



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111108064 A

(43)申请公布日 2020.05.05

(21)申请号 201880053309.3

(74)专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

(22)申请日 2018.08.24

代理人 康健 王思琪

(30)优先权数据

2017903409 2017.08.24 AU

(51)Int.Cl.

C01B 21/40(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C01B 21/38(2006.01)

2020.02.17

C01B 21/26(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2018/050908 2018.08.24

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/036771 EN 2019.02.28

(71)申请人 雅苒国际集团

地址 挪威奥斯陆

申请人 悉尼大学

(72)发明人 B·S·海恩斯 A·M·约翰斯顿

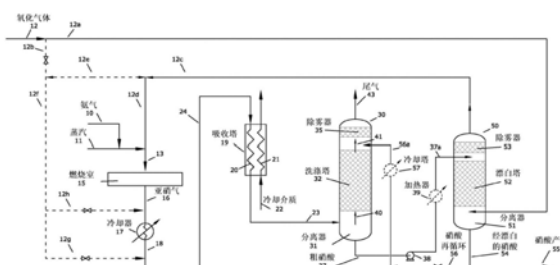
权利要求书2页 说明书13页 附图6页

(54)发明名称

生产硝酸的工艺

(57)摘要

公开了一种用于从粗硝酸液体料流中除去亚硝组分以生产经漂白的硝酸产物(55)的工艺。该粗硝酸液体料流(37)来自硝酸工艺的吸收塔(19)。该工艺包括在漂白阶段(52)中使粗硝酸液体料流与氧化气体(12)接触。来自漂白阶段的至少一些气体流出物(12c)进入(12d)硝酸工艺的燃烧阶段(15)。进入漂白阶段(52)的氧化气体(12)可包含至少约三分之一的进料至该硝酸工艺的氧化气体进料(12)。至少约十分之一的漂白阶段气体流出物(12c)可进入(12d)燃烧阶段(15)。



1. 一种从粗硝酸液体料流中除去亚硝组分以生产经漂白的硝酸产物的工艺,所述粗硝酸液体料流来自硝酸工艺的吸收塔,所述工艺包括在漂白阶段中使所述粗硝酸液体料流与氧化气体接触,其中来自所述漂白阶段的至少一些气体流出物进入所述硝酸工艺的燃烧阶段。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其中进入所述漂白阶段的所述氧化气体包括至少约三分之一的进料至所述硝酸工艺的氧化气体进料,并且其中至少约十分之一的所述漂白阶段气体流出物进入所述燃烧阶段。

3. 根据权利要求1或2所述的工艺,其中,至少90%的所述硝酸工艺的所述氧化气体进料进入所述漂白阶段,且至少65%的所述漂白阶段气体流出物进入所述燃烧阶段。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中,进入所述燃烧阶段的所述漂白阶段气体流出物的分数至少为:

$$1 - \frac{C - 0.3}{B}, B + C \leq 1$$

其中B为进入所述漂白阶段的所述硝酸工艺的所述氧化气体进料的分数,C为绕过所述漂白阶段和燃烧阶段的所述氧化气体进料的分数。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中进入所述漂白阶段的氧化气体的体积进料速率与进入所述漂白阶段的粗硝酸的体积流速的比率不小于:

$$2.4 \times 10^{-10} \cdot e^{\frac{8730}{T_b}}$$

其中 T_b 为所述漂白阶段中液体的以凯氏度数表示的平均绝对温度。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的工艺,其中,进入所述漂白阶段的氧化气体的体积进料速率与进入所述漂白阶段的粗硝酸的体积流速的比率不小于:

$$2.4 \times 10^{-10} \cdot e^{\frac{8730}{T_b}} \left(\frac{Hb1}{0.1} \right)^{-0.67}$$

其中, T_b 为所述漂白阶段中液体的以凯氏度数表示的平均绝对温度,且其中Hb1为漂白塔体积与通过所述工艺产生的硝酸产物的体积流速的比率。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的工艺,进一步包括洗涤阶段,在所述洗涤阶段中,来自所述漂白阶段的经漂白的硝酸与来自所述吸收塔的气相流出物接触。

8. 根据权利要求7所述的工艺,其中从所述漂白阶段流入所述洗涤阶段的所述经漂白的硝酸的流量为通过所述工艺产生的硝酸产物的至少约25%。

9. 根据权利要求7或8所述的工艺,其中,进料至所述漂白阶段和洗涤阶段的液体进料的温度为约50°C ($\pm 7^\circ\text{C}$),并且流至所述洗涤阶段的经漂白的硝酸的流量为通过所述工艺产生的硝酸产物的约50% (+50%, -25%)。

10. 根据权利要求7或8所述的工艺,其中,进料至所述漂白阶段和洗涤阶段的液体进料的温度为约51°C ($\pm 4^\circ\text{C}$),并且流至所述洗涤阶段的经漂白的硝酸的流量为通过所述工艺产生的硝酸产物的约50% (+30%, -20%)。

11. 根据权利要求7至10中任一项所述的工艺,其中,所述洗涤阶段进一步包括将所述洗涤阶段的气相流出物中的基本上所有的亚硝组分氧化为+5的氮氧化态。

12. 根据权利要求11所述的工艺,其中将所述洗涤阶段气相流出物中的所述亚硝组分

被诸如臭氧或过氧化氢的强氧化剂氧化。

13. 根据权利要求12所述的工艺,其中,当所述氧化剂为臭氧时,所述臭氧的摩尔流率 \leq 通过所述漂白阶段产生的所述经漂白的硝酸中的硝酸组分的摩尔流率的0.4%。

14. 根据权利要求13所述的工艺,其中,当所述氧化剂为臭氧时,所述臭氧的摩尔流率 \leq 通过所述漂白阶段产生的所述经漂白的硝酸中的硝酸组分的摩尔流率的0.2%。

15. 根据权利要求12至14中任一项所述的工艺,其中,当所述氧化剂为臭氧时,所述臭氧是富氧料流中的组分,所述富氧料流包括 \leq 2%摩尔流率的进料至所述硝酸工艺的所述氧化气体进料。

16. 根据权利要求15所述的工艺,其中,所述臭氧是富氧料流中的组分,所述富氧料流包括 \leq 1%摩尔流率的进料至所述硝酸工艺的所述氧化气体进料。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中,通过所述硝酸工艺产生的硝酸包括稀硝酸。

18. 根据权利要求17所述的工艺,其中,所述稀硝酸具有约20%至40%的 HNO_3 (w/w) 的浓度。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中,所述氧化气体包括大于约80% (v/v) 的氧气。

生产硝酸的工艺

技术领域

[0001] 公开了一种用于生产硝酸的工艺。更具体地讲，公开了一种用于生产硝酸的工艺，该工艺在硝酸产物中产生极低水平的亚硝组分，并且产生可忽略的NO_x的气体排放。

背景技术

[0002] 美国专利9,199,849公开了一种生产硝酸的工艺，其中将基本上由氨、蒸汽和氧化气体组成的气态氧化剂进料暴露于一定的条件，由此将氨氧化，以产生包括一氧化氮和水蒸气的反应混合物。然后使反应混合物在热交换器中冷却，由此：a) 将一氧化氮氧化，并使水蒸气冷凝；b) 使一氧化氮氧化的产物与冷凝水反应并被冷凝水吸收；以及c) 使反应混合物中的基本上所有一氧化氮都转化为硝酸。

[0003] 通过US 9,199,849的工艺产生的硝酸固有地是稀释的，具有例如约20%至40% HNO₃ (w/w) 量级的浓度，这取决于反应混合物中所含的水的量。尽管通过US 9,199,849的工艺产生的稀硝酸不需要漂白以便从酸产物中除去颜色，但是已经发现，出于一些目的，稀硝酸中的亚硝酸水平可能过高。例如，如果将硝酸用于制造硝酸铵，则其中存在的亚硝酸可导致亚硝酸铵的形成，该亚硝酸铵是不稳定的，因此是意外爆炸的潜在原因。在这些情况下，即使在没有颜色的情况下，从产物酸中除去溶解的亚硝酸和其它亚硝组分，例如通过在漂白塔中进行气提，可以是有益的。

[0004] 美国专利4,081,517公开了一种从流体料流中除去氮氧化物并将其转化为硝酸的工艺。该流体料流源自氨氧化工艺。US 4,081,517的工艺包括如下步骤：(a) 进一步氧化流体料流中携带的一部分氮氧化物；(b) 从氧化步骤中除去液态和气态流出物；(c) 用硝酸水溶液洗涤从氧化步骤中除去的气态流出物；(d) 分离从洗涤步骤中除去的料流的液态组分和气态组分；(e) 漂白与逆流气体流接触的氧化和洗涤液体料流；(f) 使从漂白步骤排出的气体料流进入到氧化步骤；以及(g) 从漂白步骤中回收产物硝酸。

[0005] 在上述内容中，“亚硝酸”具体指的是组分HONO(或HNO₂)，其氮氧化态为+3，相对于硝酸(HNO₃)产物(其中氮的氧化态为+5)而言氧化不足。

[0006] 以上对背景技术的引用并不代表承认该技术形成本领域普通技术人员的公知常识的一部分。以上引用也不旨在限制本文所公开的工艺的应用。

发明内容

[0007] 本文公开了一种用于从粗硝酸液体料流中除去亚硝组分以生产经漂白的硝酸产物的工艺。粗硝酸液体料流来自硝酸工艺的吸收塔。该工艺包括在漂白阶段使粗硝酸液体料流与氧化气体接触。在该工艺中，来自漂白阶段的至少一些气体流出物进入硝酸工艺的燃烧阶段。

[0008] 与来自漂白阶段的气体流出物完全绕过燃烧阶段时相比，在氧化气体进入燃烧阶段之前使至少一些氧化气体通过漂白阶段能够实现通过漂白阶段的漂白塔的更大的氧化气体流量。进而，这可以使漂白塔的尺寸和/或漂白阶段的操作温度最小化。

[0009] 本文公开的工艺可以例如提供对US 9,199,849中描述的工艺的改进。就这一点而言,通过在漂白阶段中使氧化气体进料流与硝酸液体流出物料流物理接触,可以从来自吸收塔的硝酸液体流出物中除去亚硝酸组分。

[0010] 此外,与US 4,081,517中描述的工艺相比,如本文公开的工艺包括以下步骤:在该步骤中来自漂白阶段的至少一些气体流出物进入硝酸工艺的燃烧阶段。然而,在US 4,081,517中,进料至该工艺的流体料流是氨燃烧过程的产物(即已经从氨燃烧过程中去除)的料流。

[0011] 在一个实施方案中,可以以足以除去大部分亚硝酸(例如,达到每千克硝酸漂白塔液体流出物低于100毫克亚硝酸的水平)的气体的体积流速进行这种接触。除此之外,最小气体体积流速可以随液体体积流速、漂白塔的操作温度和漂白阶段(即漂白塔)体积而变化。

[0012] 在一个实施方案中,进入漂白阶段的氧化气体可包括至少约三分之一的进料至硝酸工艺的氧化气体进料。在该实施方案中,至少约十分之一的漂白阶段气体流出物可以进入燃烧阶段。当将至少三分之一的氧化气体进料用于酸漂白过程时,来自漂白阶段的至少十分之一的气体流出物被引入到燃烧阶段的进料中,以便使燃烧阶段接收完全氧化氨所需的氧化气体流速。这与现有技术工艺中的常规实践相反,在现有技术工艺中,漂白气体(空气)仅是二次空气(secondary air)(其不进入燃烧阶段)。

[0013] 在一个实施方案中,至少90%的进料至硝酸工艺的氧化气体进料可进入漂白阶段。在该实施方案中,至少65%的漂白阶段气体流出物可进入燃烧阶段。更具体而言,至少67%的漂白阶段气体流出物可进入燃烧阶段。

[0014] 例如,在100%的氧化气体进料进入漂白阶段的情况下,该工艺可以被认为是最不复杂的,因为:

[0015] -无需分流氧化气体进料(否则可能会导致管道输送和潜在的控制成本);

[0016] -可以在尽可能最低的温度下操作固定尺寸的漂白阶段,以达到所要求的残留亚硝酸水平。可选地,在固定温度下操作的漂白阶段可为最小尺寸,以实现所要求的残留亚硝酸水平。

[0017] 在一个实施方案中,进入燃烧阶段的漂白阶段气体流出物的分数可以为至少:

$$[0018] \quad 1 - \frac{C-0.3}{B}, B + C \leq 1$$

[0019] 其中B是进入漂白阶段的进料至硝酸工艺的氧化气体进料的分数,C是绕过漂白和燃烧阶段的氧化气体进料的分数。

[0020] 在一个实施方案中,进入漂白阶段的氧化气体的体积进料速率与进入漂白阶段的粗硝酸的体积流速的比率可以不小于:

$$[0021] \quad 2.4 \times 10^{-10} \cdot e^{\frac{8730}{T_b}}$$

[0022] 其中 T_b 为漂白阶段中液体的以凯氏度数表示的平均绝对温度。

[0023] 在另一个实施方案中,进入漂白阶段的氧化气体的体积进料速率与进入漂白阶段的粗硝酸的体积流速的比率可以不小于:

$$[0024] \quad 2.4 \times 10^{-10} \cdot e^{\frac{8730}{T_b}} \left(\frac{Hbl}{0.1} \right)^{-0.67}$$

[0025] 其中 T_b 为漂白阶段中液体的以凯氏度数表示的平均绝对温度,且其中Hbl是漂白塔体积与通过该工艺产生的硝酸产物(即,离开该工艺的硝酸产物)的体积流速的比率。

[0026] 如上文所引用和本文所用的术语“氧化气体(oxidising gas)”可以指包含约80% (v/v)的氧气或大于约80% (v/v)的氧气的气体。例如,氧化气体可包含至少90% (v/v)的氧气,并且取决于工厂规模,可包含至少95% (v/v)的氧气。

[0027] 如上文所引用和本文所用的术语“亚硝组分(nitrous component)”应被理解为统指亚硝酸与氮氧化物的任何组合,其中氮的氧化态为+2至+4(包括端点)(NO、NO₂、N₂O₃和N₂O₄)。

[0028] 下表1列出了亚硝组分,指出了其氧化态和由它们中的每一个产生+5氮氧化态(N₂O₅或HNO₃)所需的臭氧分子的化学计量数,假定每个臭氧分子都向亚硝组分的氧化贡献一个氧原子。

[0029] 表1:各亚硝组分中氮的氧化态,以及每个分子达到氮氧化态+5的臭氧分子数。

氧化的氮组分	氮氧化态	实现氧化态+5所需的臭氧分子数
NO	+2	1.5
N ₂ O ₃	+3	2
HNO ₂	+3	1
NO ₂	+4	0.5
N ₂ O ₄	+4	1

[0031] 应该注意的是,虽然通过二次空气料流对硝酸进行漂白以除去亚硝组分是常规浓硝酸(50%~68%w/w)生产工艺的正常部分,但是本发明人已发现,当应用于稀硝酸时,诸如来自US 9,199,849的工艺稀硝酸,用于漂白浓酸的传统操作条件出乎意料地不成功。

[0032] 特别是,本发明人通过研究发现,在浓硝酸溶液的漂白中用于去除亚硝酸的主要机制是硝酸与亚硝酸反应生成NO₂。此类研究还表明,该机制在稀硝酸漂白中远没有那么有效,因此必须促进其它机制。结果,并且与本领域技术人员的期望相反,当将稀硝酸进料至漂白阶段时,该阶段在如下情况下操作:

[0033] -气液流量体积比高于常规漂白塔通常所需的比。

[0034] -在高于常规漂白塔通常所需的温度下,其中所需的最低温度随气体体积流量而变化。

[0035] 在一个实施方案中,该工艺可以进一步包括洗涤阶段,其中可以使来自漂白阶段的经漂白的硝酸与来自吸收塔的气相流出物接触。本发明人已经确定,例如,经漂白的稀硝酸可以是一种用于从来自硝酸工艺的吸收塔(例如热交换吸收塔)的流出物的气相中洗涤大部分亚硝组分的合适试剂。这可以产生尾气(其需要最少的进一步处理以适合于大气排放),并且可以避免洗涤的组分从该工艺中损失。

[0036] 在一个实施方案中,从漂白阶段到洗涤阶段的经漂白的硝酸的流量可以至少为通过该工艺产生的硝酸产物(即,离开该工艺的硝酸产物)的约25%。这样的流量可以从洗涤阶段的气相流出物(尾气)中除去大部分亚硝组分。例如,可以实现将亚硝组分减少至少一个数量级,例如,减少至小于0.5摩尔%(干基)的水平。

[0037] 在一个实施方案中,进料至漂白和洗涤阶段的液体进料的温度可以为约 50°C ($\pm 7^{\circ}\text{C}$)。在该实施方案中,进入洗涤阶段的经漂白的硝酸的流量可以为通过该工艺产生的硝酸产物(即离开该工艺的硝酸产物)的约50% (+50%, -25%)。

[0038] 在另一个实施方案中,进料至漂白和洗涤阶段的液体进料的温度可以为约 51°C ($\pm 4^{\circ}\text{C}$)。在该实施方案中,进入洗涤阶段的经漂白的硝酸的流量可以为通过该工艺产生的硝酸产物(即离开该工艺的硝酸产物)的约50% (+30%, -20%)。

[0039] 在一个实施方案中,洗涤阶段可进一步包括将洗涤阶段的气相流出物中的基本上所有的亚硝组分氧化为+5的氮氧化态。就这一点而言,洗涤阶段气相流出物(尾气)中的亚硝组分可以用强氧化剂(诸如臭氧或过氧化氢)氧化。

[0040] 例如,可通过在臭氧发生器中与少量臭氧流反应来消除洗涤阶段气相流出物(尾气)中的此类残留亚硝组分。这可以产生另外的硝酸产物,并且同时可以使尾气基本上不含亚硝组分。在臭氧发生器中,亚硝组分可通过与臭氧的化学计量反应而被氧化成N(+5),由此每个臭氧(O_3)分子贡献一个氧原子。在表1中(上文)示出了对各种亚硝组分的此类氧化的化学计量臭氧要求。

[0041] 在一个实施方案中,臭氧的摩尔流率可以 \leq 通过漂白阶段产生的经漂白的硝酸中的硝酸组分的摩尔流率的0.4%。更具体而言,臭氧的摩尔流率可以 \leq 通过漂白阶段产生的经漂白的硝酸中的硝酸组分的摩尔流率的0.2%。

[0042] 在一个实施方案中,臭氧可以是富氧料流中的组分,该富氧料流包括 $\leq 2\%$ 的进料至硝酸工艺的氧化气体进料的摩尔流率。更具体而言,臭氧可以是富氧料流中的组分,该富氧料流包括 \leq 进料至硝酸工艺的氧化气体进料的摩尔流率的1%。

[0043] 在另一个实施方案中,可以通过合适的臭氧分解催化剂(诸如氧化锰)来破坏来自臭氧发生器的尾气流出物中的残留臭氧。该催化剂可以容纳在除雾器中或在其附近。

[0044] 应当指出的是,尾气中离开该工艺的任何亚硝组分或作为硝酸液体中的亚硝酸的任何亚硝组分表示该工艺效率的损失。通过在漂白塔、洗涤塔和臭氧发生器中捕获亚硝组分,可以避免约5%的损失。

[0045] 在一个实施方案中,通过硝酸工艺产生的硝酸包括稀硝酸。例如,稀硝酸具有约20%至40%的 HNO_3 (w/w) 的浓度。

附图说明

[0046] 尽管存在可落入本发明内容中所定义的工艺的范围内的任何其它形式,但现在仅通过举例的方式,参考附图描述具体的实施方案,在所述附图中:

[0047] 图1示出了适用于本文公开的工艺的实施方案的流程图,其中:

[0048] A. 蒸汽、氨气和氧化气体组合以形成用于硝酸生产的燃烧室进料,

[0049] B. 粗硝酸在热交换器吸收塔内形成,

[0050] C. 通过与氧化气体接触从漂白塔中的粗硝酸料流中除去亚硝酸,并且

[0051] D. 通过与经漂白的硝酸接触从洗涤塔的尾气中除去亚硝组分。

[0052] 图2示出了该工艺的一个实施方案,其中臭氧发生器进一步降低了尾气中亚硝组分的浓度。

[0053] 图3涉及漂白塔,并且,在将液体流出物亚硝酸浓度降低到可接受水平方面,针对

(a) 仅平衡汽提 (equilibrium stripping), 意指无化学反应的汽/液平衡和 (b) 平衡汽提和化学反应, 描绘了最小所需气体体积流量对温度的依赖性。

[0054] 图4同样涉及漂白塔, 其描绘了针对 (a) 浓酸和 (b)、(c) 稀硝酸的最大可用气体体积流量以及最小所需气体体积流量。

[0055] 图5同样涉及漂白塔, 其描绘了仅针对稀酸的漂白塔体积对最小所需气体体积流量的影响。

[0056] 图6涉及洗涤塔, 其描绘了在将气体流出物中的亚硝组分降低至令人满意的水平方面, (a) 所需洗涤塔体积和 (b) 所需洗涤塔漂白酸流量的温度依赖性。

[0057] 图7绘出了漂白塔和洗涤塔所需的总体积随 (a) 共同操作温度和 (b) 进入洗涤塔的经漂白的酸的流速的变化。

具体实施方式

[0058] 在下面的具体实施方式中, 参考了构成具体实施方式的一部分的附图。在具体实施方式中描述、在附图中描绘并且在权利要求书中限定的示例性实施方案不意图是限制性的。在不脱离所提出的主题的构思或范围的情况下, 可以利用其它实施方案并且可以进行其它改变。容易理解的是, 如本文总体描述和附图所示, 本公开的各方面可以以各种各样的不同构造来布置、替换、组合、分离和设计, 所有这些均在本公开中预期。

[0059] 硝酸工艺

[0060] 在图1所示的工艺中, 将气态氨进料流10、蒸汽进料流11和氧化气体料流12d组合以形成燃烧室进料13。所有进料流均在略高于燃烧压力的压力下被输送, 该燃烧压力高于大气压且通常为约2巴 (绝对值)。

[0061] 燃烧室15可加入编织或针织纱网层形式的铂-铑催化剂。燃烧室进料13 (包含蒸汽压载的氨-氧化气体混合物) 通过传导、对流和辐射的组合而被加热至催化剂层的反应温度, 并在催化剂层上反应以形成亚硝气料流16。整个工艺基本上是绝热的, 所达到的温度主要随所存在的蒸汽压载物的量而变化。当氧化气体12d以超过氨燃烧要求的量存在时, 其也用作热压载物。当燃烧室进料中水与氨的摩尔比为约5.6, 并且燃烧室进料中氨的浓度为约11.4% (v/v) 时, 温度通常约为800°C。这种燃烧室进料组分在预期的氨爆炸极限之外, 并产生约33.5% HNO₃ (w/w) 的硝酸产物浓度。

[0062] 所得的包含一氧化氮和水蒸气的亚硝气16被进料至随后的冷却器17, 在该冷却器中, 该亚硝气通过与传热流体的热交换而被冷却至高于亚硝气的露点水平的温度 (约140°C量级)。

[0063] 在从冷却器出来时, 冷却的亚硝气料流18 (其中一氧化氮将开始氧化) 被进料至热交换器形式的吸收塔19。在吸收塔中的通道20中, 水蒸气冷凝和一氧化氮的持续氧化以及导致硝酸形成的同时发生的反应, 是由系统中应用的操作压力和温度控制的。热量在冷却的反应混合物和热交换流体 (通常是水) 之间进行交换, 该热交换流体被逆向引导通过吸收塔的通道21。吸收塔内的流体流动通道20和21通常具有小的横截面尺寸 (通常小于约3mm, 并且通常小于2mm当量直径), 以帮助热量和质量传递, 从而有助于工厂紧凑性 (compactness)。

[0064] 未在吸收塔中冷凝或吸收的气体被携带在两相吸收塔流出物料流23中, 并通过分

分离器31与粗硝酸料流37分离。

[0065] 与常规浓酸吸收塔相比,上一段落中提到的热交换器吸收塔19可固有地是紧凑的,因为富氧的氧化气体(而不是空气)的使用大大降低了气相传质阻力并增加气相组分浓度,因此促进快速气相反应。对于相似的酸生产速率,热交换器吸收塔可以小于常规吸收塔的体积的十分之一,并且紧凑型热交换器构造(诸如印刷电路换热器)的使用可以引起进一步的尺寸减小。本发明涉及从设备中的吸收塔流出物的气相和液相中除去亚硝组分,该设备在尺寸上与紧凑型吸收塔成比例。

[0066] 漂白塔

[0067] 来自分离器的粗硝酸液体料流37通过泵38被抽吸至高于燃烧室压力的压力,然后在漂白塔52中与部分或全部氧化气体进料12进行逆流接触,以便从粗硝酸中除去亚硝组分,尤其是亚硝酸。漂白塔可以采用填料塔的形式(例如应用无规或规整填料),或者可以在塔板(tray)(诸如筛孔塔板或浮阀塔板)中采用阶段式接触。如图1中所示,容纳漂白塔52的容器50还可以容纳分离器51和除雾器53。

[0068] 在离开吸收塔19时,粗硝酸液体料流37可包含每千克稀硝酸大于1,000毫克亚硝酸的水平(mg/kg)的亚硝酸,并且所述亚硝酸的水平可以接近10,000mg/kg。在漂白塔52内,亚硝酸通常被去除至低于100mg/kg的水平,这被认为与源自经漂白的硝酸产物55的硝酸铵中亚硝酸铵的安全水平一致。为了提供安全余量,更通常将亚硝酸降低至低于10mg/kg。

[0069] 一些氧化气体进料12可以绕过漂白塔52,并作为12e被引导至燃烧室;作为12h被引导至热的亚硝气料流16;和/或作为12g被引导至冷却的亚硝气料流18。然而,为了最小化漂白塔52的尺寸和/或操作温度,至少20%的氧化气体进料12应作为料流12a通过漂白塔52。通常,通过漂白塔52的氧化气体进料的比例超过50%,更通常超过90%,并且最通常超过98%。在100%的氧化气体进料通过漂白塔52的情况下,该工艺的实施是最不复杂的,因为:

[0070] • 无需分流氧化气体进料12,而分流将导致管道输送且可能导致控制成本;

[0071] • 固定尺寸的漂白塔52可以在尽可能最低的温度下操作,以达到所要求的残留亚硝酸水平(如下所述),从而潜在地避免了用于加热器39针对液体进料37进入漂白塔52和用于冷却器57针对液体再循环56进入形成洗涤塔容器30的一部分的洗涤塔32的资金和操作成本。

[0072] 在漂白塔52内接触之前或期间,粗硝酸37可能需要加热,以便能够在合理尺寸的漂白塔52内实现适当程度的亚硝酸去除。例如,加热器39可预加热粗硝酸。可选地,容器50可包括加热装置(未示出)。当通过漂白塔52的氧化气体进料的比例相对低时,很有可能需要加热。

[0073] 所示实施方案中的漂白塔52是逆流装置,在该装置中,在漂白塔52顶部处的气体流出物12c与进入的粗硝酸料流37接触。它遵循以下物理原理:气体流出物中的亚硝酸分压小于或等于粗硝酸进料中的亚硝酸的饱和压力。

[0074] 可以如下确定氧化气体进料12a与进入漂白塔52的粗硝酸进料37a之间的最小所需体积流量比(V_{min})的上限。(根据前一段落的考虑, V_{min} 是最小流量比,在该最小流量比下,所要求的亚硝酸去除在物理上是可能的。)如果仅将漂白塔52视为物理汽提塔,在没有内部化学反应并且在粗硝酸进料和气体流出物之间物理平衡的情况下,粗硝酸中所有除去

的亚硝酸将需要与气体流出物一起离开漂白石塔。可以使用公开的热力学理论和亚硝酸数据计算此类情况下的 V_{min} ，作为硝酸强度和温度的函数，如图3a针对温度范围30℃至80℃和针对每千克硝酸少于100毫克亚硝酸残留物(mg/kg)所示。这种关系基本上与粗硝酸进料中的亚硝酸含量无关，因为液体进料中较高的亚硝酸含量维持较高的蒸气压，从而在气体流出物中具有较高的亚硝酸含量。

[0075] 在实际的漂白石塔中，图3a中所示的 V_{min} 由于漂白石塔52内的化学反应而被修改。化学反应通过破坏亚硝酸来补充物理汽提机理，从而针对从粗硝酸中的给定量的亚硝酸去除，降低气体流出物的亚硝酸分压。实际尺寸和有限尺寸的漂白石塔还受到有限的传质阻力，这阻碍了物理汽提过程达到平衡的途径，并且也限制了动力学受限的化学反应的程度。

[0076] 关于化学反应，通过根据方程式1(在液相中)和方程式2(在气相中)的亚硝酸(HONO)和硝酸组分(溶液中的 HNO_3 、 $\text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$)之间的反应，或者通过根据方程式3的歧化作用(主要在液相中)，可以破坏亚硝酸。

[0077] $\text{HONO} + \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 方程式 1

[0078] $\text{HONO} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 方程式 2

[0079] $2 \text{HONO} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 方程式 3

[0080] 直接或通过中间物(诸如NO)氧化亚硝酸对漂白石塔中的亚硝酸去除几乎不起作用。

[0081] 发明人已经研究了产生少于100mg/kg残余亚硝酸的常规浓硝酸漂白石塔(约60%w/w，其中入口亚硝酸含量为约15,000mg/kg)和稀硝酸漂白石塔(约32%w/w，其中亚硝酸含量为约7,000mg/kg)中的操作化学反应平衡和动力学。化学反应的程度和传质阻力除其它因素外取决于：

[0082] • 漂白石塔体积。在此讨论中，考虑了 $Hb1 = 0.1\text{h}$ 的产量-比体积(production-specific volume)。(“产量-比体积”在本文定义为填料的空隙体积除以硝酸工艺产物的体积流速(图1中的料流55)，并且在下文中被称为具有时间维度的漂白石塔的面积。)

[0083] • 塔填料表面积密度。在此讨论中，考虑了表面密度为 $760\text{m}^2/\text{m}^3$ 的规整填料，这接近工业实用性的上限。结果，所计算的传质阻力在工业实用性的较低端，而化学反应的程度(在下文讨论)在较高端。

[0084] 在上述条件下，发明人已经发现，在浓硝酸漂白石塔中，80%或更多的亚硝酸被方程式1和方程式2中的反应破坏，其中在液相中发生更大的破坏。方程式3的反应在液相中也是活跃的。通常，仅需要去除在粗硝酸中的、在气体流出物中未反应的约5%的亚硝酸。因此，在存在化学反应的情况下，浓硝酸漂白石塔的 V_{min} 通常为图3a所示的 V_{min} 的约5%。

[0085] 另一方面，发明人已经发现，方程式1和方程式2的反应在稀硝酸漂白石塔中造成非常少的亚硝酸破坏。相对于浓硝酸，稀硝酸中较低的硝酸组分浓度抑制方程式1和方程式2的反应，而方程式3的歧化作用相对更显著。通过反应进行亚硝酸去除的程度是高度温度敏感性的：在30℃，约80%的亚硝酸必须作为气体流出物中携带的未反应的亚硝酸被去除，而在80℃，由于较高温度下的较高反应速率，约15%的亚硝酸必须被去除。

[0086] 图3b示出了根据先前段落中的调整的、减小的 V_{min} ，这些调整允许化学反应在所显示温度范围内的影响以及对上述计算基础的影响。该曲线可由以下关系近似表示：

$$[0087] \quad V_{\min} = 2.4 \times 10^{-10} \cdot e^{\frac{8730}{T_b}} \quad \text{方程式 4}$$

[0088] 其中 T_b 为漂白塔内的液体以凯氏读数表示的平均绝对温度。平均温度是在设备是绝热的情况下的入口和出口液体温度的算术平均值。在设备不是绝热的情况下,在应用加热或冷却之前和之后的中间液体温度也包括在平均值中。

[0089] 例如,在40°C的温度, V_{\min} 为约300,而在70°C的温度,其为约30。

[0090] 通过图3b的检验,对于给定的操作温度,针对稀硝酸漂白塔的调节的 V_{\min} 是浓硝酸漂白塔的调节的 V_{\min} 的四倍到十倍。因此,在任何给定温度下,稀硝酸漂白塔中所需的体积流量比(V)都比根据浓酸漂白塔的经验可能预期的要大得多。

[0091] 在稀硝酸漂白塔和浓硝酸漂白塔两者中,存在最大可用体积比(V_{\max}):

[0092] • 在本文所述的稀硝酸工艺中,当100%的氧化气体进料12通过漂白塔52时出现 V_{\max} ,并且其与绝对压力成反比,以及与料流37中的通过漂白塔52的酸流量与硝酸产物流量55的比率(R)成反比。 R 根据料流56中向洗涤塔32的再循环的程度而变化(下文讨论),其通常为1.5。为了避免富亚硝酸的粗硝酸与产物硝酸的显著短路(short-circuiting),基本上所有的粗硝酸料流37都必须流经漂白塔52。氧化气体进料具有基本固定的摩尔流量,以提供少量过量的氧气(通常为1%至5%),以将氨完全氧化为硝酸组分。因此,例如,当漂白塔52在2绝对压力(bara)和55°C下操作时,其具有约170的 V_{\max} 。

[0093] • 在常规的浓硝酸工厂中,仅使用二次空气(其在燃烧室中不需要,但在吸收塔中需要)来漂白。最大许可二次空气流量主要由燃烧室进料中的氨浓度来固定,这是避免爆炸性混合并提供所要求的燃烧室温度所必需的。氨浓度的范围可以为低压燃烧室中的13%到高压燃烧室中的10%。通常,在吸收塔的顶部处需要约3%的氧气以保持足够的氧化速率。

[0094] 图4描绘了针对浓硝酸漂白塔和稀硝酸漂白塔两者并且在适用于每种漂白塔的压力范围内的 V_{\max} 和 V_{\min} 。在稀硝酸的情况下,给出了 $R=1$ (没有酸再循环到洗涤塔32)和 $R=2$ 的图表。

[0095] 比较图4a和图4b,很明显,对于浓硝酸漂白塔,在所考虑的温度和压力范围内, V_{\max} 总是大于 V_{\min} 。因此,在典型的浓缩漂白塔操作条件下, V_{\max} 不会限制接近 V_{\min} 的 V 的选择,而且不产生将除了可用的二次空气之外的任何物质用于漂白的动机。

[0096] 然而,对于稀硝酸工厂漂白塔,图4b和图4c显示,与浓硝酸漂白塔的情况相反,在较低温度下, V 的选择受到 V_{\max} 的限制。例如,由于可以从图4b和图4c中插值(interpolate),在2绝对压力和40°C下操作的稀硝酸漂白塔中, V_{\min} 为约300,并且,针对 $R=1.5$ 的 V_{\max} 为约100。因此,在这些条件下,稀硝酸漂白塔无法达到亚硝酸残留量 $\leq 100\text{mg/kg}$,因为所需的最小的 V 值大于最大可用的 V 值。温度必须升高到55°C或更高,以使 V_{\min} 显著低于 V_{\max} 。

[0097] 图4中的稀酸图表的 V_{\max} 可以近似于:

$$[0098] \quad V_{\max} = 1.036 \frac{T_f}{PR} B \quad \text{方程式 5}$$

[0099] 其中, B 为在料流12a中传送到漂白塔52的氧化剂进料12的分数, T_f 为氧化气体进料12a的绝对温度, P 为以绝对压力表示的吸收塔压力, R 为在料流37中通过漂白塔52的酸流量与硝酸产物流量55的比率。

[0100] 可以通过相对于上述考虑的0.1h的值增加漂白塔体积来修改 V_{min} 。图5a示出了增加漂白塔体积对 V_{min} 的影响,而图5b示出了对 V_{min} 的影响可以被量化为约 $(Hb1/0.1)^{0.67}$ 的因子,其中Hb1为漂白塔体积(以h表示)。因此,方程式4可推广到方程式6:

$$[0101] \quad V_{min}=2.4 \times 10^{-10} e^{\frac{8730}{T_b}} \left(\frac{Hb1}{0.1} \right)^{-0.67} \quad \text{方程式 6}$$

[0102] 方程式5和方程式6定义了稀酸漂白塔中V的近似上限和下限,以实现残留亚硝酸 $\leq 100\text{mg/kg}$ 。当 V_{min} 超过 V_{max} 时,即使采用高表面密度的规整填料也不存在可行的V。

[0103] 例如,在于45℃操作的2绝对压力漂白塔、氧化剂气体进料在100℃、100%的氧化剂进料传送到漂白塔、 $R=1.5$ 和0.1h体积的情况下, V_{max} 为约130,而 V_{min} 为约200。在这些条件下,100mg/kg的残留亚硝酸是不可行的。然而,在55℃的漂白塔温度下, V_{min} 降低至约90,因此成功操作是可行的。在将仅50%的氧化气体进料引导至漂白塔52的情况下,将需要至少60℃的漂白塔温度来使 V_{min} 低于 V_{max} 。

[0104] 在稀硝酸工艺中使用富氧的氧化气体使工厂所需的吸收塔尺寸相对于将空气作为氧化气体所需的吸收塔尺寸大幅减小,因为空气固有的惰性氮气稀释剂干扰吸收塔中的气相反应和传质,这需要大的体积用于充分吸收。因此,这样的稀硝酸工艺特别适合于使紧凑型硝酸工厂的组装成为可能。在这样的工厂中,诸如漂白塔的辅助设备在尺寸上通常与紧凑型吸收塔成比例。在一个实施方案中,紧凑型吸收塔按体积通常为0.2hr(考虑到吸收塔的总体积除以硝酸工艺的体积生产率),因此对于在尺寸上合理地与吸收塔成比例的漂白塔而言,其体积通常小于0.4h,更通常小于0.2h,最通常小于0.1h。

[0105] 由于燃烧室15需要约63%的氧化剂气体进料12以将氨10完全氧化成一氧化氮,因此当12a为高比例12时,通过漂白塔的大部分氧化气体进料(12a,12c)必须被引导至燃烧室进料13。未氧化的氨延误(slippage)通过燃烧室可能导致在燃烧室下游的设备内形成爆炸性铵盐。因此,在一个实施方案中,至少70%的氧化气体进料12在已经流经漂白塔52之后(如图1中的实线,料流12c所示),或者直接地(如图1中的虚线,料流12e所示),或通过两者的某种组合,被引导至燃烧室15。

[0106] 氧化气体进料12的、如上所述未传送至燃烧室15的那部分(料流12f)可以作为料流12h注入到亚硝酸气料流16中,和/或作为料流12g注入到冷却的亚硝气料流18中,如由图1中的虚的进料线表示的。较小比例的氧化气体进料围绕燃烧室这种分流(bypassing)允许通过减少燃烧室进料13中的压载物来控制燃烧室温度。例如,在料流12f中使约30%的氧化气体进料围绕燃烧室15分流,使燃烧室温度增加约40℃。

[0107] 取决于12a、12c和12f中的相对流量,12e中的流量可以朝向燃烧室15,或其可以绕过燃烧室。

[0108] 表2列出了为了向燃烧室15提供最少70%的氧化气体进料12d,必须传送到燃烧室15的漂白塔气体流出物的最小分数(E),用于使各分数(B)的氧化气体进料传送到漂白塔52和使各分数(C)的氧化气体进料绕过漂白塔52和燃烧室15二者。在多于三分之一的氧化气体进料传送到漂白塔52的情况下,不少于十分之一的漂白塔流出物12c必须传送到燃烧室15,以使70%的氧化气体进料到达燃烧室。

[0109] 表2:进入燃烧室的漂白塔流出物的最小分数

		针对最少 70%的进料至燃烧室的氧化剂进料，进入燃烧室的漂白塔流出物的最小分数 E $E = 1 - (C - 0.3) / B$ ，其中 $B + C \leq 1$		
		C = 0.00	0.15	0.30
[0110]	B = 1.00	0.70		
	0.90	0.67		
	0.80	0.63	0.81	
	0.50	0.40	0.70	1.00
	0.333...	0.10	0.55	1.00

[0111] 从上文的讨论中可以明显看出，来自漂白塔容器50的氧化气体流出物12c携带有其来自粗硝酸37的各种组分，包括亚硝组分和水。料流12c中的亚硝组分主要保持在该工艺中的可用性，以最终在55中生成硝酸产物，因为它们可用于吸收塔19中的进一步氧化：

[0112] • 被前进到燃烧室15的氧化气体12d携带的亚硝组分在传递至亚硝气料流16并最终进入吸收塔进料24之前，在燃烧室内的热网附近分解为NO。

[0113] • 在料流12f中绕过燃烧室15的氧化气体携带的亚硝组分与亚硝气料流16或18混合以形成吸收塔进料24。在吸收塔中，吸收塔进料24中约95%的亚硝组分通常被氧化成HNO₃。因此，吸收塔流出物23中残留亚硝组分的再循环必然会导致进入该吸收塔下游的设备(包括洗涤塔32和漂白塔52)的亚硝组分的流量仅增加5%。

[0114] 由于亚硝组分可以基本上再循环至消失，硝酸产物55中和尾气43中仅具有非常低水平的亚硝排放物(如下所述)，这种再循环将总工艺转化效率提高约5%。

[0115] 通常，避免了该工艺中的亚硝酸积累，因为其可能形成不稳定的亚硝酸盐，例如在氨进料10与氧化气体再循环12d混合时。发明人已经发现，如上所述，在吸收塔19中实现的高氧化度除适用于诸如NO和NO₂的成分外，还适用于亚硝再循环组分的亚硝酸成分，结果是亚硝酸积累受到内在的强烈抑制。

[0116] 通过在料流12d中将相当大比例的氧化气体12c再循环到燃烧室15来提供防止亚硝酸积累的进一步保护措施，使得亚硝酸再循环成分被完全热分解以产生NO。该考虑与上述关于高比例的氧化气体进料被传送到燃烧室15(通常至少70%)以及高比例的氧化气体进料通过漂白塔52(通常超过50%，更通常超过90%，最通常超过98%)的陈述一致。

[0117] 洗涤塔

[0118] 在吸收塔19中未被冷凝或吸收的气体通过分离器31与液相分离以形成吸收塔气体流出物40，该分离器31被绘制为洗涤塔容器30的一部分。吸收塔气体流出物40的主要组分是随进料至该工艺的氧化气体进料而引入的过量未反应的氧气、氩气和其它杂质，在燃烧室中作为副产物形成的氮气和一氧化二氮，以及水蒸气。吸收塔气体流出物还含有亚硝组分，其在吸收塔气体流出物内的总浓度以干基计可超过1摩尔%，并且可能接近10摩尔%(干基)，并且有时超过10摩尔%(干基)。

[0119] 吸收塔气体流出物40可以从分离器31进料至洗涤塔32，以与合适的洗涤液(诸如水或漂白酸)逆流接触。洗涤塔容器30可以采用填料塔的形式(例如应用无规或规整填料)，或者可以在塔板(诸如筛孔塔板或浮阀塔板)中采用阶段式接触。洗涤塔容器30还可结合冷却，以避免在物理吸收和化学反应过程中过度的温度升高。

[0120] 用水或漂白酸洗涤的气体不能实现尾气中的与排放到大气相容的亚硝组分水平。因此,洗涤的目的是在合理尺寸和成本的设备中大幅降低亚硝水平,以准备“修正(polishing)”至排放水平。因此,在洗涤和修正成本之间需要权衡。下文讨论了用臭氧修正的选项。

[0121] 当采用水进行洗涤时,可以将其冷却以帮助吸收。在足够低的水流速下,来自洗涤塔的液体流出物可超过30%w/w硝酸,与产物浓度密切匹配,尽管需要冷却洗涤塔以避免过度的温度升高。

[0122] 如图1中所示,吸收塔气体流出物40可以可选地用来自漂白塔52的漂白酸56的料流洗涤。使用漂白酸进行洗涤导致稍微较高的硝酸产物浓度,并且避免提供水进料来源的需求。然而,如上所述,漂白酸再循环到洗涤塔降低了漂白塔的 V_{max} ,因此倾向于需要更高的最小漂白塔操作温度和/或更大的最小漂白塔体积。

[0123] 漂白酸56可以任选地在冷却器57中冷却以帮助吸收。可通过使用与洗涤塔流出物37的进料-流出物热交换(未在图1中示出)来降低冷却器的冷却负荷,其中此类进料-流出物交换也减低了加热器39上的热负荷。然而,通常洗涤塔和漂白塔在相似的温度下操作,消除了对冷却器和加热器(以及进料-流出物交换器)的需要,从而提供更简单的工艺。当漂白酸流至洗涤塔流量足够高时,绝热洗涤塔中的小的温度上升不会实质地影响洗涤塔性能。

[0124] 料流56中流至洗涤塔32的漂白酸流量应大于料流55中的硝酸产物流量的20%,以便在合理体积的洗涤塔内实现适当地大幅减少吸收塔气体流出物40中的亚硝组分。在一个实施方案中,料流56的流量大于料流55的流量的25%,并且最通常地,其大于40%。

[0125] 在紧凑型硝酸工厂中,填料塔洗涤塔的比例尺寸是这样一种尺寸,其中填料体积将维持小于0.4h、通常小于0.2h、最通常小于0.1h的体积。(如对于漂白塔,通过取体积与硝酸产物流量55的比例来归一化洗涤塔体积。)在一个实施方案中,来自洗涤塔32的洗涤塔气体流出物41由小于1摩尔%(干基)的亚硝组分组成,并且更通常地由小于0.5摩尔%(干基)的亚硝组分组成。

[0126] 图6示出了以下近似温度依赖性:

[0127] a) 洗涤塔体积 H_{sc} ,针对硝酸再循环56与硝酸产物55的50%的固定比率(F_{sc})

[0128] b) F_{sc} ,针对0.1h的固定 H_{sc} 。

[0129] 对于漂白塔,考虑表面积密度为 $760\text{m}^2/\text{m}^3$ 的规整填料。洗涤塔气体流出物41中需要小于0.5摩尔%(干基)的干亚硝气含量。

[0130] 从图6可以明显看出,对于高于 50°C 的温度,存在实现所需亚硝水平所需要的 H_{sc} 和 F_{sc} 的迅速增加。增加 H_{sc} 对于紧凑型工厂特别不利。另外,高 F_{sc} 也是不利的,因为其增加针对漂白塔的 R ($R=1+F_{sc}$),因此倾向于增加其所需尺寸。

[0131] 一起操作的漂白塔和洗涤塔

[0132] 从图1可以明显看出,漂白塔和洗涤塔在相似的压力下操作。通常,为了有助于工厂紧凑性,该压力大于大气压,但为了能够在相对低的压力下使用氧化气体进料,该压力小于3绝对压力。通常,共同的操作压力为约2绝对压力,通常在1.5绝对压力和2.5绝对压力之间。原则上,在给定的 B 下,较低的操作压力会增加可用于漂白塔的 V ,但接近大气压的操作则会倾向增加管道和容器的尺寸。

[0133] 如前所述,为了简化工厂和工艺,还通常使洗涤塔32和漂白塔52在相似的温度下操作,以避免借助于加热器39和冷却器57来加热和冷却液体进料流,以及任何补充性进料-流出物热交换。较高的温度倾向于使所需的漂白塔体积最小化,但也倾向于增大所需的洗涤塔体积,从而需要在选定温度中对保持工厂紧凑性进行权衡。

[0134] 同样如前所述, F_{sc} (其控制进料至洗涤塔的液体进料速率) 与 R (其控制进料至漂白塔的液体进料速率) 相关, $R=1+F_{sc}$ 。较高的 F_{sc} 倾向于使所需的洗涤塔体积最小化,但也倾向于增大漂白塔体积,从而需要对保持工厂紧凑性进行另外的权衡。

[0135] 图7绘出了漂白塔和洗涤塔的组合体积 $H(=H_{b1}+H_{sc})$,作为(a)在50%的 F_{sc} 下的温度的函数,和(b)在50°C的固定温度下的 F_{sc} 的函数。对于漂白塔液体流出物,所需的流出物浓度为亚硝酸 $\leq 100\text{mg/kg}$ 亚硝酸,并且对于洗涤塔气体流出物,所需的流出物浓度为亚硝酸组分 ≤ 0.5 摩尔% (干基)。压力为约2绝对压力。显然,存在相对狭窄范围的保持整个工厂紧凑性的操作条件:

[0136] • 温度范围为43°C至57°C,并且通常在47°C至55°C的范围。超过温度范围的下端,漂白塔体积变得越来越不成比例,而超过上端,洗涤塔体积变得越来越不成比例。

[0137] • F_{sc} 在25%至100%的范围,并且通常在30%至80%的范围。超出 F_{sc} 范围的下端,洗涤塔体积变得越来越不成比例,而超出上端,漂白塔体积变得越来越不成比例。

[0138] 臭氧发生器

[0139] 如上所述,虽然洗涤塔32能够实现吸收塔气体流出物40中的亚硝酸组分的约一个数量级的减少,但是来自洗涤塔的洗涤塔气体流出物41仍然携带过量的亚硝酸组分以使其排放到大气。

[0140] 图2示出了如何可以将诸如臭氧的强气体氧化剂注入到洗涤塔容器30的顶部的含臭氧料流33中,以形成臭氧发生器34,以便将大多数亚硝酸组分氧化成氧化态+5—硝酸(HNO_3)。可选地,可以使用过氧化氢作为氧化剂。

[0141] 含臭氧料流33可以来自流经臭氧发生器的氧化气体进料12的分流,并且包含近似比例为 $\text{O}_2:\text{O}_3=10:1$ 的氧气和臭氧。在臭氧发生器中形成的硝酸溶解在经漂白的硝酸洗涤料流56中,因此最终成为硝酸产物料流55的一部分。可通过与容纳在(在洗涤塔容器30顶部处的)除雾器35中或在其附近的臭氧分解催化剂(诸如氧化锰)接触而分解臭氧发生器气体流出物42中的残留臭氧。

[0142] 在洗涤塔气体流出物41具有 ≤ 1 摩尔% (干基)的亚硝酸组分水平的情况下,含臭氧料流33需要 $\leq 2\%$ 的氧化气体12的摩尔进料速率的分流。洗涤塔气体流出物中的亚硝酸组分摩尔流量对应于在硝酸产物料流55中的 $\leq 0.24\%$ 的硝酸组分摩尔流量,从而需要 O_3 的摩尔流量 $\leq 0.4\%$ 的在硝酸产物料流55中的硝酸组分摩尔流量。

[0143] 通常,洗涤塔气体流出物41具有 ≤ 0.5 摩尔% (干基)的亚硝酸组分水平,使得含臭氧料流33需要 $\leq 1\%$ 的氧化气体12的摩尔进料速率的分流。洗涤塔气体流出物中的亚硝酸组分摩尔流量对应于在硝酸产物料流55中的 $\leq 0.12\%$ 的硝酸组分摩尔流量,从而需要 O_3 的摩尔流量 $\leq 0.2\%$ 的在硝酸产物料流55中的硝酸组分摩尔流量。因此,这样的臭氧处理导致操作成本的非常小的增加,同时还提高该工艺中硝酸的产率。

[0144] 如此实现的将亚硝酸组分基本完全氧化为硝酸组分避免了通过常规手段(诸如选择性催化还原(SCR))从气体中进一步去除亚硝酸组分的需要,从而不需要昂贵的SCR反应器和

消除了消耗氨作为SCR还原剂的需要。

[0145] 相对于臭氧在常规浓硝酸工厂中的潜在用途,针对如图1和图2的稀酸工艺所描述的臭氧的使用特别有吸引力,因为:

[0146] a. 可以从含有高浓度 O_2 的料流(氧化气体进料12)中有效地产生臭氧;

[0147] b. 洗涤塔气体流出物41中的亚硝气组分流量是料流55中硝酸组分流量的极小部分,因此需要相应少量的有价值的臭氧流量,以使其完全氧化成硝酸组分;以及

[0148] c. 氧化气体中惰性氮稀释剂的低浓度导致洗涤塔气体流出物41的小的体积流量,从而使气体流出物和臭氧料流33能够以成比例的紧凑体积混合和反应。

[0149] 可替代或可选地,可以与漂白酸56的注入一起将含水氧化剂(诸如过氧化氢溶液)注入洗涤塔32或臭氧发生器34的顶部中。由亚硝组分氧化成氧化态5形成的硝酸被溶解在经漂白的硝酸洗涤料流56中,因此最终成为硝酸产物料流55的一部分。可通过与容纳在洗涤塔32内或其基底处的合适催化剂(诸如铂)接触而分解残留的过氧化氢。

[0150] 来自除雾器的尾气流出物43可能含有少量 N_2O 污染物,其需要在排放到大气之前进行去除,亚硝组分(包括通常称为 NO_x 的亚硝组分)已被洗涤塔32和臭氧发生器34有效消除了。

[0151] 因此,除了硝酸的漂白之外,本文公开的工艺还导致硝酸产物中非常低水平的亚硝组分,并且导致 NO_x 的可忽略的气体排放。

[0152] 尽管已经描述了多个具体的工艺实施方案,但是应当理解,该工艺可以以其它形式实施。

[0153] 在随后的权利要求书和前述描述中,除非上下文由于表达语言或必要隐含另有要求,否则词语“包括(comprise)”和诸如“包括(comprises或comprising)”的变型以包括性含义使用,即用来指定,在本文所公开的工艺的各个实施方案中,存在所述特征但不排除存在其它特征或添加其它特征。

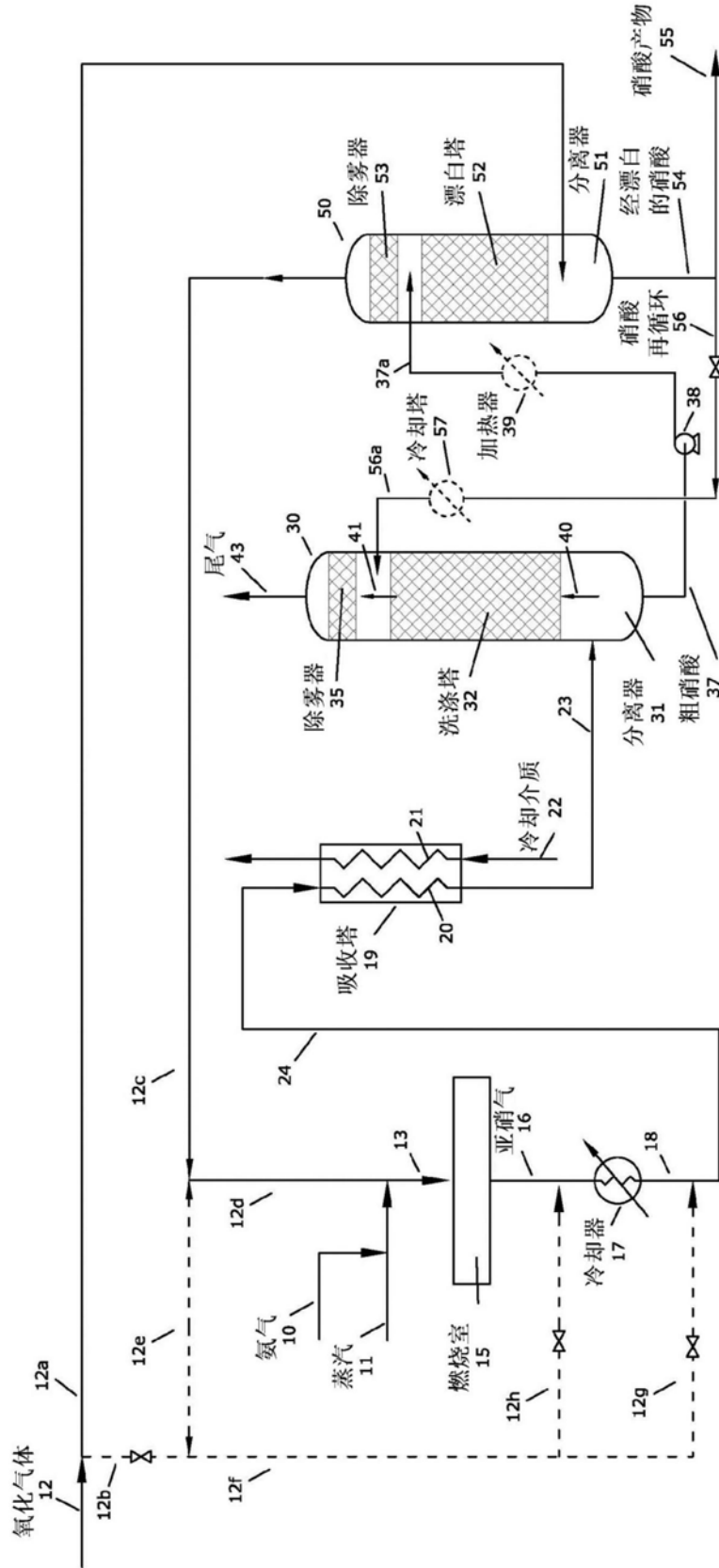


图1

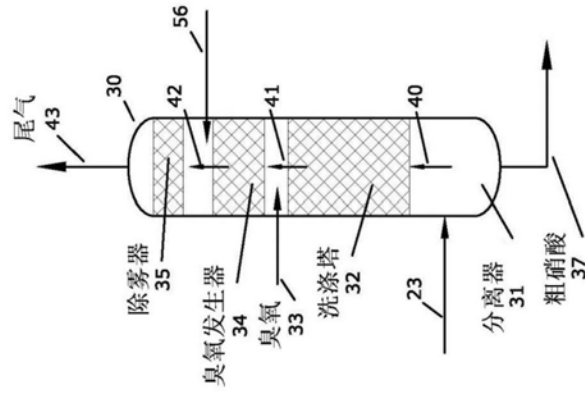


图2

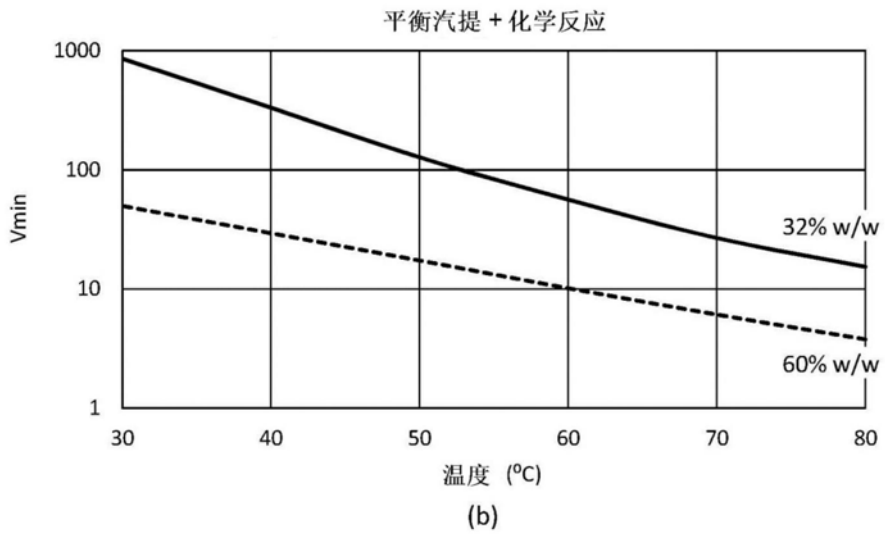
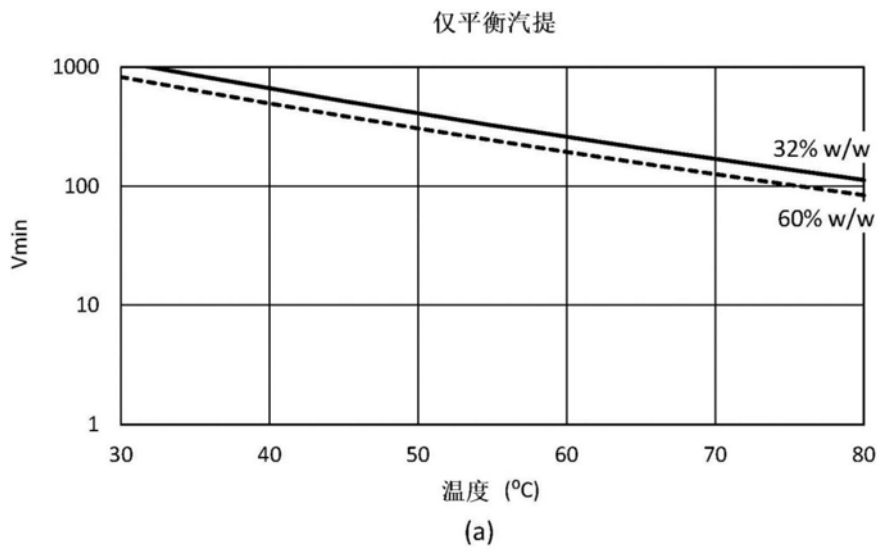
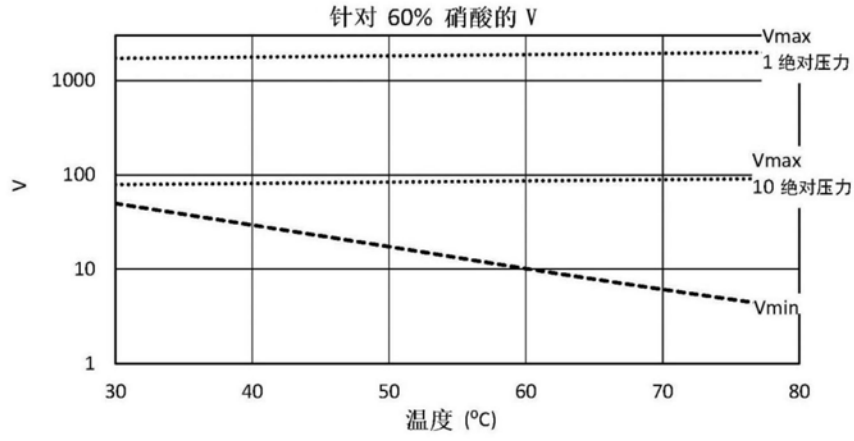
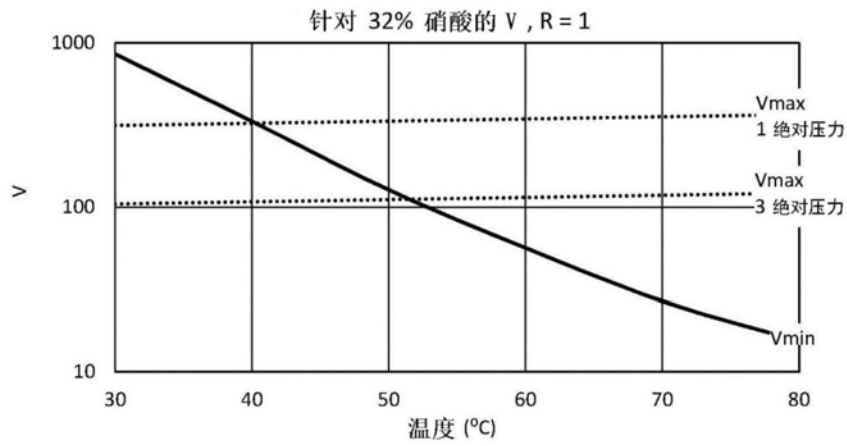


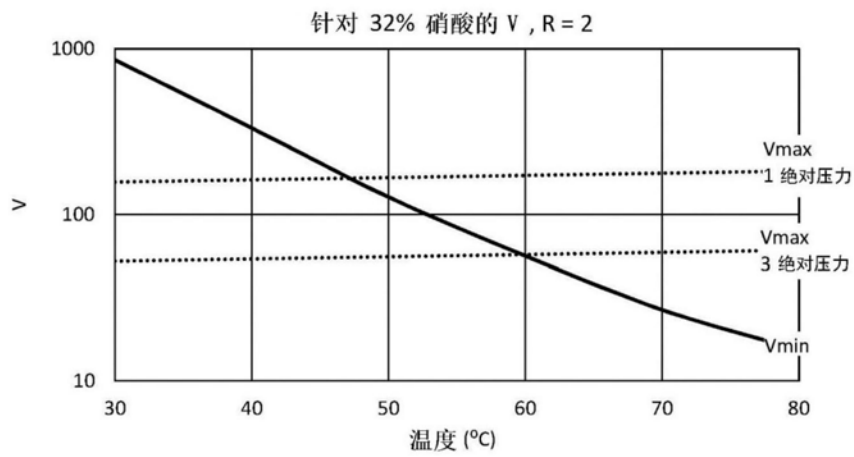
图3



(a)



(b)



(c)

图4

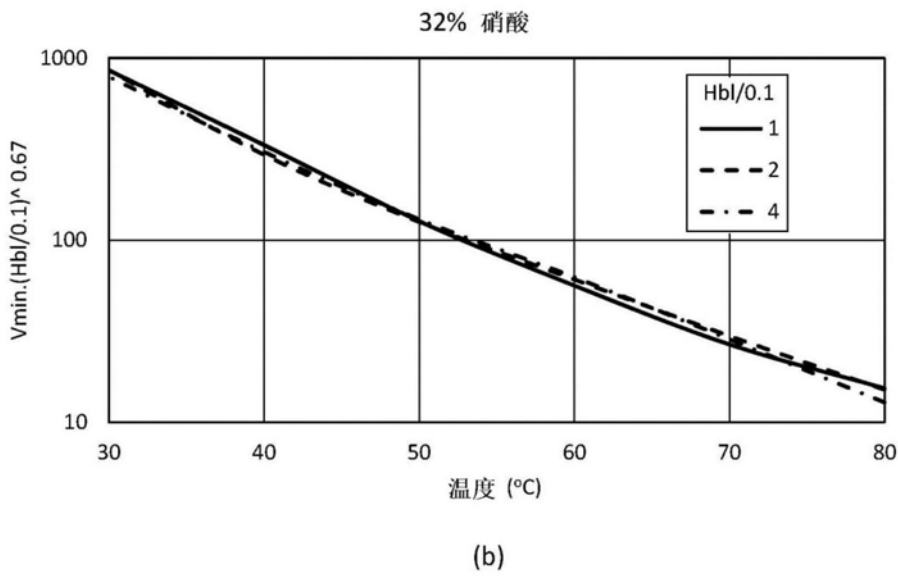
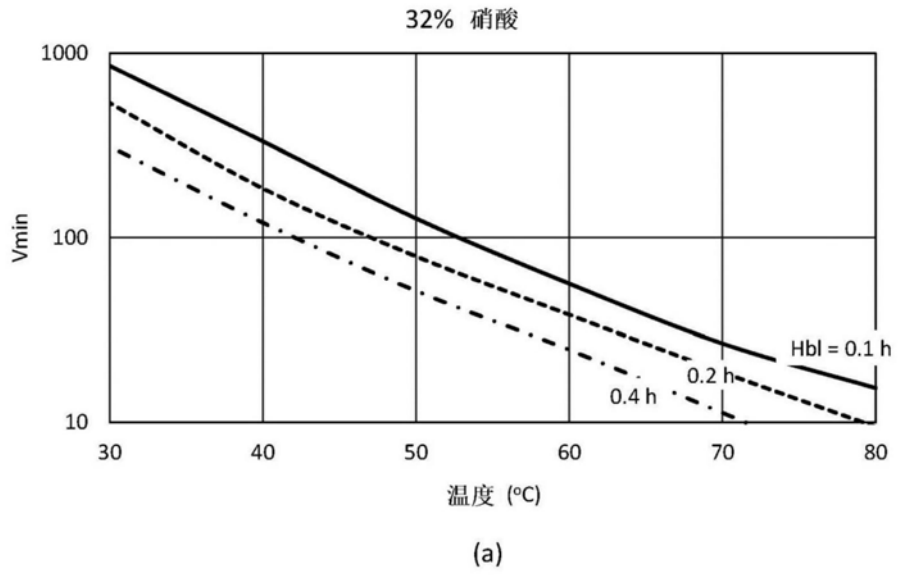


图5

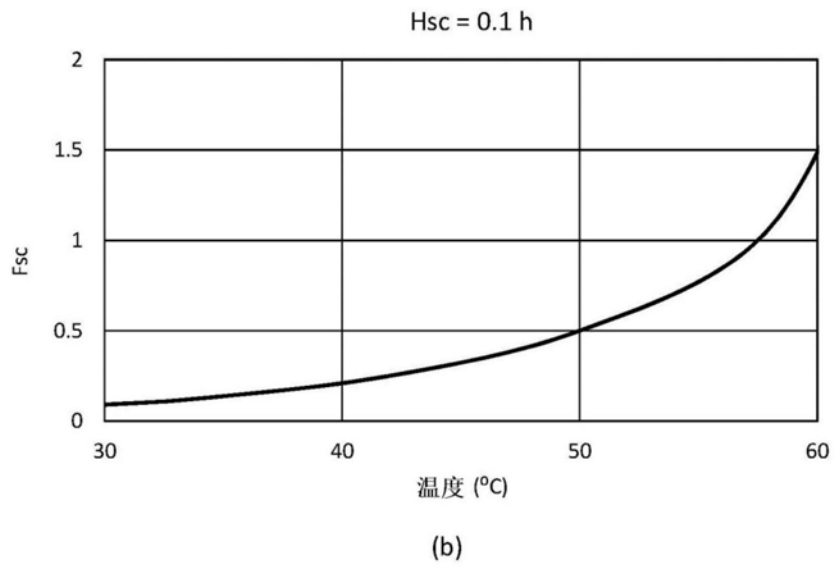
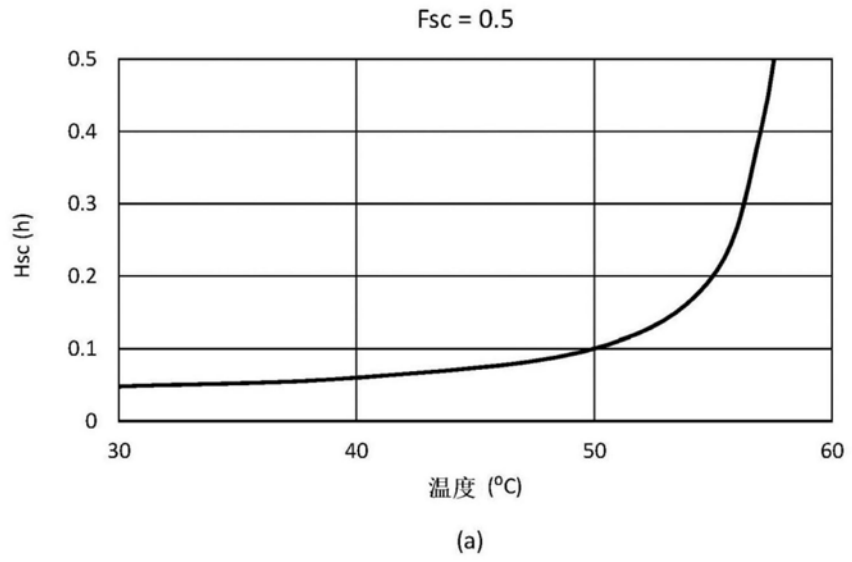


图6

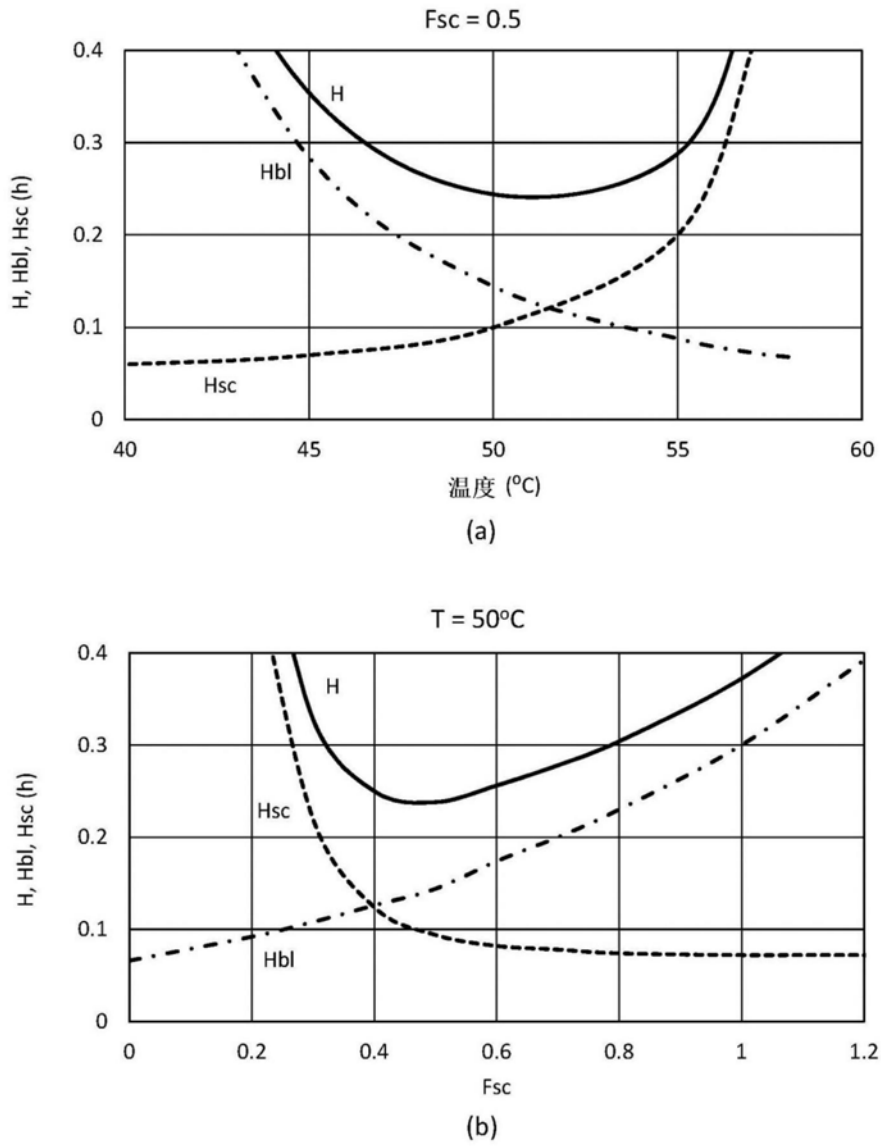


图7