百科全书的2003年的第六册全面修订版中在第1至49页、第23栏以“硝酸、亚硝酸和氮氧化物”得到描述。

[0012] 通常在用于制造氮氧化物和/或硝酸的方法中,将氨和含氧的气体、例如空气或纯氧的混合物在通常较高的例如800至900℃范围内的温度下在例如贵金属(如铂或铂-铑合金)织物上催化转化,所生成的、通常包含主要成分为一氧化氮、副成分为氧化亚氮(“笑气”)的反应产物通常流过在流动方向上通常在催化纱网下方顺流地布置的床层,该床层具有相对于反应器中的反应条件耐受的催化的和/或非催化的、通常陶瓷的成型体/模制体。

[0013] 该床层通常在分解氧化亚氮方面具有催化活性,通常被容纳在筐状的装置中并且通常将氧化亚氮分解为氮(N₂)元素和氧(O₂)元素。反应混合物在离开了通常筐状的装置后通常在热交换器处被冷却,由此与氧继续反应形成二氧化氮。所述反应混合物通常经由不同的热交换器而被进一步冷却(由此已经能够冷凝出部分硝酸)并最终在吸收装置中与水转化形成硝酸。之前在冷却器/冷凝装置中有可能被冷凝出的稀释的硝酸通常也被输入到吸收装置中。

[0014] 下面详述本发明。

[0015] 装置D的材料通常是由金属、例如因科镍合金(Inconel)600(材料号2.4816)、合金602 CA、海恩斯(Haynes)合金制成的高温材料,或者由材料号为1.4828和1.4835的奥氏体钢制成的材料。

[0016] 装置D的合适的材料是因科镍合金600或材料号为1.4835的钢或合金602CA或海恩斯合金。

[0017] 装置D的优选材料是因科镍合金600、材料号为1.4835的钢或合金602CA。

[0018] 装置D的底部B通常是被穿孔的,其中该穿孔的方式和形状并不严格,并由其可供气体和/或液体、优选供气体渗透。底部B通常被穿孔成使得其通常所携带的颗粒不会由于穿孔而下落。

[0019] 在一种实施方式中,底部B具有支承件,例如由框架和蜂窝结构组成的格栅,其上通常放置着一个金属底网或多个、例如两个至三个通常具有不同网孔尺寸和/或不同网格金属丝/网线厚度的金属底网。支承件例如由框架和蜂窝结构组成的格栅可以由单件组成,但也可以由多个部分、优选2至8个部分、特别优选4至6个部分组成,其中这些部分的几何形状可以是多样的,例如可以是四分之一圆部分、六分之一圆部分、八分之一圆部分,所谓的“蛋糕块几何形状”,但例如也可以是图3中所示的部分划分。

[0020] 所述的一个或多个底网可以由一个单件组成,和/或由多个子件构成,并且/或者叠置地、优选覆盖地、优选设置在支承件上,例如由框架和蜂窝结构组成的格栅上,其中线厚度更厚、网孔更大的网通常放在最下面。通常在底部B的周边区域中在侧面将所述的底网或所述的多个底网上拉,使其例如部分或者优选完全遮盖侧面界限/边界部W和/或隔热层S。

[0021] 上面所述底网的孔可以具有任意的横截面几何形状,例如矩形/方形、六角形、圆形。

[0022] 底部B通常由材料1.4835、合金602CA和因科镍合金600制成,优选由因科镍合金600或合金602CA制成。

[0023] 底部B的横截面几何形状本身原则上取决于通常容纳它的反应器R的横截面几何形状。底部B的横截面几何形状优选与容纳底部B的反应器R的那个横截面几何形状相同。

[0024] 对于底部B的和/或容纳底部B的反应器R的横截面几何形状,可以考虑有角形、优选四角形或六角形、特别优选直角形或者等边六角形的横截面。

[0025] 此外,作为底部B的和/或容纳底部B的反应器R的横截面几何形状,可以考虑近似圆形的或椭圆形的横截面,优选为底部B和/或容纳底部B的反应器R考虑近似圆形的或圆形的横截面形状。底部B的横截面和/或容纳底部B的反应器的横截面特别优选是近似圆形的或圆形的。

[0026] 底部B可以例如直接或通过间隔系统设置于在底部B的下游布置在反应器R中的冷却器或换热器上。底部B还可以在反应器R中被布置在单独的支承系统上,例如由中部的支柱和侧面的连接板构成的支承系统上,侧面的连接板通常沿圆周方向被布置在反应器内壁上。

[0027] 装置D的侧面边界部W的材料通常与底部B的材料相同。

[0028] 侧面边界部W布置在底部B的周边区域中,从而完全包围底部B,并且形成了具有体积V的空间,该体积部分或全部地被催化或非催化的成型体填充。该催化和/或非催化的成型体可以是:通常具有3至30mm范围内的长度、2至10mm范围内的直径、例如具有圆柱形或星形的横截面的固体颗粒,和/或例如六角蜂窝形状的更大的成型体/模制体。其他催化的和/或非催化的成型体可以如下:高流环、环、球、股线、空心股线或其他固体颗粒和/或成型体。

[0029] 侧面边界部W通常以相对于底部B成 45° 至 135° 、优选几近直角地布置。侧面边界部W通常是直的,因而在竖直方向上几乎不弯曲。

[0030] 图1、2、4、5、6、7、8和9中示例性地示出了侧面边界部W连同隔热层S的形状,其中附图标号指代内容如所述。

[0031] 侧面边界部W的高度与底部B的内直径的比值通常在0.04至0.2的范围内。

[0032] 侧面边界部W的高度通常在100至1000mm,优选150至600mm的范围内。

[0033] 底部B的内直径通常在2500至6000mm范围内。

[0034] 侧面边界部W可以、但不必须由一个单件制成,而是可以还可以由多个零件或部分组成。

[0035] 隔热层S至少存在于侧面边界部W的内侧的部分表面上,优选存在于与底部B直接逆流连接的区域中。隔热层S可以覆盖侧面边界部W的内侧的表面的例如30%至约100%,优选几乎完全覆盖。

[0036] 隔热层S优选覆盖侧面边界部W的内侧的表面的下部——即最靠近底部B的部分的30%,优选30%至90%。

[0037] 隔热层S在侧面边界部W的内侧上原则上完全将其包围,例如如图2中所述,图中附图标记具有所述含义。

[0038] 隔热层S通常几乎直接、也就是几乎无间距地在装置D的中心点方向上与侧面边界

部W的内侧连接。隔热层S可以在朝向装置D的中心点的侧面上、例如在与颗粒或成型体的填料的接触侧上具有几乎任意的横截面几何形状,例如从笔直的(矩形的)至倾斜的、例如梯形形状地向内拱起(凹形)和向外、即向着装置D的中心点的侧面拱起(凸形),分阶式的具有一个或多个梯级。这例如在图1、2、4、5、6、7、8和9中所示,其中的附图标记具有在此所述的含义。

[0039] 隔热层可以由一个单件构成或者由多个单个部件组装成所需的横截面几何形状,如下面还将描述那样。

[0040] 以底部B的直径为参照,隔热层S的厚度通常在1%至5%范围内,例如为1.7%。例如,隔热层S在底部B的直径为2500mm至6000mm时厚度为100mm。

[0041] 隔热层S的材料从由陶瓷材料例如耐火泥、微孔材料和碳酸盐纤维组成的组中选出,其中所述材料原则上在约700至1100℃的温度范围内不会分解并且具有例如在0.04至0.09W/m/K范围内的导热率。

[0042] 微孔材料是微孔的硅酸盐物质,含有高度分散的硅酸和乳浊剂/遮光剂,其在约700至1100℃的温度范围内不会分解并且在700至1100℃的温度范围内具有在0.04至0.09W/mK范围内的导热率,优选的是例如Porextherm公司的**WDS®High**和**WDS®Ultra**产品(参见肯普滕(Kempton)87437,Heisinger路8/10的Porextherm绝缘材料有限责任公司的三页数据页版本1.4/15-0210/HH**WDS®High**和三页数据页版本1.03/15-0210/**HHWDS®Ultra**,www.porextherm.com)。

[0043] 隔热层S可以由例如10至50mm厚的板组成,所述板由上述材料、例如微孔的硅酸物质制成,其中所述板匹配于隔热层W的所需的形状或横截面几何形状。

[0044] 在一种优选的实施方式中,用于隔热层S的上述材料被包围在盒中(下面也被称作“隔离盒”),所述材料优选为微孔的硅酸物质(优选预经过850℃的热处理)和/或硅酸纤维,其形式为隔垫,如下面所述那样,它们通常能够被组装成隔热层S。

[0045] 下面示例性地描述具有被围绕的隔离材料的隔离盒。所述隔离盒通常由金属壳体组成,该金属壳体例如由耐高温的钢制成,该金属壳体被一种或多种隔离材料填充,例如上述的微孔材料,优选微孔的硅酸物质和/或硅酸纤维,后者优选为隔垫的形式。所述被包围在隔离盒中的微孔材料被硅酸纤维隔垫或由蛭石和硅酸纤维制成的膨胀隔垫与金属壁间隔开。

[0046] 隔离盒的金属壳体可以由一种或多种金属制成,例如在面向高温的隔离盒侧上的高温材料,像因科镍合金600、合金602CA,和在面向通常较低温度的隔离盒侧上的材料1.4541。

[0047] 隔离盒优选具有方形的构型,优选略有弯曲和槽口或者其他能够形成槽榫结合构造的重叠结构,并且在图2中示例性示出,其中的附图标记具有在此所述的含义。位于盒的端侧上的、通常构成了相互接合的盒的槽口和重叠区域的壁,以薄金属制成,以便例如减小有效的整体热传导。

[0048] 隔离盒的槽口和重叠区域的壁厚度通常在0.2至0.5mm范围内,并且通常小于隔热盒的其他部分的通常在0.8至1.5mm范围内的壁厚度。优选的是隔离盒的槽口和重叠区域被压印在波浪状的模型上。

[0049] 例如,为建立隔热层S,上述隔离盒绕圆周/周边被划分式地布置在侧面边界部W的

内侧上,如图13示例性所示,其中附图标记具有在此所述含义。

[0050] 隔离盒优选在周向(切线方向)上构造有滑座或其它重叠工艺,例如槽榫,并且例如只在圆周方向上是自由运动的,例如在图12中所示那样,其中附图标记具有在此所述含义。

[0051] 隔离层S的例子在图12和13中有所描述,其中的附图标记具有在此所述的含义,所述隔离层尤其是 NO_x/HNO_3 的实施方式,其由在此所述的隔离盒构成以及这些隔离盒的相互接合成组,构成了所述隔离层S。

[0052] 隔离盒通常在通常为0至30℃的安装温度下这样相互接合,使得在反应器R中在隔离盒承受较高温度的地方,接合宽度大于在反应器R中承受较低温度的地方,这通常使得在反应器中承受较高工作温度的情况下,隔离盒通过膨胀几乎不带张力或不形成扭曲地尽可能相互紧邻相接合。

[0053] 在一种实施方式中,侧面边界部W的一部分(带有或优选不带有隔热层S),在此被称作W1与底部B固定相连,完全包围底部B并且相对较低,例如W1的高度在50至150mm范围内。侧面边界部W的第二部分,在此称作W2可以例如作为Z形构造的“裙围”在反应器内壁上完全将其包围地布置,并且优选固定其上,其中裙围W2的底部作为例如向下取向的倒U或V型材件。侧面边界部W1伸入所述倒U或V型材件的开口中。侧面边界部W1与底部B的固定连接例如通过焊接实现。隔热层S通常在可选地存在的催化纱网下方被优选两件式地并且优选以滑座构型构造,其中,隔热层S的所述两个部分中的上部分通常与上部的侧面边界部W2优选固定连接,隔热层S的下部分与上部的侧面边界部W2不固定连接,从而该下部分能够在竖直方向上向上和向下运动。隔热层S也可以安装在可选地存在的催化纱网上方,优选覆盖侧面边界部W的全部剩余部分。在该实施方式的一种变型中,W1可以与底部B不是固定地、而是可逆地连接,使其能够通过稍许操作而从底部松开,并能够在此与底部连接,例如通过焊接、插接、螺纹连接。图9中示例性示出了上述实施方式,其中附图标记具有在此所述含义。

[0054] 在另一种实施方式中,侧面边界部W完全包围底部B并且与其不是固定连接,而是例如作为“裙围”完全包围底部地布置在反应器内壁上,并优选被固定,其中在所述裙围的下端部和底部B之间是环绕的间隙,高度通常等于底部B由于温度升高而向上的纵向延伸。隔热层S通常在可能存在的催化纱网下方优选两件式地、并且优选以滑座构型地构造,其中隔热层S的该两部分中的上部分通常与侧面边界部W优选固定地连接,隔热层S的下部分与该侧面边界部W不固定连接,而是使隔热层的该下部分仍能够在竖直方向上上下运动。隔热层S也可以安装在可选地存在的催化纱网上方,优选覆盖整个余下的侧面边界部W。图8中示例性示出了在此所述实施方式,其中附图标记具有在此所述含义。

[0055] 至少在容纳装置D的反应器R的内壁的区域中,在反应器R的内壁和装置D的侧面边界部W之间布置有冷却装置——例如被吸收热量的介质(例如水或盐溶液)流过的管道,其方式例如是管道以管卷的形式布置在反应器内壁和侧面边界部W的外侧之间,例如如图1、2、4、5、6、7、8和9所示那样,其中附图标记具有在此所述含义。这类冷却装置通常具有的任务是至少在装置D的区域和/或反应器法兰的区域中通过主动冷却来针对强热保护反应器。

[0056] 在一种实施方式中,在反应器R的内壁上的冷却装置可以完全或部分地在装置D区域中被隔热层S取代,如在此所述,如在图10和11中所示那样,其中附图标记具有在此所述含义。

[0057] 在此情况下,容纳装置D的反应器R的内壁的区域本身构成了侧面边界部W,在其内侧上至少局部地、优选完全地且几乎无间隙地分布着所述隔热层S,如上所述,其优选由上述隔离盒组成,并且例如可高达200至1200mm范围内的高度(从底部B向上游测量)。图10和11中示例性示出了该实施方式,其中附图标记具有在此所述含义。

[0058] 在上游,在与底部B相对的侧上存在至少一个例如由铂、钯、铑和/或例如含有上述贵金属成分的贵金属合金制成的贵金属构造物/织物,和/或至少一个非贵金属织物例如梅格派尔罩网/隔网(坎瑟尔罩网),其通常用于贵金属纱网的机械稳定,如在关于NO_x/HNO₃实施方式的图1、4、5、6、7、8、9、10、11、14、15和16中所示,其中附图标记具有在此所述含义。上述贵金属和/或非贵金属织物在此被称作“催化纱网”。

[0059] 在此情况下,体积V优选被催化的和/或非催化的成型体填充,最多(被填充)直至最下方的贵金属和/或非贵金属织物,优选使得成型体碰到最下方的网上并且因而对于贵金属和/或非贵金属织物例如起到几乎完全支承的作用。

[0060] 催化的和/或非催化的成型体的形状和大小是可变的。例如,较小的常规或非常规成型的颗粒通常具有在3至30mm范围内的长度、在2至10mm范围内的直径,例如具有圆柱形或星形横截面,并且/或者较大的成型体例如具有四角形或六角形的蜂窝形状,例如具有3至20cm的直径和5至100cm的高度,或者适合使用由较小颗粒的下层和较大成型体的上层构成的组合。

[0061] 后面的变型方案是优选的,条件是催化的和/或非催化的成型体的填料不延伸至贵金属和/或非贵金属织物处。该变型方案提供了一种用于支承所述网的结构,网能够放置在该结构上。成型体的所述两层优选被罩网分开。因此,金属的中空圆柱形或六角形的蜂窝状成型体或者多孔的惰性的成型体或者成型体床层被罩网分开地布置在由较小的金属和/或非金属成型体构成的床层上。

[0062] 在另一种变型方案中,所述催化的和/或非催化的成型体,例如如下所述地,被布置在体积V中,优选最多达至最下部的贵金属和/或非贵金属构造物:

[0063] (A)催化成型体层,通常在上述的尺寸范围内的通常较小的规则或不规则形状的颗粒,

[0064] (B)非催化成型体层,通常在上述尺寸范围内的通常较小的规则或不规则形状的颗粒,

[0065] (C)多个催化和/或非催化成型体层,通常在上述尺寸范围内的通常较小的规则或不规则的颗粒如图14所示被交替或非规则地布置。这些层通常在此被装置、例如水平布置的穿孔的板或金属罩网、例如梅格派尔罩网水平分开。

[0066] (D)或者一层催化成型体、或者一层非催化成型体、或者一层催化和非催化成型体的组合,分别是较大的成型体、例如六角形蜂窝体,其几乎无间隙地并且极大范围地覆盖底部B的整个区域,如图15所示。

[0067] (E)例如在图16中所示的布置在构造(A)或(B)或(C)的床层上的构造(D)。

[0068] 对上述催化的和/或非催化的成型体在体积V中的布置示例性地在图14至16中示出。

[0069] 具有上述尺寸的其他成型体可以如下:高流环、环、球、股线、空心股线或其他固体颗粒和/或其他成型体。

[0070] 非催化成型体通常是陶瓷的、相对于反应器R中的反应条件耐受的、几乎不催化反应器R中的反应物的成型体。

[0071] 催化成型体通常是将反应器R中的一种或多种反应物催化的、例如将氧化亚氮分解成氮和氧的成型体。

[0072] 本申请的目的还包括一种反应器R,具有装置D,其中明确指出的是:对装置D的全部公开或其它发明内容在此都明确被并入到本发明的上述主题中。

[0073] 反应器R在此可以是优选在较大工业范畴内用于实施化学反应的容器。

[0074] 这类化学反应例如是含碳和/或含氮化合物的氧化,优选利用含氧或含卤素的气体。这类氧化例如是石油、原油、天然气、碳或类似物的通常的燃烧,例如为了产生热量和/或电能;利用含氧气体、优选空气或纯氧将氨催化氧化成氮氧化物;利用氨和氧使具有甲基的有机化合物或甲烷“氨氧化”以产生腈或氰化氢。

[0075] 这类化学反应的另一例子是将氮氧化物、优选氧化二氮(N_2O)优选催化转化为氮和氧。

[0076] 反应器R优选是:优选在大工业范畴内用于制造化学物品、例如尤其是通过利用含氧气体例如空气使氨催化氧化来制造氮氧化物如 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_4 、 NO 和/或硝酸和/或亚硝酸的容器;用于制造硫氧化物、例如 SO_2 、 SO_3 和/或硫酸、亚硫酸或其它酸或硫氧化物的容器。

[0077] 例如,反应器R是圆柱形容器,优选在大工业范畴内用于通过利用含氧气体、例如空气或纯氧催化氧化氨来制造氮氧化物,例如 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_4 、 NO 和/或硝酸和/或亚硝酸。适用于该示例的在此详细所述的装置D例如在图1至16中示出。该装置D的合适的填料在此已详细描述并示例性地在图14至16中示出。

[0078] 本发明还提出在例如通过在800至900℃温度范围内并且在贵金属、例如铂或铂-铑合金制成的罩网上利用含氧气体、例如空气或纯氧催化氧化氨制造氮氧化物并且必要时使氮氧化物与水反应以产生硝酸的方法中装置D的使用方案,其中要明确指出的是,对装置D或其他发明主题所做的全部公开都在此被并入到上述发明主题中。

[0079] 本发明的另一主题是在例如通过在800至900℃温度范围内并且在贵金属、例如铂或铂-铑合金制成的纱网上利用含氧气体、例如空气或纯氧催化氧化氨制造氮氧化物并且必要时使氮氧化物与水反应以生成硝酸的方法中反应器R的使用方案,其中要明确指出的是,对装置D和/或反应器R或其他发明主题所做的全部公开都在此被并入到上述发明主题中。

[0080] 发明还提出一种用于制造氮氧化物的方法,其中,利用含氧气体、优选空气或纯氧,在例如800至900℃的温度范围内,例如在由铂或铂铑合金等贵金属制成的纱网上将氨催化氧化并且使得所产生的、原则上含有一氧化氮作为主要成分、含有氧化亚氮作为辅助成分的反应产物流动通过床层,该床层具有催化的和/或非催化的成型体,该成型体通常在流动方向上顺流地布置在催化纱网下方,其中所述床层如所述那样布置在装置D或反应器R中,其中要明确指出的是,对装置D和/或反应器R或其他发明主题所做的全部公开都在此被并入到上述发明主题中。

[0081] 本发明的另一主题是用于制造硝酸的方法,其中在例如800至900℃的温度范围内在由贵金属、例如铂或铂铑合金制成的纱网上使氨与含氧气体、优选空气或纯氧催化反应,并且使所产生的、原则上含有一氧化氮作为主要成分、氧化亚氮作为辅助成分的反应产物

流过床层,该床层具有催化的和/或非催化的成型体,该成型体通常在流动方向上顺流地布置在催化纱网下方,其中所述床层如所述那样布置在装置D或反应器R中,其中要明确指出的是,对装置D和/或反应器R或其他发明主题所做的全部公开都在此被并入到上述发明主题中。

附图说明

[0082] 在附图中也示出实施例并且在下面说明中也进一步说明。

[0083] 附图标记列表

[0084] 1 反应器R的反应器壁

[0085] 2 侧面的冷却管

[0086] 3 热交换管

[0087] 4 侧面边界部W

[0088] 5 底部B

[0089] 6 催化纱网

[0090] 7 隔热层S(例如由隔离盒制成)

[0091] 8 体积V(优选具有填充物)

[0092] 9 支承件

[0093] 10 底部罩网

[0094] 11 固定装置,带有用于催化纱网的配重件

[0095] 12 遮盖板

[0096] 13 催化的成型体

[0097] 14 非催化的成型体

[0098] 15 分隔装置,用于体积V中的填充物

[0099] 16 较大的催化成型体(优选蜂窝体)

具体实施方式

[0100] 图1中以纵剖面示出了优选用于 NO_x/HNO_3 实施方式的圆柱形反应器R的一部分,其中容纳有装置D。附图示出:反应器壁1,其具有直至催化纱网6的高度的侧面的冷却管2;包括侧面边界部W 4的装置D,该侧面边界部从在侧面的冷却管2的前面布置成裙围且延伸至底部B 5;底部B 5,其优选放置在热交换管3上并且由作为支承件9的格栅以及一个底部罩网10或多个底部罩网10构成,所述底部罩网例如被拉高,使其还局部或全部覆盖隔热层S 7;隔热层S 7,其优选由隔离盒组成,具有几乎矩形横截面;体积V 8。在装置D上方跨越着通过侧面固定在反应器壁(法兰)上的催化纱网6。侧面边界部W 4和隔热层S 7之间的空隙可以如所示地被隔离材料、例如由蛭石和硅酸盐纤维制成的膨胀隔垫填充。在体积V8中容纳有通常的催化的和/或非催化的例如具有柱形或星形横截面的固体颗粒,和/或较大的、催化的和/或非催化的例如六角形蜂窝状的成型体。气态介质通常从上方(催化纱网6)朝向并穿过底部B地流过装置D。

[0101] 图2示出了沿A-A方向穿过图1的反应器的横截面。

[0102] 图3示出了格栅形式的支承件9,该格栅由反应器R中的所示几何形状的几个子件

组成,其中所述四个子件能够通过固定点相互连接,所述固定点在此例如被示作是子件之间的纵线或横线。

[0103] 图4示出了图1的半图(纵断面),区别在于,隔热层S 7具有斜的横截面,在此是带有较长的(即两个平行的梯形侧中的较长的那个)靠近底部B的底侧的梯形。

[0104] 图5示出了图1的半图(纵断面),区别在于,隔热层S7具有几乎凹形的横截面,其中从底部B5沿凹形向上的曲线(在此标记为S2)至少相当于从底部B 5至催化纱网6的高度(在此标记为S1)。这通常使得,即使在装置D的边缘处存在凹陷,从上部(催化纱网6)朝向并穿过底部B地流过容纳在装置D中的填充物的气态的介质在装置D的边缘处也与在装置D的具有完整填充物的其他区域、例如中部的逗留时间相同。

[0105] 图6示出了与图1类似的布置的半图(纵断面),区别在于,侧面的冷却管2在反应器壁1上竖直地布置得超出催化纱网6的高度,在上游处布置得超出法兰,所述侧面边界部W 4优选在法兰的高度上固定在反应器壁1上,并且在侧面的冷却管2前面作为延伸至底部B 5的“裙围”布置成具有U形的弯曲部。由在圆周方向上分布的金属支承环构成的固定装置11被布置在侧面边界部W 4上,具有用于放置在支承环上的催化纱网6的配重件。与图1的另一区别在于,优选由隔离盒组成的隔热层S 7被构造成两件式,在被视作整体时,其具有几乎凹形的横截面。隔热层S 7的上部分在催化纱网下方被固定在侧面边界部W 4上。隔热层S 7的下部分优选仅被固定在底部B 5上,优选可逆地被固定,并且与侧面边界部W 4接触。其通过滑座配合到隔热层S 7的上部中,同时保留能够被遮盖板12关闭的伸缩缝。

[0106] 图7示出了图6的布置,区别在于,侧面边界部W 4由第一U形裙围和第二裙围构成,但该第一U形裙围不延伸至底部B 5,而是例如只至法兰的下部,该第二裙围延伸至几乎底部B 5,或在底部B 5上方短距离处结束,该第二裙围与金属支承环连接,该金属支承环沿圆周方向延伸并与第一裙围连接,该金属支承环又沿圆周方向与第一裙围连接并且与配重件构成了用于催化纱网6的固定装置11。

[0107] 图8示出了图6的布置,区别在于,隔热层S 7优选由隔离盒制成,具有矩形的、例如阶梯状的横截面并且还在催化纱网6上方布置在侧面边界部W 4上,优选包围该侧面边界部以及具有配重件11的固定装置。

[0108] 图9示出了图8的布置,区别在于,侧面边界部W4是两件式的,即为Z形造型,具有倒U形的一个端件,该端件并不延伸至底部B 5,而是被翻到作为壁连接到底部B 5的边缘上的侧面边界部W 4的第二部分上。

[0109] 图10示出了优选用于NO_x/HNO₃实施方式的穿过圆柱形的容纳装置D的反应器R的纵断面。附图示出:反应器壁1,具有侧面边界部W 4的装置D,该侧面边界部在此由反应器壁1构成,底部B 5,优选放置在热交换管3上并且由作为支承件9的格栅以及一个底部罩网10或多个底部罩网10构成,所述罩网例如被拉高,使其部分或全部覆盖隔热层S 7。催化纱网6通过侧面固定在反应器壁(法兰)上而跨越在装置D上。隔热层S 7优选由隔离盒组成并且在催化纱网6下方被构造为两件式且具有矩形的阶梯状的横截面。隔热层S 7的上部分在催化纱网6的下方固定在反应器壁1上。隔热层S 7的下部分优选可逆地仅固定在底部B 5上,并且与反应器壁1接触。其通过滑座适配在隔热层S 7的上部中,同时保留能够被遮盖板12关闭的伸缩缝。隔热层S 7优选由隔离盒组成,并且在催化纱网上方在直至例如250至2000mm范围内的高度上安装在反应器壁1上并且具有矩形横截面。体积8容纳通常催化的和/或非催

化的固体颗粒,其例如具有圆柱形或星形的横截面,和/或容纳较大的催化的和/或非催化的成型体,其例如具有六角蜂窝形状。气态介质通常从上方(催化纱网6)向着并且通过底部B 5地流过装置D。

[0110] 图11示出了图10的装置,区别在于,所述两件式的、位于催化纱网6下方并构造为具有滑座的、优选由隔离盒制成的隔热层S 7被安装在另一隔热层S 7上,该另一隔热层在催化纱网6下方直至热交换管3的高度被布置在反应器壁1上,具有矩形横截面并且优选由隔离盒构成。

[0111] 图12示出了隔离盒的示例,其例如由金属构成并且被微孔的、耐较高温度的材料填充,具有两个纵侧,一个朝向温度较高区域,另一个朝向温度较低区域,后者通常借助在隔离盒端面上的侧面边界部W 4、槽榫结合区域组装成环绕的隔热层S,如所示那样。

[0112] 图13示意示出隔热层S 7,其贴靠在侧面边界部W 4上并且由相互接合的隔离盒组成,如图12所示。

[0113] 图14至16示出了图1的布置,区别在于,在体积V 8中容纳着如下的不同的颗粒和/或具有不同构型的成型体:

[0114] 图14中在体积V 8中存在着由催化的成型体13构成的下侧和由非催化的成型体14构成的上层,其分别为颗粒形式并且分别如说明书所示。这些层在此通常通过分离装置15、如水平布置的穿孔的板或金属罩网、例如梅格派尔罩网水平分离。

[0115] 图15中在体积V 8中存在由催化的较大的成型体16构成的层,其如本说明书所述,具有例如直径约为6cm且高度约为25cm的六角蜂窝体,但至少高到使其至少局部支承催化纱网6并且几乎无间隙地覆盖底部B 5并且尽可能大面积覆盖地位于体积V 8中。

[0116] 图16中在体积V 8中存在由催化的成型体13构成的下层,和由催化的较大的成型体16构成的上层,它们分别如说明书所述那样,例如,较大成型体具有直径约为6cm、高度约为25cm的六角蜂窝,但至少高到使其在该结构中至少局部支承催化纱网6。这些层在此通常由分离装置15,如水平布置的穿孔的板或金属罩网,例如梅格派尔罩网水平分离。

[0117] 示例

[0118] 总论

[0119] 氨-空气混合气(12.5Vol-%NH₃,87.5Vol-%空气)被输入到氨燃烧炉(反应器R)中,其中容纳由筐形的装置D。筐形的装置D具有3.52m的内直径。反应器R以每平方米催化纱网面积3650Nm³/h的氨-空气混合气通量工作。氨-空气混合气进入反应器R的进入温度为28.4℃,在到达铂催化罩网前在反应器R中的压力为1080mbar(绝对压力)。在铂催化罩网上,氨在约880℃的温度下燃烧成反应产物,该反应产物然后被引导经过含有催化活性填充物的装置D,并且主要成分为一氧化氮,辅助成分为一氧化二氮/氧化亚氮N₂O(“笑气”)。反应产物的笑气浓度在紧邻铂催化罩网的下游、即在到达篮状装置D的催化活性的填充物之前为约1000ppm。铂罩网后连接着篮状装置D,含有150mm高的由挤出的固体催化剂颗粒(Voll-katalysatorstränglingen)构成的层,其中该挤出颗粒具有星形的横截面,约6mm的直径和5至30mm的长度,并且由CuO、ZnO和Al₂O₃的混合物组成。

[0120] 篮状装置D的非罩网部分由因科镍合金600制成,侧面边界部W约250mm高。

[0121] 在紧邻铂-催化罩网(取料处1)的下游和在反应器R的中部在下游紧邻装置D(取料处2)的底部B的下方以及在反应器周边在下游紧邻装置D(取料处3)的底部B的外周边区域

的下方可以获取反应产物样品并且利用GC/MS方法检验笑气浓度。

[0122] 对于根据本发明的实验,篮状的装置D或反应器R如图1和图2所示和所述地构造并且如图1和图2所示和所述地容纳在反应器中。隔热层S位于从装置D的底部B至催化罩网处,并且完全包围底部B。它由在此和后面描述的隔离盒构成并且如图11和13所示地构成。隔离盒由金属壳体组成,金属壳体由在面向较高温度的隔离盒侧由因科镍合金600制成、在面向较低温度的隔离盒侧由材料1.4541制成。隔离盒被微孔的硅酸盐物质填充,通过硅酸盐隔热与金属壁相隔。

[0123] 对于实验,使用相同的、但不具有隔热层S的装置以便进行比较(非根据本发明)。

[0124] 在反应器R经过9个月的运行时间后,检查装置D和其填充物。在反应器R运行期间测量笑气浓度。

[0125] 对比示例1(非根据本发明)

[0126] 在连续方法中如上所述地将氨-空气混合气转化,其中在装置D中不适用根据本发明的隔热层S。

[0127] 装置D的周边区域具有漏斗形的凹处,其形式为在催化活性的填充物中的96mm深的坑,其高度在装置D的周边区域中仅为54mm(实验开始前为150mm)。

[0128] 所测量的笑气浓度在取料点3处在几乎漏斗形的凹处下方为676ppm笑气,在取料点2处所测量的笑气浓度达到186ppm,因而在装置D以及在下游位于其下方的热交换器的下游的平均测量笑气浓度为227ppm。

[0129] 示例1(根据本发明)

[0130] 在连续的方法中,如上所述地转化氨-空气混合气,其中在装置D中如上所述的使用100mm厚的根据本发明的隔热层S。

[0131] 装置D的周边区域仅具有较小的漏斗形的凹处,其形式为在催化活性的填充物中的45mm深的坑,其高度在装置D的周边区域中尚为105mm(实验开始前为150mm)。

[0132] 所测量的笑气浓度在取料点3处在几乎漏斗形的凹处下方为411ppm笑气,在取料点2处所测量的笑气浓度达到188ppm,因而在装置D以及在下游位于其下方的热交换器的下游的平均测量笑气浓度为204ppm。

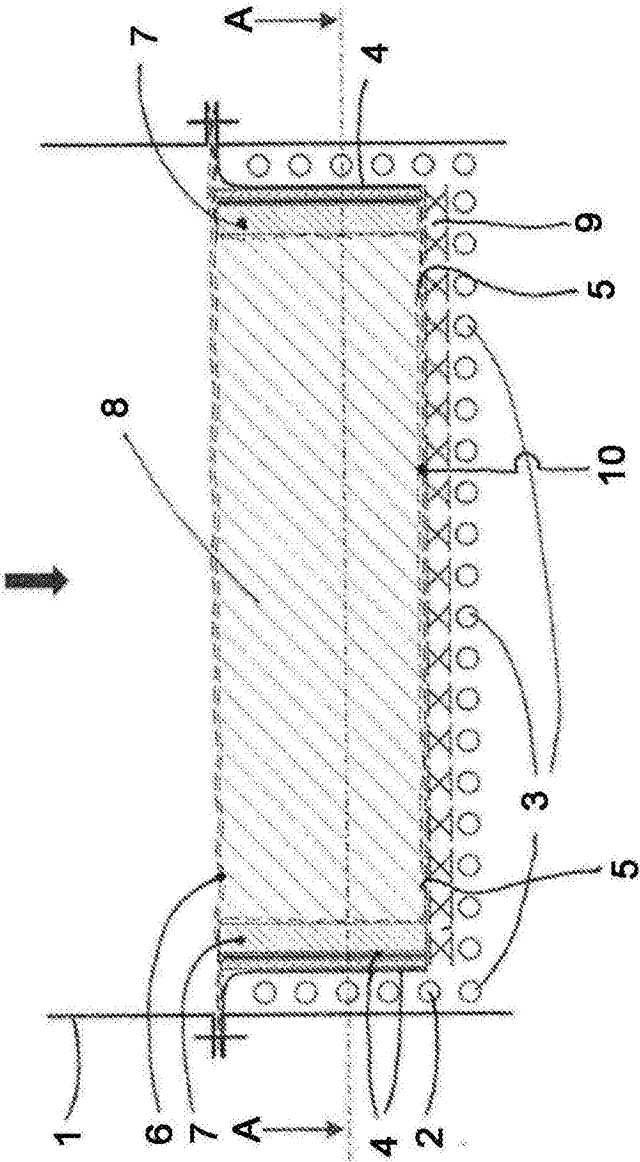


图1

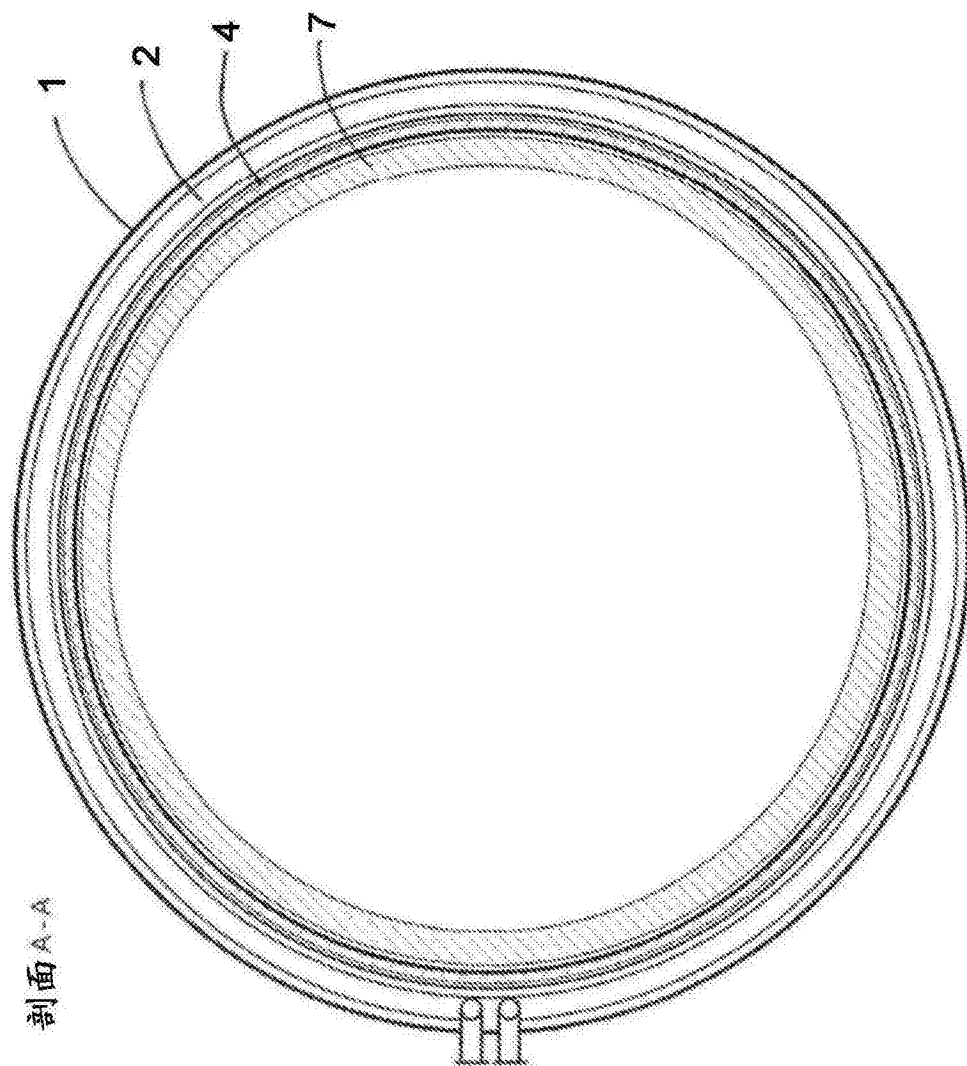


图2

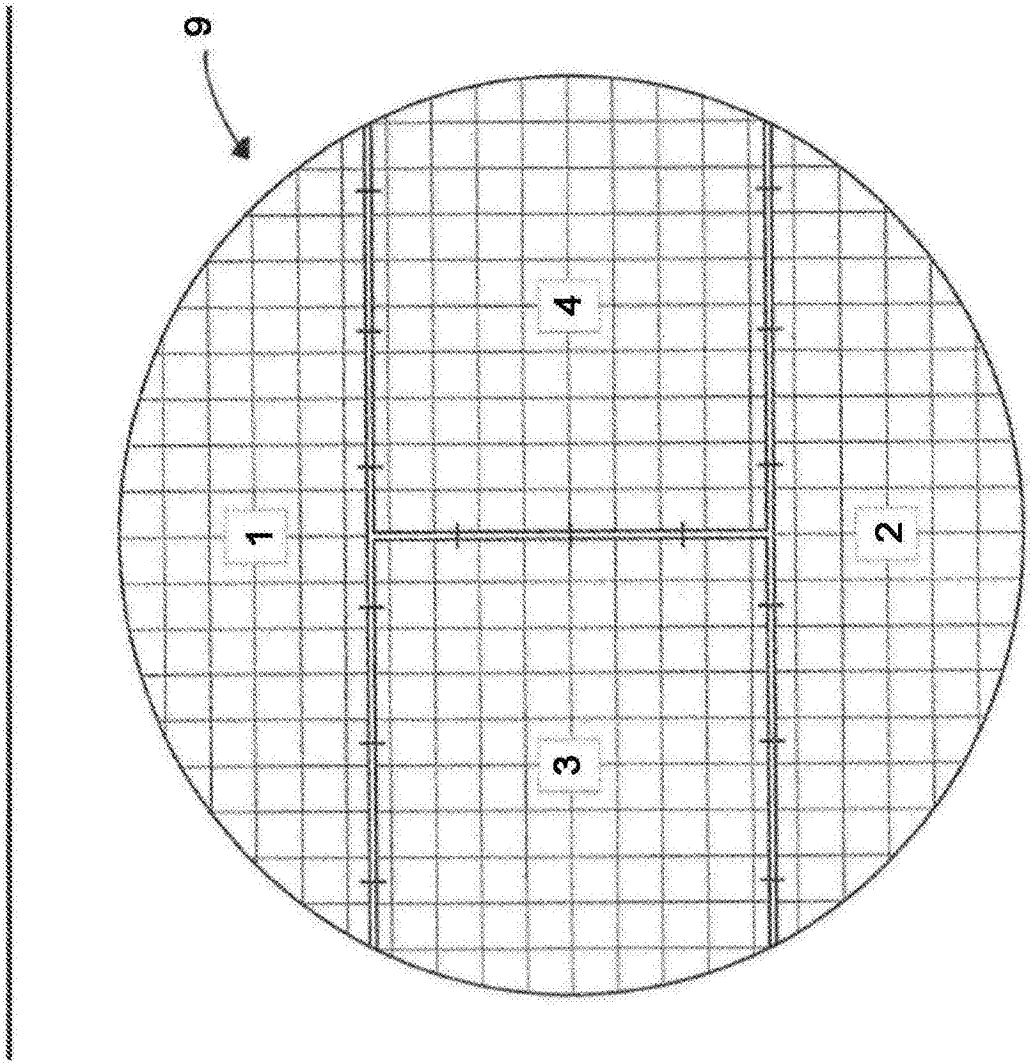


图3

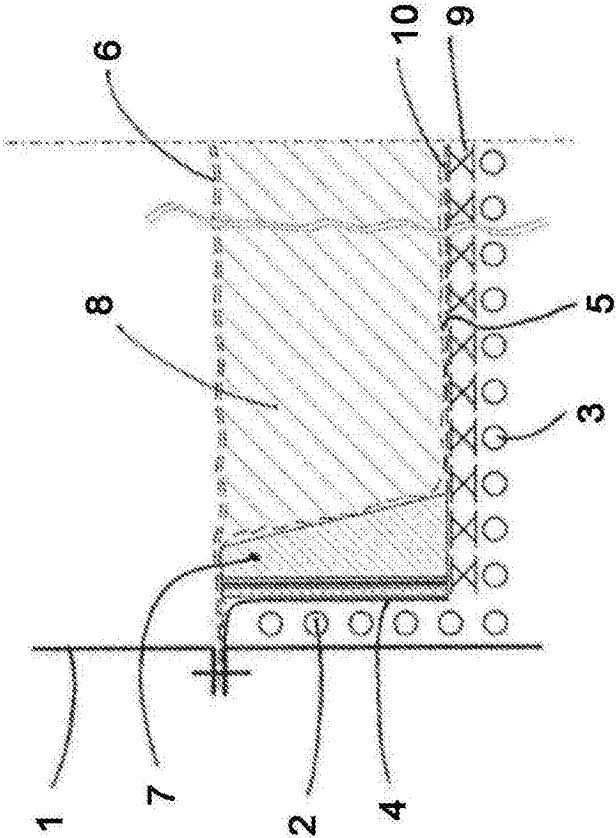


图4

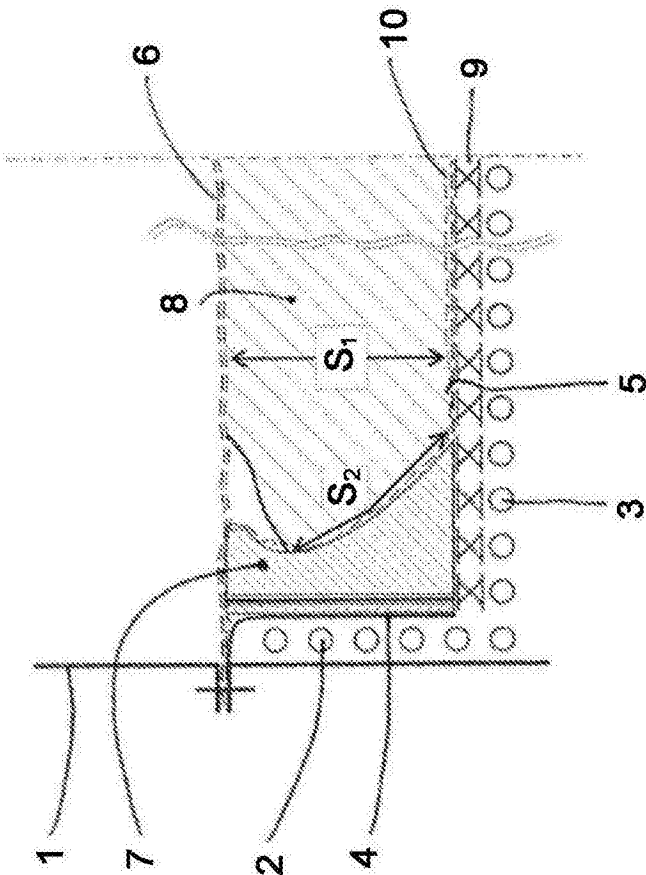


图5

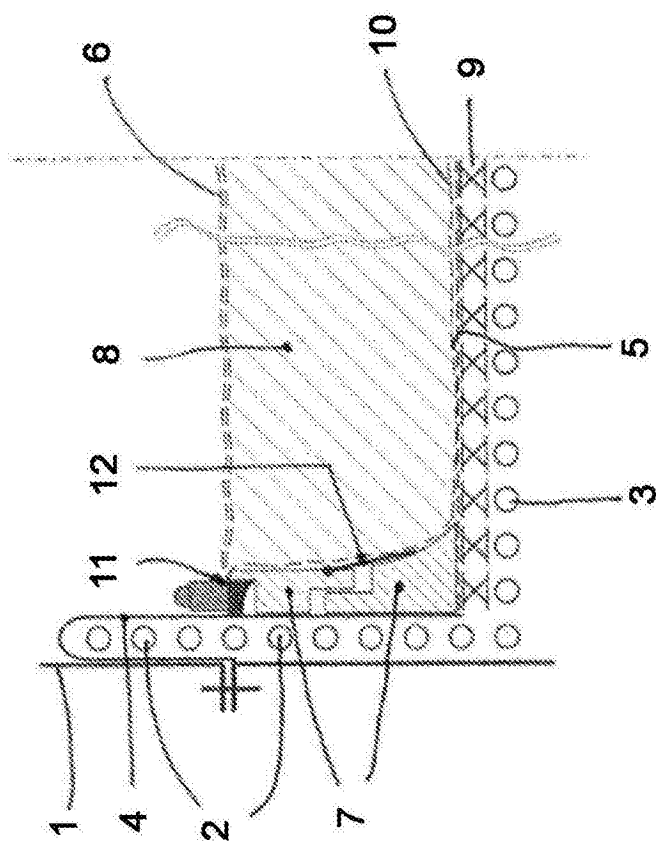


图6

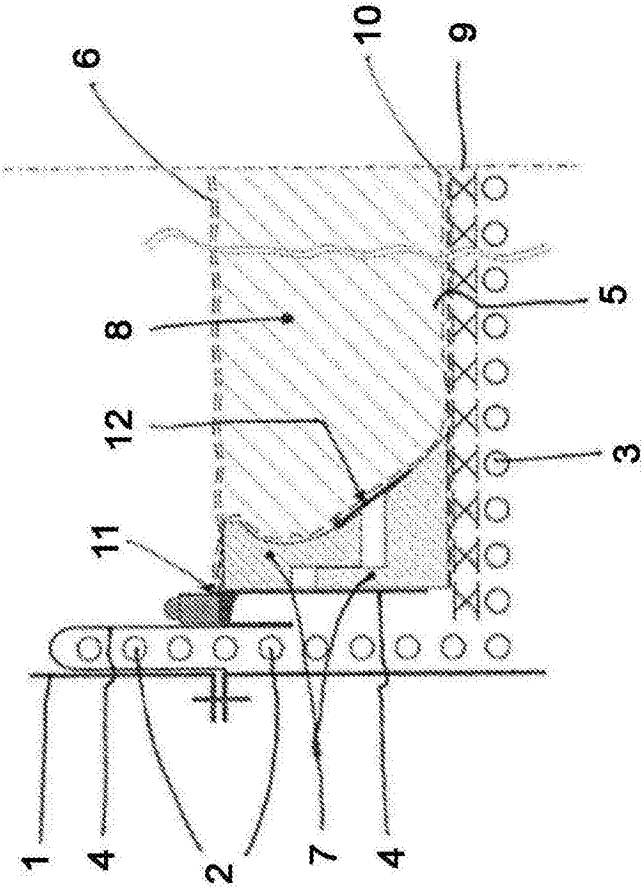


图7

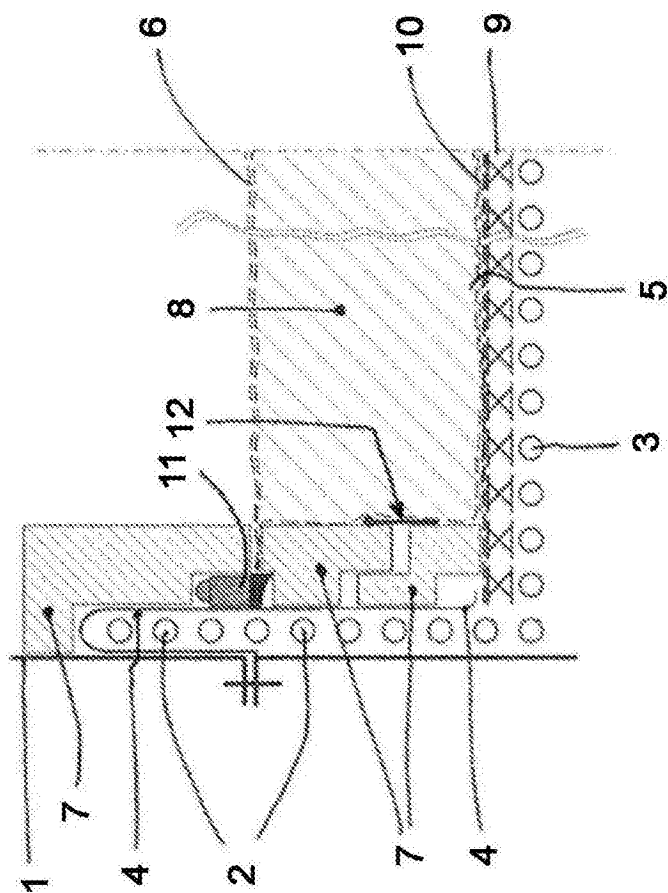


图8

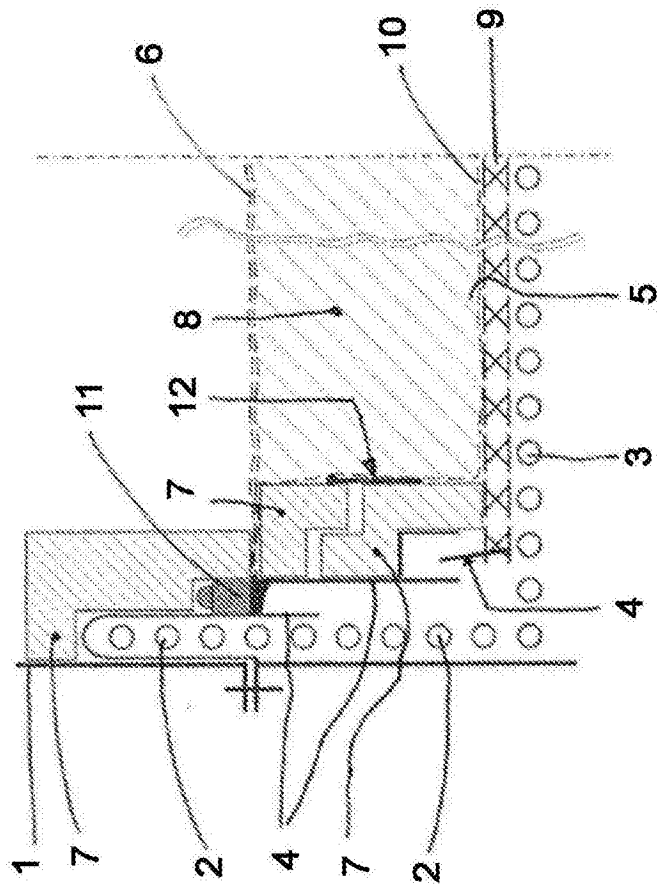


图9

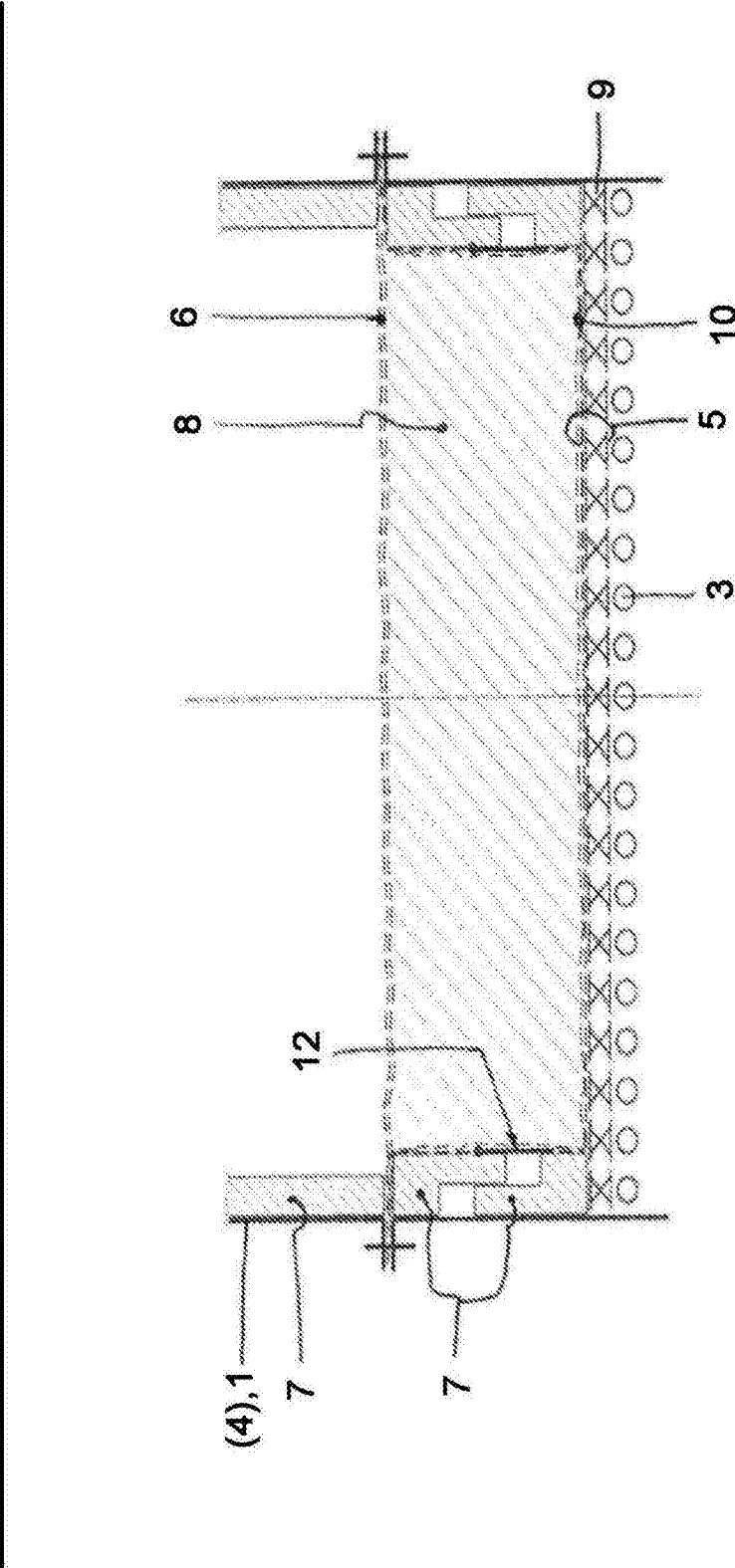


图10

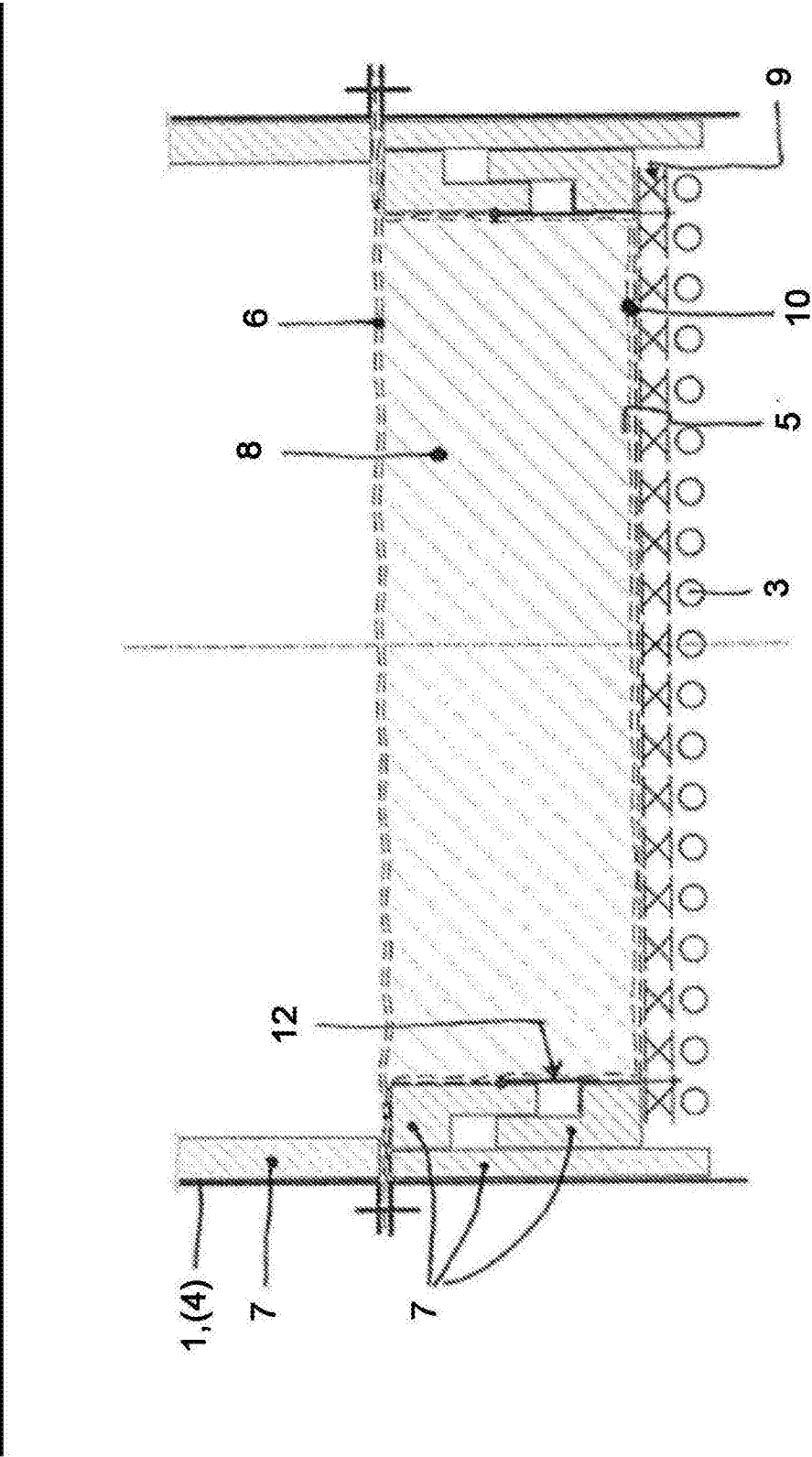


图11

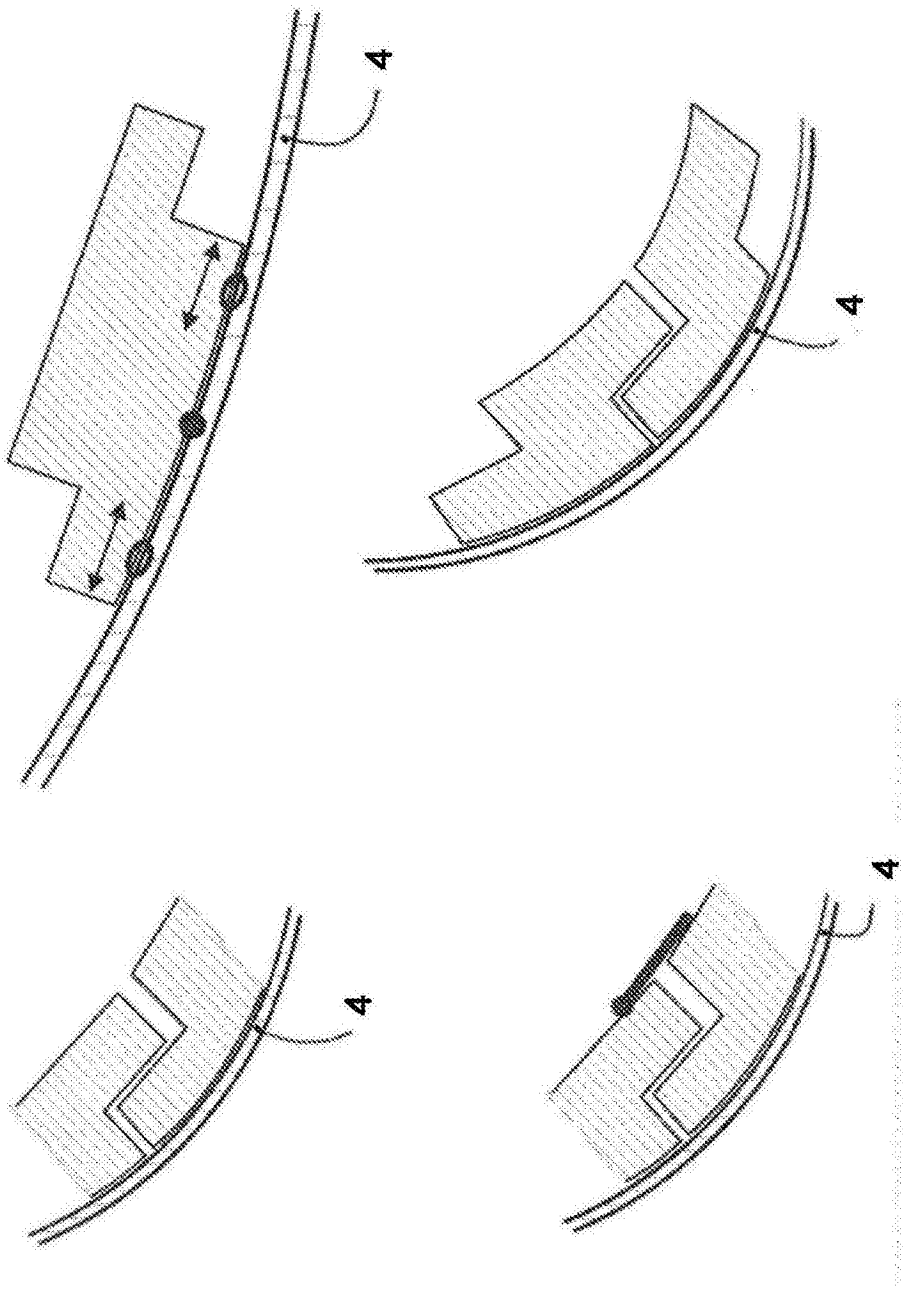


图12

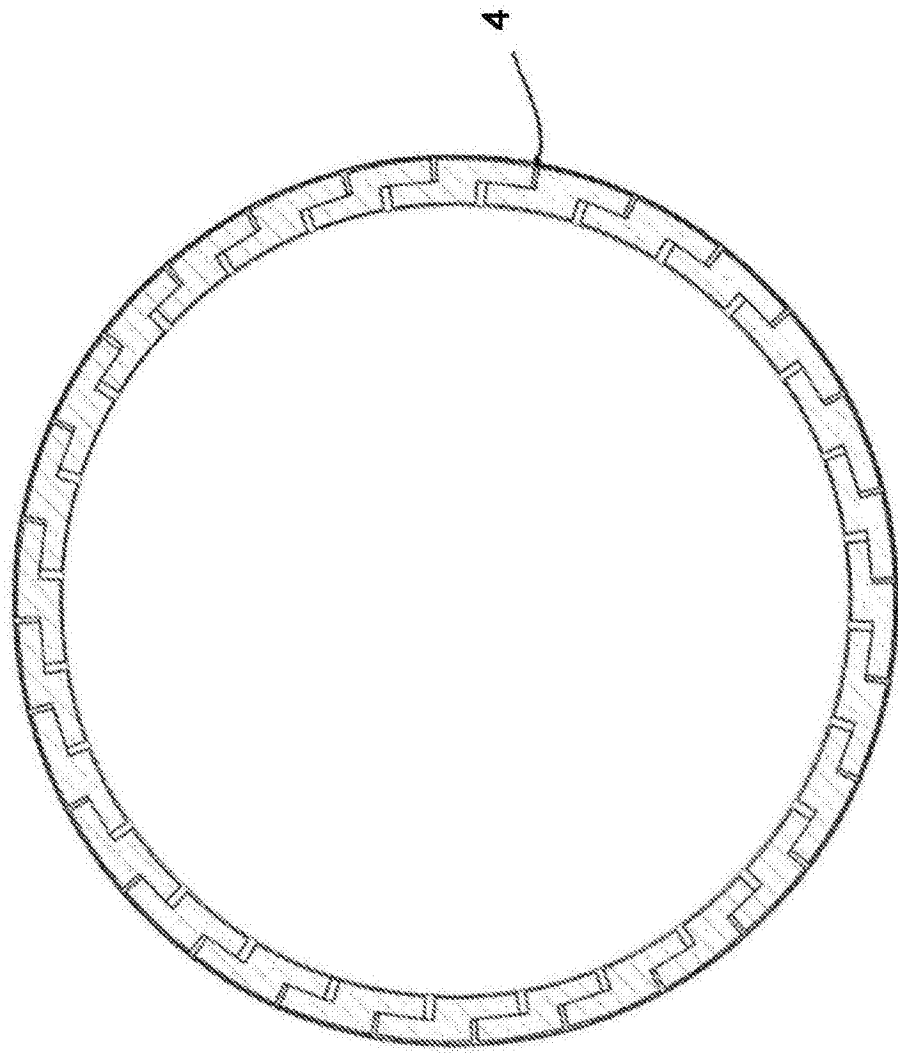


图13

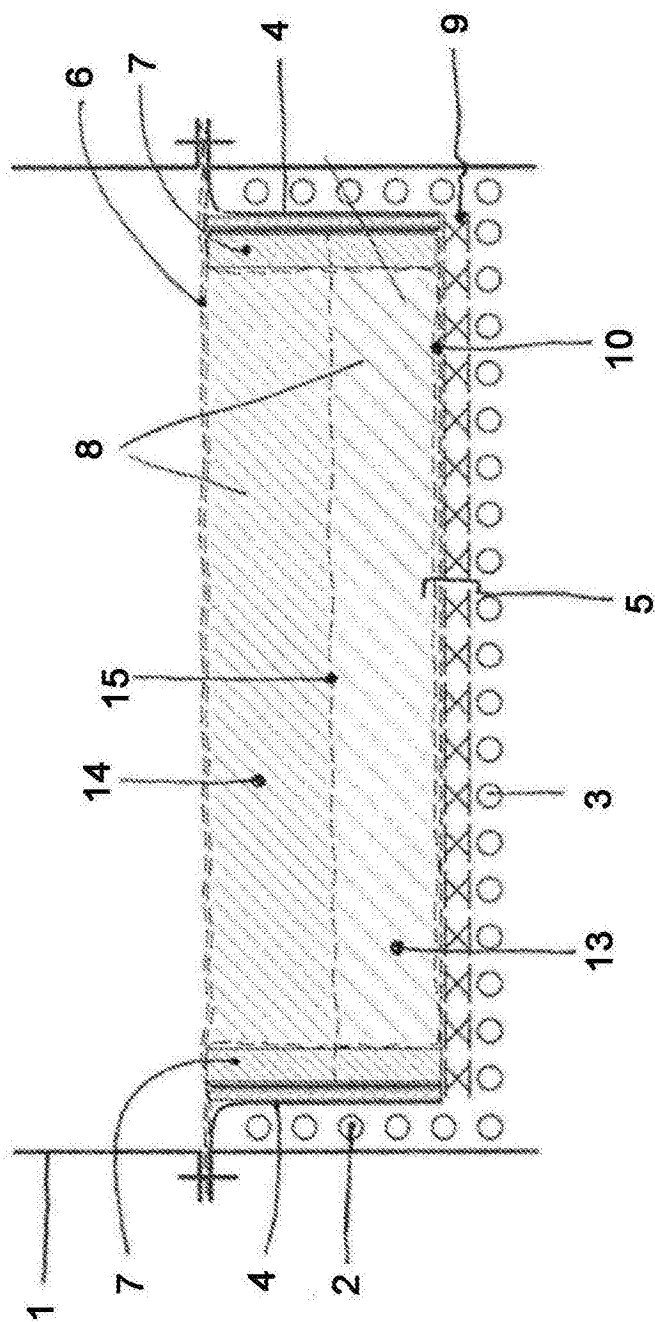


图14

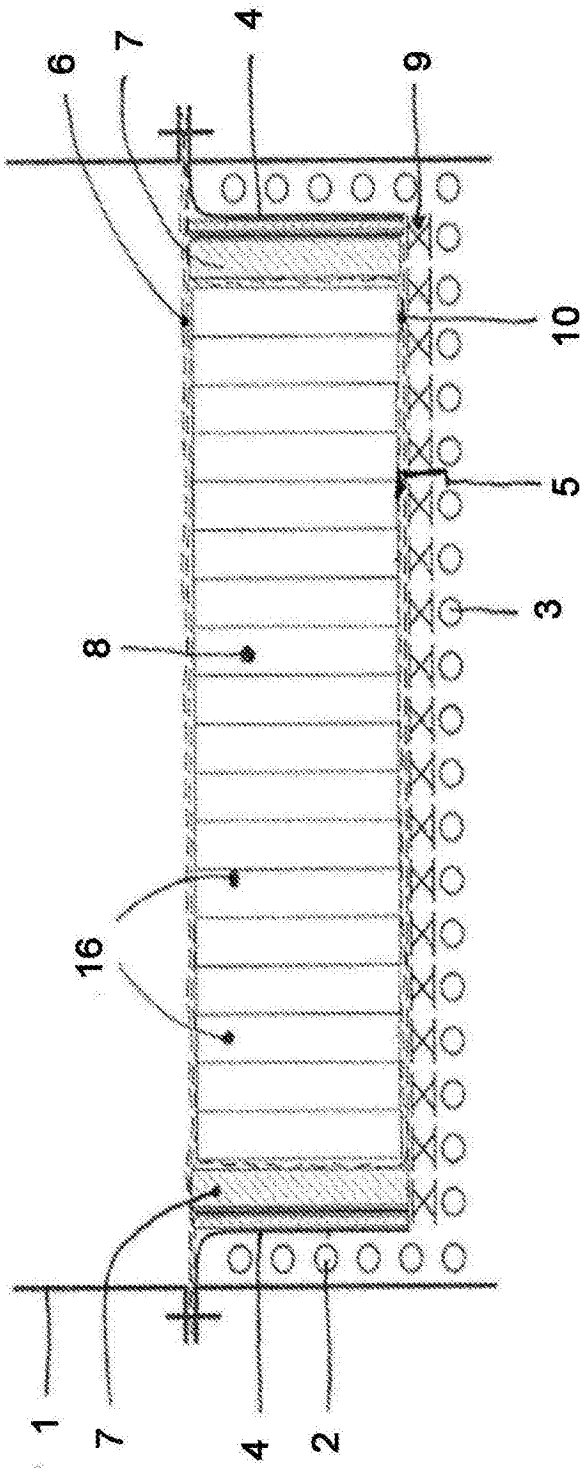


图15

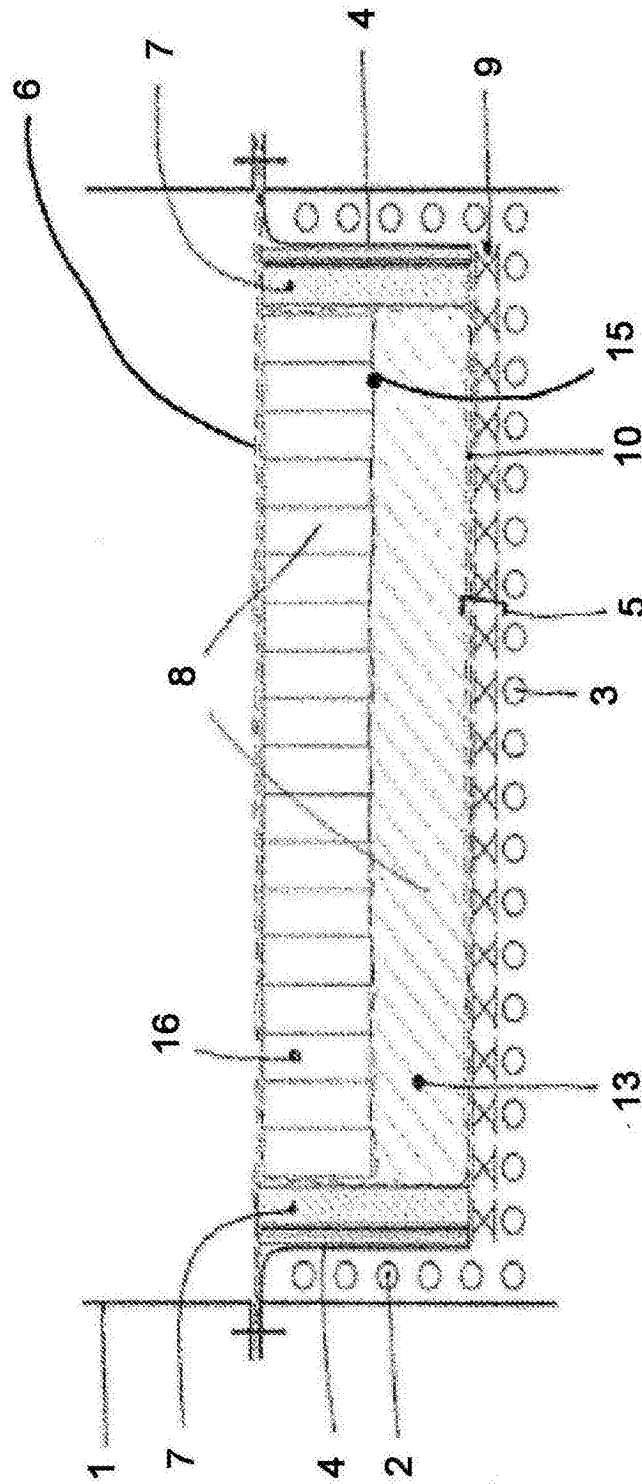


图16