



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117654399 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 08

(21) 申请号 202311657970.4

(22) 申请日 2023.12.05

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200030 上海市徐汇区梅陇路130号

申请人 宁波成舟化工工程技术有限公司

(72) 发明人 刘太泽 周生虎

(74) 专利代理机构 宁波成舟专利代理事务所

(普通合伙) 33306

专利代理师 董京杜

(51) Int. Cl.

B01J 19/00 (2006.01)

C07C 201/04 (2006.01)

C07C 203/00 (2006.01)

B01J 4/00 (2006.01)

B01D 45/08 (2006.01)

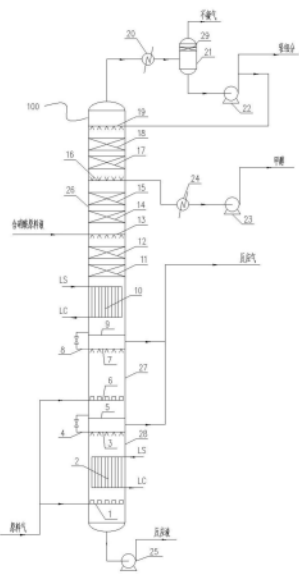
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种深度硝酸反应及甲醇回收系统和方法

(57) 摘要

本发明涉及煤化工技术领域,公开了一种深度硝酸反应及甲醇回收系统,包括浓缩分离段、预反应段、深度反应段、侧采冷却器、侧采泵、塔釜泵、塔顶冷凝器、塔顶分离罐、塔顶回流泵。还公开了一种深度硝酸反应及甲醇回收方法,原料液在浓缩分离段中实现轻组分、甲醇的分离回收,同时硝酸得到提浓,硝酸浓缩液及原料气在预反应段、深度反应段逆流接触反应,反应后气相经深度反应段上部气体出口与预反应段顶部排气出口汇合后去下游系统,反应液经深度反应段底部排液出口至塔釜泵,泵出口送下游系统。该非催化硝酸回收技术,硝酸回收率高,同时能实现甲醇、甲酸甲酯、甲缩醛、水等的分离,对于合成气制乙二醇装置安全运行、降本增效及环保意义重大。



1. 一种非催化硝酸反应及甲醇回收系统,其特征在于,包括塔体(100),所述塔体从上至下包括浓缩分离段(26)、预反应段(27)和深度反应段(28);

所述浓缩分离段(26)与预反应段(27)间用隔板二(9)隔开,且隔板二(9)两侧用连通管二(8)连通;

所述预反应段(27)与深度反应段(28)间用隔板一(5)隔开,且隔板一(5)两侧用连通管一(4)连通;

所述浓缩分离段(26)内设置有液体进料分布器(13)以连接外部含硝酸原料液,液体进料分布器(13)下方设置有二级内置加热器(10),二级内置加热器(10)上方设置有填料;所述浓缩分离段(26)塔顶设有气相出口,所述浓缩分离段(26)中上部设有侧采收集器(16)以连接甲醇侧采口;

所述预反应段(27)、深度反应段(28)顶部均设排气口,所述预反应段(27)、深度反应段(28)中下部分别连接外部原料气,所述深度反应段(28)底部设置排液出口。

2. 根据权利要求1所述的一种非催化硝酸反应及甲醇回收系统,其特征在于,所述液体进料分布器(13)与二级内置加热器(10)之间以及液体进料分布器(13)与塔顶之间均设置有填料,所述侧采收集器(16)与塔顶之间设置有填料;

优选的,所述液体进料分布器(13)与二级内置加热器(10)之间累积有一级填料(11)、二级填料(12),所述液体进料分布器(13)与塔顶之间累积有三级填料(14)、四级填料(15),所述侧采收集器(16)与塔顶之间累积有五级填料(17)、六级填料(18)。

3. 根据权利要求1所述的一种非催化硝酸反应及甲醇回收系统,其特征在于,所述预反应段(27)、深度反应段(28)中下部分别设置二级气体分布器(6)、一级气体分布器(1)以连接外部原料气;

优选的,所述预反应段(27)上部设置一级液体分布器(7)且一级液体分布器(7)的入料口连接连通管二(8)的出料口;

优选的,所述深度反应段(28)上部设置二级液体分布器(3)且二级液体分布器(3)的入料口连接连通管一(4)的出料口;

优选的,两个排气口通过管线汇合后与下游系统连接。

4. 根据权利要求3所述的一种非催化硝酸反应及甲醇回收系统,其特征在于,所述一级气体分布器(1)、二级气体分布器(6)选用直管挡板式、多孔直管式、双切向环流式、单切向环流式、切向号角式、双列叶片式分布器中的一种;

优选的,所述一级液体分布器(7)、二级液体分布器(3)选用喷头式、盘式、管式、槽式、槽盘式分布器中的一种。

5. 根据权利要求3所述的一种非催化硝酸反应及甲醇回收系统,其特征在于,所述深度反应段(28)内设有一级内置加热器(2);

优选的,所述一级内置加热器(2)设置在一级气体分布器(1)与二级液体分布器(3)之间。

6. 根据权利要求1或2所述的一种非催化硝酸反应及甲醇回收系统,其特征在于,所述塔顶内设置有冷凝器,冷凝器气相出口连通塔顶气相出口;

或所述塔顶气相出口外接塔顶冷凝器(20),塔顶冷凝器(20)物料出口连接塔顶分离罐(21),塔顶分离罐(21)的气相出口连接下游系统,液相出口连接塔顶回收泵(22),塔顶回收

泵 (22) 出料口一路连接至浓缩分离段 (26), 一路连接至罐区;

优选的, 所述塔顶分离罐 (21) 内设有除沫器 (29);

更优选的, 所述除沫器 (29) 选用丝网、旋流板式和折流板式除沫器中的一种。

7. 根据权利要求6所述的一种非催化硝酸反应及甲醇回收系统, 其特征在于, 所述深度反应段 (28) 底部排液出口连接塔釜泵 (25), 所述塔釜泵 (25) 连接回流管线通至预反应段或深度反应段;

优选的, 所述塔顶回收泵 (22) 出料口一路连接至浓缩分离段 (26) 的上部, 并与浓缩分离段 (26) 内填料上方的回流液体分布器 (19) 连接;

优选的, 所述回流液体分布器 (19) 选用喷头式、盘式、管式、槽式、槽盘式分布器中的一种。

8. 根据权利要求1所述的一种非催化硝酸反应及甲醇回收系统, 其特征在于, 所述甲醇侧采口外接侧采冷却器 (24), 侧采冷却器 (24) 的出料口连接侧采泵 (23), 侧采泵 (23) 出口连接罐区、液体进料分布器 (13);

优选的, 所述液体进料分布器 (13) 选用喷头式、盘式、管式、槽式、槽盘式分布器中的一种。

9. 一种深度硝酸反应及甲醇回收的方法, 其特征在于, 所述方法在上述权利要求1-8任一项所述的系统中运行:

将含硝酸原料液经过液体进料分布器 (13) 导入浓缩分离段 (26), 开启二级内置加热器 (10), 在塔顶气相出口采出气体和轻组分, 同时在浓缩分离段 (26) 中上部侧采口采出甲醇;

待浓缩分离段 (26) 底部液位达到一定值后, 开启连通管二 (8) 的电动阀, 预反应段 (27) 内二级气体分布器 (6) 通入原料气;

待预反应段 (27) 反应一段时间后, 开启连通管一 (4) 和一级内置加热器 (2), 深度反应段 (28) 内一级气体分布器 (1) 通入原料气;

反应结束后, 深度反应段 (28) 上部气体及预反应段 (27) 顶部气体汇合去下游系统, 反应液经塔底排液出口送下游系统。

10. 根据权利要求9所述的一种深度硝酸反应及甲醇回收的方法, 其特征在于, 还包括将塔顶采出气体和轻组分经过气液分离, 部分液体返回浓缩分离段 (26), 的步骤;

优选的, 二级内置加热器 (10) 的加热温度为40~200℃;

浓缩分离段 (26) 底部液位达到3~6米时开启连通管二 (8) 电动阀, 预反应段 (27) 温度为20~200℃, 压力为0.01~2.0MPaG, 液气比为0.1~50 (摩尔比), 停留时间0.1~50h;

待预反应段 (27) 底部液位达到2~5米时开启连通管一 (4) 和一级内置加热器 (2), 深度反应段 (28) 温度为20~200℃, 压力为0.01~2.0MPaG, 液气比为0.1~100 (摩尔比), 停留时间0.1~100h;

塔顶回流比为0.1~100。

一种深度硝酸反应及甲醇回收系统和方法

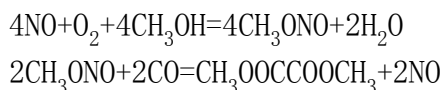
技术领域

[0001] 本发明属于煤化工技术领域,具体涉及一种深度硝酸反应及甲醇回收系统和方法。

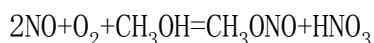
背景技术

[0002] 乙二醇是一种重要的大宗型有机化工原料,主要应用于聚酯、防冻剂、表面活性剂、透明注射剂、汽车防冻液等领域。乙二醇的生产方法主要有两种:石油路线和煤化工路线。石油路线是以乙烯为原料,通过氧化、水合反应制备得到乙二醇。煤化工路线是通过合成气制乙二醇,首先经偶联反应制备草酸二甲酯,草酸二甲酯加氢制备乙二醇。因我国“富煤贫油少气”的能源结构特点,发展煤化工具有重要的战略意义。经过近十年的发展,煤制乙二醇技术已日趋成熟,但物料及能量消耗有望进一步降低。

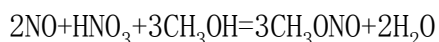
[0003] 在煤制乙二醇路线中,草酸二甲酯是经酯化、偶联两步反应制备得到的,主反应为:



其中一个副反应为:



副产物硝酸在酯化反应塔釜液相中的含量一般为2~5%,其余组分主要为甲醇、水、碳酸二甲酯、甲酸甲酯、甲缩醛等。最开始,酯化反应塔釜液是经回收有用组分,加入碱液中和处理后排入污水处理系统。但是这种处理方式碱液消耗量大,且系统中氮元素损失严重,增加了生产成本,同时给污水处理造成很大的负担。后经技术发展,采用了硝酸回收技术,同时往系统中补加少量硝酸以维持系统氮元素平衡,减少中和后产生的盐排放。即利用系统循环气中的一氧化氮与硝酸、甲醇反应,生产亚硝酸甲酯返回系统,减少氮元素损失,反应方程式为:



目前硝酸回收技术主要采用催化回收及非催化回收两种方式。专利CN109433200A公开了一种稀硝酸还原低负载量贵金属催化剂、制备及应用,硝酸转化率达90%以上,亚硝酸酯选择性达到100%。该专利需采用贵金属催化剂,催化剂成本高,后续回收处理麻烦。专利CN110856818A公开了一种稀硝酸还原转化用催化剂及其制备方法和应用,当溶液中稀硝酸浓度为1~10%时,转化后溶液中硝酸浓度不高于0.1%,硝酸转化率>95%,该专利仍需采用催化剂,催化剂一般使用寿命较短,需定期更换,增加了生产成本。

[0004] 现有的非催化硝酸回收反应系统采用普通的釜式反应器(参见图1),为延长反应停留时间,反应釜容积要大且需多台串联,气相分离空间有限,不利于反应产物的排出,不利于反应向正方向进行;还需要采用搅拌器进行搅拌,返混严重,且容易产生静电,存在安全隐患。另外,其转化率较低,需通过大量液相循环才能达到60~70%转化率,造成大量氮元素损失,中和用的碱液消耗增加,同时加重了污水处理的负担。

[0005] 此外,反应中过量的甲醇及副反应生成的甲酸甲酯、甲缩醛等需要设置专门的精馏系统来分离回收。

[0006] 因此,开发出一种非催化硝酸回收技术,且硝酸回收率高,同时能实现甲醇、甲酸甲酯、甲缩醛、水等的分离,对于合成气制乙二醇装置安全运行、降本增效及环保意义重大。

发明内容

[0007] 本发明的目的是解决上述问题之一,提供一种深度硝酸反应及甲醇回收系统和方法。

[0008] 本发明的目的是通过如下技术方案实现的:一种深度硝酸反应及甲醇回收系统,包括塔体,所述塔体从上至下包括浓缩分离段、预反应段和多段深度反应段;所述浓缩分离段与预反应段间用隔板二隔开,且隔板二两侧用连通管二连通;所述预反应段与深度反应段间用隔板一隔开,且隔板一两侧用连通管一连通;所述浓缩分离段内设置有液体进料分布器以连接外部含硝酸原料液,液体进料分布器下方设置有二级内置加热器,二级内置加热器上方设置有填料;所述浓缩分离段塔顶设有气相出口,所述浓缩分离段中上部设有侧采收集器以连接甲醇侧采口;所述预反应段、深度反应段顶部均设排气口,所述预反应段、深度反应段中下部分别连接外部原料气,所述深度反应段底部设置排液出口。

[0009] 在一个较佳的示例中,所述液体进料分布器与二级内置加热器之间以及液体进料分布器与塔顶之间均设置有填料,所述侧采收集器与塔顶之间设置有填料;

优选的,所述液体进料分布器与二级内置加热器之间累积有一级填料、二级填料,所述液体进料分布器与塔顶之间累积有三级填料、四级填料,所述侧采收集器与塔顶之间累积有五级填料、六级填料。

[0010] 在一个较佳的示例中,所述预反应段、深度反应段中下部分别设置二级气体分布器、一级气体分布器以连接外部原料气;

优选的,所述预反应段上部设置一级液体分布器且一级液体分布器的入料口连接连通管二的出料口;

优选的,所述深度反应段上部设置二级液体分布器且二级液体分布器的入料口连接连通管一的出料口;

优选的,两个排气口通过管线汇合后与下游系统连接。

[0011] 在一个较佳的示例中,所述一级气体分布器、二级气体分布器选用直管挡板式、多孔直管式、双切向环流式、单切向环流式、切向号角式、双列叶片式分布器中的一种;

优选的,所述一级液体分布器、二级液体分布器选用喷头式、盘式、管式、槽式、槽盘式分布器中的一种。

[0012] 在一个较佳的示例中,所述深度反应段内设置有一级内置加热器;

优选的,所述一级内置加热器设置在一级气体分布器与二级液体分布器之间。

[0013] 在一个较佳的示例中,所述塔顶内设置有冷凝器,冷凝器气相出口连通塔顶气相出口;

或所述塔顶气相出口外接塔顶冷凝器,塔顶冷凝器物料出口连接塔顶分离罐,塔顶分离罐的气相出口连接下游系统,液相出口连接塔顶回收泵,塔顶回收泵出料口一路连接至浓缩分离段,一路连接至罐区;

优选的,所述塔顶分离罐内设有除沫器;

更优选的,所述除沫器选用丝网、旋流板式和折流板式除沫器中的一种。

[0014] 在一个较佳的示例中,所述深度反应段底部排液出口连接塔釜泵,所述塔釜泵连接回流管线通至预反应段或深度反应段;

优选的,所述塔顶回收泵出料口一路连接至浓缩分离段的上部,并与浓缩分离段内填料上方的回流液体分布器连接;

优选的,所述回流液体分布器选用喷头式、盘式、管式、槽式、槽盘式分布器中的一种。

[0015] 在一个较佳的示例中,所述甲醇侧采口外接侧采冷却器,侧采冷却器的出料口连接侧采泵,侧采泵出口连接罐区、液体进料分布器;

优选的,所述液体进料分布器选用喷头式、盘式、管式、槽式、槽盘式分布器中的一种。

[0016] 一种深度硝酸反应及甲醇回收的方法,在上述系统中运行,包括如下步骤:

将含硝酸原料液经过液体进料分布器导入浓缩分离段,开启二级内置加热器,在塔顶气相出口采出气体和轻组分,同时在浓缩分离段中上部侧采口采出甲醇;

待浓缩分离段(26)底部液位达到一定值后,开启连通管二的电动阀,预反应段内二级气体分布器通入原料气;

待预反应段反应一段时间后,开启连通管一和一级内置加热器,深度反应段内一级气体分布器通入原料气;

反应结束后,深度反应段上部气体及预反应段顶部气体汇合去下游系统,反应液经塔底排液出口送下游系统。

[0017] 所述深度硝酸反应及甲醇回收的方法还包括将塔顶采出气体和轻组分经过气液分离,部分液体返回浓缩分离段的步骤。

[0018] 优选的,二级内置加热器的加热温度为40~200℃;

浓缩分离段底部液位达到3~6米时开启连通管二电动阀,预反应段温度为20~200℃,压力为0.01~2.0MPaG,液气比为0.1~50(摩尔比),停留时间0.1~50h;

待预反应段底部液位达到2~5米时开启连通管一和一级内置加热器,深度反应段温度为20~200℃,压力为0.01~2.0MPaG,液气比为0.1~100(摩尔比),停留时间0.1~100h;

塔顶回流比为0.1~100。

[0019] 本发明的有益效果如下:

1、通过填料将再沸的原料液进行分离,填料的数量及高度可根据需分离物料的难易程度来决定,通过填料增大塔内液体流动空间,增大气液接触面积,延长气液两相在塔内的停留时间,从而增大两相物质间的传质面积,提高塔的传质效率;

分离出的轻组分从塔顶排走、甲醇从侧采口采出,从而提高了进入预反应段的硝酸浓度,推动了反应的进行,提高了硝酸转化率;

预反应段与深度反应段为液相串联,进两段的原料气为并联的关系,可始终确保原料气中参与反应的NO的高浓度,又进一步提高了深度反应中硝酸的转化率。

[0020] 2、原料气采用乙二醇装置内循环气,成分(V%):5~15%NO、CO10~20%、N₂30~45%、CO₂5~10%、MN(亚硝酸甲酯)5~10%,这股气体为乙二醇装置内循环气,可直接内部利用,不需要额

外加入,节省物料能源。

[0021] 3、本发明系统采用一塔式浓缩分离+预反应+深度反应系统,含硝酸及甲醇原料液进入浓缩分离段,经浓缩分离后,可直接实现对轻组分及甲醇的分离回收,回收甲醇的浓度为100%,同时实现了对硝酸的浓缩,硝酸浓度至少提高两倍,浓缩后的硝酸更有利于提高硝酸还原反应的转化率。

[0022] 4、浓缩后的硝酸液进入预反应段,反应后的液体进入深度反应段进一步反应,含一氧化氮的混合气体分别进入预反应段及深度反应段,根据对本反应反应动力学研究,高浓度一氧化氮有利于低浓度硝酸的还原反应。同时,反应器两段均设置有气相分离空间,反应的气相生成物亚硝酸甲酯可从产物中很好的分离,进一步推动了反应向生成产物的一侧移动,从而实现硝酸的深度反应。

[0023] 5、预反应段及深度反应段可各自实现温度、液气比、停留时间的调节,根据反应程度调节各参数,进一步提升了硝酸转化率。

[0024] 6、当进料硝酸含量较高或要求出口硝酸含量进一步降低时,可增加预反应段或深度反应段段数,或塔釜泵增加回流返回至预反应段或深度反应段,可进一步提高硝酸转化率;若采用内置式塔顶冷凝器,可省掉塔顶回流泵及塔顶分离罐,采用重力回流,节约了投资及泵的能耗。

[0025] 7、本发明与目前广泛应用的带催化剂的反应器相比,不需要催化剂,且硝酸转化率达99%以上,同时实现了对轻组分、甲醇的分离回收,节约了催化剂费用及碱液的消耗量,可节约运行成本约30%。

[0026] 8、本发明与传统搅拌釜式反应器比,不需要搅拌器,避免了搅拌装置带入的安全隐患,且硝酸转化率提高了约30%,节约了硝酸及碱液的消耗,降低了后续轻组分、甲醇等的分离回收能耗及投资,同时减轻了污水处理的负担,可节约运行成本约40%。

附图说明

[0027] 图1为普通的非催化硝酸回收反应系统;

图2为本发明的非催化深度硝酸反应及甲醇回收系统。

[0028] 图中,100-塔体;1-一级气体分布器;2-一级内置加热器;3-二级液体分布器;4-连通管一;5-隔板一;6-二级气体分布器;7-一级液体分布器;8-连通管二;9-隔板二;10-二级内置加热器;11-一级填料;12-二级填料;13-液体进料分布器;14-三级填料;15-四级填料;16-侧采收集器;17-五级填料;18-六级填料;19-回流液体分布器;20-塔顶冷凝器;21-塔顶分离罐;22-塔顶回收泵;23-侧采泵;24-侧采冷却器;25-塔釜泵;26-浓缩分离段;27-预反应段;28-深度反应段;29-除沫器。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例与附图对本发明作进一步说明,但不限定本发明。

[0030] 实施例1

一种深度硝酸反应及甲醇回收系统,为塔体结构,包括浓缩分离段26、预反应段27、深度反应段28。所述浓缩分离段26的内部自下而上依次设置二级内置加热器10、一级填料11、二级填料12、液体进料分布器13、三级填料14、四级填料15、侧采收集器16、五级填料

17、六级填料18、回流液体分布器19;所述预反应段27的内部自下而上依次设置二级气体分布器6、一级液体分布器7;所述深度反应段28的内部自下而上依次设置一级气体分布器1、一级内置加热器2、二级液体分布器3。浓缩分离段26与预反应段27间用隔板二9隔开,液体经过连通管二8从浓缩分离段26底部进入预反应段27上部;预反应段27与深度反应段28间用隔板一5隔开,液体经过连通管一4从预反应段27底部进入深度反应段28上部。

[0031] 浓缩分离段26顶部设有气相出口,出口气相经塔顶冷凝器20冷凝后进入塔顶分离罐21,分离出的气相去下游系统,液相进入塔顶回收泵22,部分回流返回浓缩分离段上部,部分液相采出至罐区。

[0032] 浓缩分离段26中上部设有侧采口,侧采液相经侧采冷却器24冷却后进入侧采泵23,泵出口去罐区。

[0033] 预反应段27、深度反应段28顶部设排气口,两个排气口通过管线汇合后与下游系统连接。深度反应段28底部设置排液出口,排液出口设置塔釜泵25,经管线连接至下游系统。

[0034] 一级气体分布器1、二级气体分布器6选用直管挡板式、多孔直管式、双切向环流式、单切向环流式、切向号角式、双列叶片式分布器中的一种。一级液体分布器7、二级液体分布器3、液体进料分布器13、回流液体分布器19选用喷头式、盘式、管式、槽式、槽盘式分布器中的一种。一级内置加热器2、二级内置加热器10选用列管式、板式、翅片式、波纹管式、螺旋槽管式换热器中的一种。除沫器29选用丝网、旋流板式和折流板式除沫器29中的一种。

[0035] 所述深度硝酸反应及甲醇回收系统的工作原理为:含硝酸原料液经液体进料分布器13均匀分布到浓缩分离段26内,下部为提馏段,硝酸的浓度越往下越高,进料分布器往上为精馏段,轻组分浓度越往上越高。浓缩分离段26底部设置的二级内置加热器10为段内提供再沸热量,顶部设置的塔顶冷凝器20为段顶回流提供冷源。塔顶采出的轻组分主要为甲酸甲酯、甲缩醛等,塔侧采为甲醇。经浓缩分离后的硝酸含量约为12%,从浓缩分离段26底部经连通管8进入预反应段27。经一级液体分布器7均匀分布到预反应段27内,含一氧化氮的原料气经二级气体分布器6进入预反应段27内,一氧化氮、硝酸和甲醇在预反应段27内气液相逆流接触,充分混合反应。整个系统可以采用DCS控制,根据液位、压力、流量、温度等参数结合工艺需要来控制。

[0036] 预反应段27底部液体经连接管一4至二级液体分布器3均匀分布到深度反应段28中,含一氧化氮的原料气经一级气体分布器1进入深度反应段28中,气液相在反应器深度反应段内进行充分逆流接触,混合反应,一级内置加热器2为反应提供所需热量。反应后气相经深度反应段上部气体出口与预反应段27顶部排气出口汇合后去下游系统,反应液经反应器底部排液出口至塔釜泵25送下游系统。

[0037] 当进料硝酸含量较高或要求出口硝酸含量进一步降低时,可增加预反应段27或深度反应段28段数,或将塔釜泵25出口增加回流返回至预反应段27或深度反应段28,可进一步提高硝酸转化率。当然,为了节约投资及泵的能耗,可以将外置式冷凝器改为内置式,设置在所述塔顶内,将冷凝器气相出口连通塔顶气相出口,即可采用重力回流,省掉塔顶回流泵及塔顶分离罐。

[0038] 实施例2

一种深度硝酸反应及甲醇回收的方法,在上述系统中运行,包括如下步骤:

首先将含硝酸原料液(酯化反应的塔釜液)经过液体进料分布器13导入浓缩分离段26,开启二级内置加热器10,原料液在填料作用下气液分离,在塔顶气相出口采出气体和轻组分,同时在浓缩分离段26中上部侧采口采出甲醇;将塔顶采出气体和轻组分经过冷凝后再气液分离,部分液体返回浓缩分离段26;

待浓缩分离段(26)底部液位达到3~6米后,开启连通管二9的电动阀,预反应段27内二级气体分布器6通入含N₂O原料气;

待预反应段27底部液位达到2~5米后,开启连通管一4和一级内置加热器2,深度反应段28内一级气体分布器1通入含N₂O原料气;

在反应过程中,控制二级内置加热器10的加热温度为40~200℃;预反应段27温度为20~200℃,压力为0.01~2.0MPaG,液气比为0.1~50(摩尔比),停留时间0.1~50h;深度反应段28温度为20~200℃,压力为0.01~2.0MPaG,液气比为0.1~100(摩尔比),停留时间0.1~100h;塔顶回流比为0.1~100。

[0039] 所述含N₂O原料气选用乙二醇装置内循环气,成分(V%)为:5~15%N₂O,CO₂10~20%,N₂30~45%,CO₂5~10%,MN(亚硝酸甲酯)5~10%。

[0040] 在原料液和原料气的持续供应并保持预反应段27、深度反应段28液位下,上述三个阶段为连续进行状态。

[0041] 最终,除了回收的甲醇外,深度反应段28上部气体及预反应段顶27部气体汇合去下游系统,反应液经塔底排液出口经塔釜泵25送下游系统。

[0042] 实施例3

本实施例给出一个具体的原料液组成在上述系统中的处理情况:

所述原料液为20t/h的含硝酸、甲醇等的原料液,具体组成如下:

组分名称	甲醇	水	硝酸	甲酸甲酯	甲缩醛	碳酸二甲酯
质量分数w%	60	28	5	4.8	1.2	1

上述原料液经液体进料分布器13进入浓缩分离段26,段内气液相平衡,轻组分往塔上部流动,浓度越来越高,重组分往塔下部流动,浓度越来越高。塔顶气相经塔顶冷凝器20冷凝至10~40℃后,再送入塔顶分离罐21分离,分离出的气相进入下游系统,分离出的液相部分回流,部分采出,回流比为0.1~50,采出液相流量为1.9t/h,组分如下:

组分名称	甲醇	甲酸甲酯	甲缩醛	碳酸二甲酯
质量分数w%	26.3	50.5	12.6	10.5

浓缩分离段26中上部设置有侧采收集器16,从侧采收集器16侧采甲醇经冷却至40℃后经泵送至罐区,侧采甲醇含量为100%,采出量为10t/h。

[0043] 浓缩分离段26底部为分离轻组分及甲醇后的含硝酸浓缩液,流量为8.1t/h,具体组分如下:

组分名称	甲醇	水	硝酸
质量分数w%	18.8	68.9	12.3

硝酸浓缩液经连通管二8进入预反应段27,原料气经二级气体分布器6进入系统的预反应段27,硝酸浓缩液从一级液体分布器7均匀分布到预反应段27,硝酸浓缩液从上部向下部流动,原料气从下部向上部流动,气液两相在预反应段27内逆流接触,发生混合、反应。预反应段27反应温度为20~200℃,压力为0.01~2.0MPaG,液气比为0.1~50(摩尔比),停留时

间0.1~50h,出口反应液中硝酸含量为0.1%。反应后气体从预反应段27顶部排气口送往下游系统。预反应段27底部液体经连接管—4至二级液体分布器3均匀分布到系统深度反应段28中,原料气经一级气体分布器1进入深度反应段28中,气液相在深度反应段28内进行充分逆流接触,混合反应,一级内置加热器2为反应提供所需热量。原料气选用乙二醇装置内循环气,成分(V%)为:5~15%NO,CO10~20%,N₂30~45%,CO₂5~10%,MN(亚硝酸甲酯)5~10%。深度反应段28反应温度为20~200℃,压力为0.01~2.0MPaG,液气比为0.1~100(摩尔比),停留时间0.1~100h,出口反应液中硝酸含量为0.04%;反应后气相经深度反应段28上部气体出口与预反应段27顶部排气出口汇合后去下游系统,反应液经深度反应段28底部排液出口至塔釜泵25,泵出口送下游系统。

[0044] 实施例4

如图2所示是本发明一种深度硝酸反应及甲醇回收系统的结构示意图,包括浓缩分离段26、预反应段27、深度反应段28、侧采冷却器24、侧采泵23、塔釜泵25、塔顶冷凝器20、塔顶分离罐21、塔顶回流泵22。

[0045] 将20t/h原料液通入浓缩分离段26,原料液中硝酸含量5%,甲醇含量60%,浓缩分离段26底部温度80℃,塔顶温度65℃,二级内置加热器10蒸汽流量为8t/h,塔顶冷凝器20冷凝温度20℃,塔顶回流比为5,塔顶采出液相流量为1.9t/h,侧采甲醇流量为10t/h。同时将原料气通入系统预反应段27及深度反应段28中,原料气选用乙二醇装置内循环气,原料气中一氧化氮含量10%。原料液在浓缩分离段26中实现轻组分、甲醇的分离回收。同时硝酸得到提浓,硝酸浓度为12.3w%。硝酸浓缩液以流量为8.1t/h进入预反应段27,气液两相在预反应段27内逆流接触反应,预反应段27反应温度为75℃,压力为0.5MPaG,液气比为11(摩尔比),停留时间0.5h,出口反应液中硝酸含量为0.1%。液体经预反应段27反应后,靠重力流入深度反应段28,在深度反应段28中与进入的原料气进一步反应,深度反应段28中反应温度90℃,压力0.55MPaG,原料气进料量为15000Nm³/h,一级内置加热器1蒸汽流量为5t/h,反应器出口硝酸含量0.04%,硝酸转化率约99.72%。

[0046] 实施例5

如图2所示是本发明一种深度硝酸反应及甲醇回收系统的结构示意图,包括浓缩分离段26、预反应段27、深度反应段28、侧采冷却器24、侧采泵23、塔釜泵25、塔顶冷凝器20、塔顶分离罐21、塔顶回流泵22。

[0047] 将20t/h原料液通入浓缩分离段26,原料液中硝酸含量2%,甲醇含量60%,浓缩分离段26底部温度80℃,塔顶温度65℃,二级内置加热器10蒸汽流量为8t/h,塔顶冷凝器20冷凝温度20℃,塔顶回流比为5,塔顶采出液相流量为1.9t/h,侧采甲醇流量为10t/h。同时将原料气通入系统预反应段27及深度反应段28中,原料气选用乙二醇装置内循环气,原料气中一氧化氮含量10%。原料液在浓缩分离段26中实现轻组分、甲醇的分离回收。同时硝酸得到提浓,硝酸浓度为4.92w%。硝酸浓缩液以流量为8.1t/h进入预反应段27,气液两相在反应器内逆流接触反应,预反应段27反应温度为75℃,压力为0.5MPaG,液气比为11(摩尔比),停留时间0.5h,出口反应液中硝酸含量为0.1%。液体经预反应段27反应后,靠重力流入深度反应段28,在深度反应段28中与进入的原料气进一步反应,深度反应段28反应温度90℃,压力0.55MPaG,原料气进料量15000Nm³/h,一级内置加热器1蒸汽流量为5t/h,反应器出口硝酸含量0.03%,硝酸转化率约99.4%。

[0048] 实施例6

如图2所示是本发明一种深度硝酸反应及甲醇回收系统的结构示意图,包括浓缩分离段26、预反应段27、深度反应段28、侧采冷却器24、侧采泵23、塔釜泵25、塔顶冷凝器20、塔顶分离罐21、塔顶回流泵22。

[0049] 将20t/h原料液通入浓缩分离段26,原料液中硝酸含量3%,甲醇含量60%,浓缩分离段26底部温度80℃,塔顶温度65℃,二级内置加热器10蒸汽流量为8t/h,塔顶冷凝器20冷凝温度20℃,塔顶回流比为5,塔顶采出液相流量为1.9t/h,侧采甲醇流量为10t/h。同时将原料气通入系统预反应段27及深度反应段28中,原料气选用乙二醇装置内循环气,原料气中一氧化氮含量10%。原料液在浓缩分离段26中实现轻组分、甲醇的分离回收。同时硝酸得到提浓,硝酸浓度为7.38w%。硝酸浓缩液流量为8.1t/h进入预反应段27,气液两相在系统内逆流接触反应,预反应段27反应温度为75℃,压力为0.5MPaG,液气比为11(摩尔比),停留时间0.5h,出口反应液中硝酸含量为0.1%。液体经预反应段27反应后,靠重力流入深度反应段28,在深度反应段28中与进入的原料气进一步反应,深度反应段28反应温度90℃,压力0.55MPaG,原料气进料量15000Nm³/h,一级内置加热器1蒸汽流量为5t/h,反应器出口硝酸含量0.04%,硝酸转化率约99.5%。

[0050] 对比例1

如图1所示的现有技术系统,将20t/h原料液通入搅拌釜反应器中,原料液中硝酸含量5%,甲醇含量60%,同时将原料气分别通入并联的搅拌釜反应器中,原料气选用乙二醇装置内循环气,原料气中一氧化氮含量10%,在搅拌器的搅拌作用下发生硝酸还原反应,反应温度80℃,压力0.45MPaG,原料气进料量20000Nm³/h,循环泵流量600m³/h,反应釜出口反应液中硝酸含量1.75%,硝酸转化率约65%。

[0051] 对比例2

如图1所示的现有技术系统,将20t/h原料液通入搅拌釜反应器中,原料液中硝酸含量2%,甲醇含量60%,同时将原料气分别通入并联的搅拌釜反应器中,原料气选用乙二醇装置内循环气,原料气中一氧化氮含量10%,在搅拌器的搅拌作用下发生硝酸还原反应,反应温度80℃,压力0.45MPaG,原料气进料量20000Nm³/h,循环泵流量600m³/h,反应釜出口反应液中硝酸含量0.8%,硝酸转化率约60%。

[0052] 对比例3

如图1所示的现有技术系统,将20t/h原料液通入搅拌釜反应器中,原料液中硝酸含量3%,甲醇含量60%,同时将原料气分别通入并联的搅拌釜反应器中,原料气选用乙二醇装置内循环气,原料气中一氧化氮含量10%,在搅拌器的搅拌作用下发生硝酸还原反应,反应温度80℃,压力0.45MPaG,原料气进料量20000Nm³/h,循环泵流量600m³/h,反应釜出口反应液中硝酸含量1.14%,硝酸转化率约62%。

[0053] 需要说明的是,根据实际需要可以将预反应段27或深度反应段28增加段数,塔釜泵25增加回流管线至预反应段27或深度反应段28,进一步提高硝酸转化率。浓缩分离段26内的填料层的数量及参数情况可以根据需要布置调整。

[0054] 作为一种替代方案,塔顶冷凝器20也可以采用内置式冷凝器,相应的对管线进行调整即可。

[0055] 以上描述旨在是说明性的而不是限制性的,本领域的普通技术人员在本公开的范

围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。而且上述示例(或其一个或更多方案)可以彼此组合使用,并且考虑这些实施例可以以各种组合或排列彼此组合。

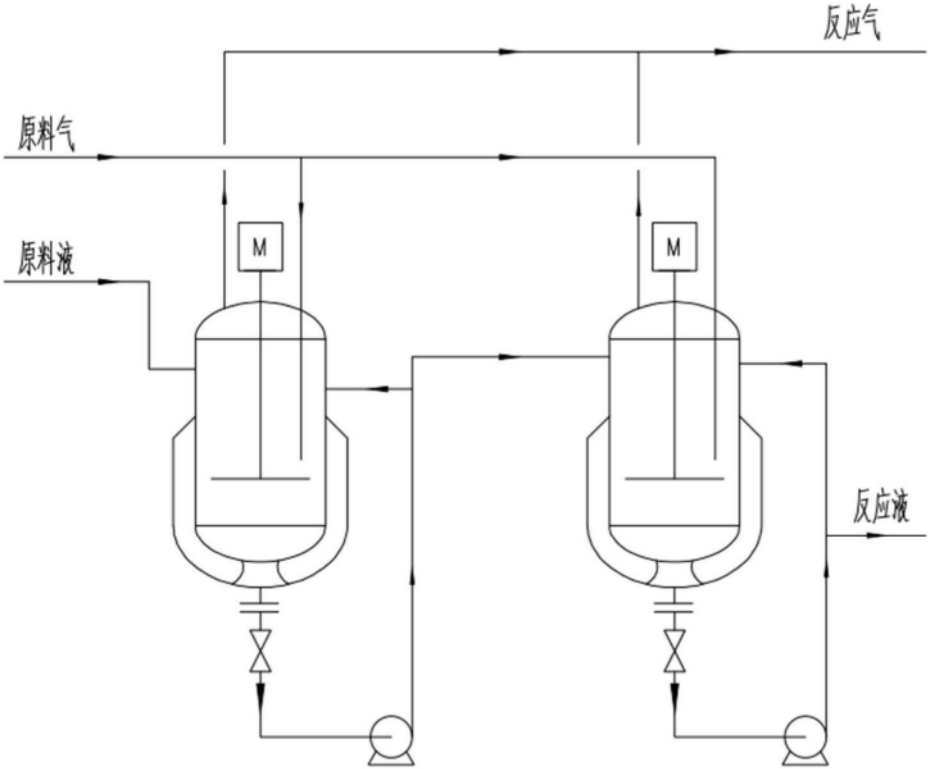


图1

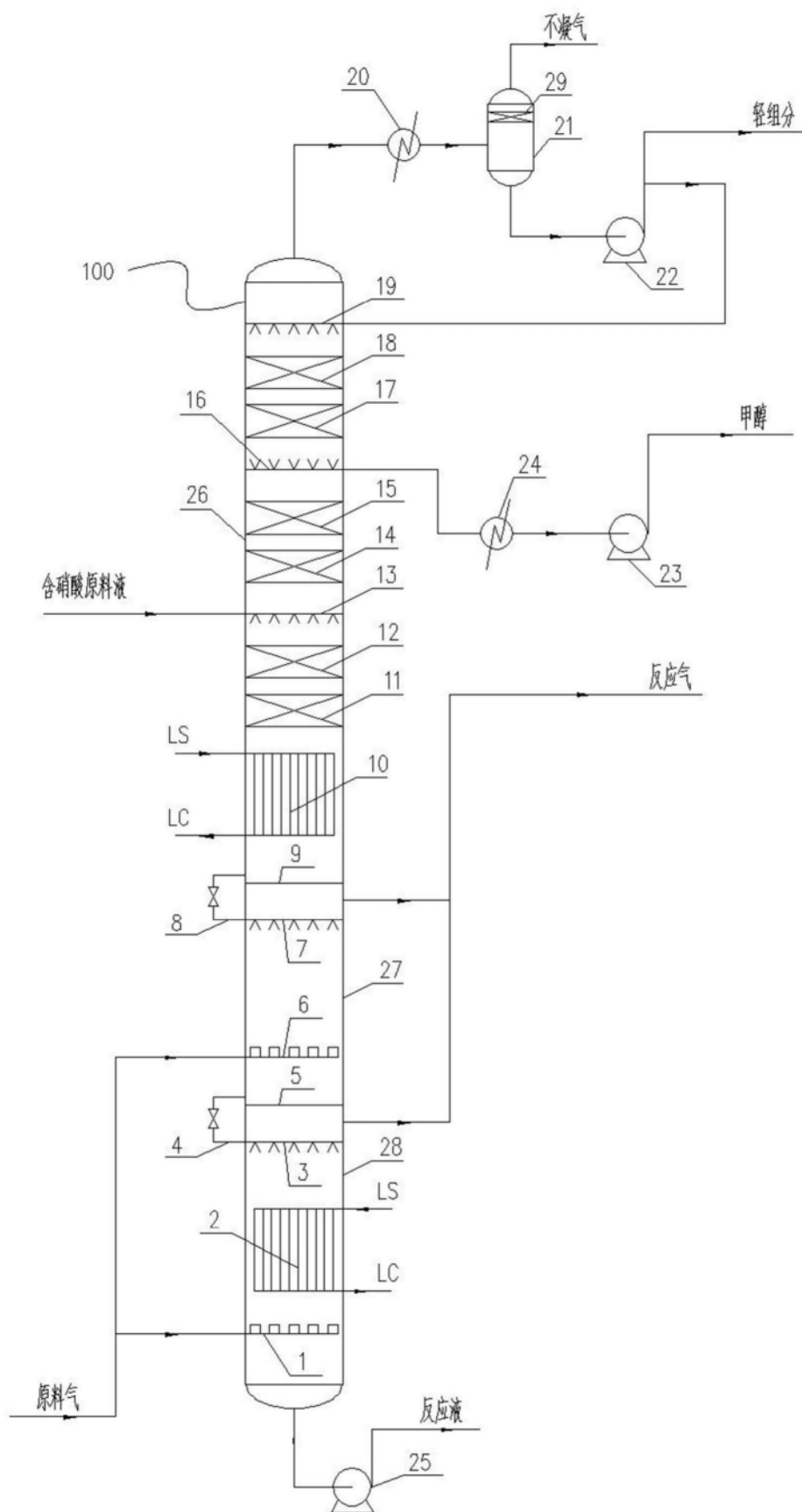


图2