

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202393571 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.03.14

(22) Дата подачи заявки
2022.07.15

(51) Int. Cl. *B01D 53/56* (2006.01)
C01B 21/26 (2006.01)
C01B 21/28 (2006.01)
C01B 21/40 (2006.01)
C01C 1/04 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И УСТАНОВКА С БЛОКОМ ПОДАЧИ КИСЛОРОДА

(31) 21185890.7

(32) 2021.07.15

(33) EP

(86) PCT/NL2022/050418

(87) WO 2023/287294 2023.01.19

(71) Заявитель:
СТАМИКАРБОН Б.В. (NL)

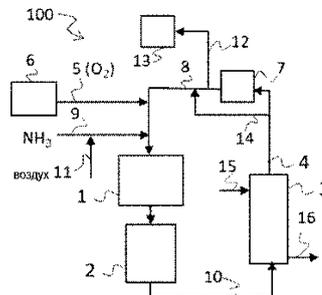
(72) Изобретатель:

Перес Сальмерон Кармен,
Якваньелло Альдо Мария, Добри
Джоуи, Муньос Лопес Мария Пас (NL)

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) Изобретение относится к способу и установке получения азотной кислоты. Способ включает подачу потока газообразного кислорода и аммиачного исходного сырья в топочную секцию. В вариантах осуществления часть потока (4) хвостового газа нагревают в секции (7) нагревания хвостовых газов и подают в топочную секцию (1).



A1

202393571

202393571

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И УСТАНОВКА С БЛОКОМ ПОДАЧИ КИСЛОРОДА

Область техники

Изобретение относится к получению азотной кислоты путем окисления исходного сырья NH_3 .

5

Уровень техники

Азотную кислоту (АК) в промышленных масштабах получают путем каталитического сжигания исходного сырья NH_3 . Энциклопедия промышленной химии Ульманна, глава «Азотная кислота, азотистая кислота и оксиды азота», 2012 г., содержит
10 общее описание таких установок и способов. Описанный там способ включает в себя три химических этапа: каталитическое сжигание аммиака кислородом воздуха с получением NO , окисление продукта NO до NO_2 и абсорбцию оксидов азота в воде с получением азотной кислоты в виде жидкого потока и хвостового газа. Для каталитического сжигания используются аммиачно-воздушные смеси.

15 Установка азотной кислоты, как правило, содержит топочную секцию, содержащую катализатор окисления аммиака, секцию охлаждения/конденсации, секцию абсорбции с выпускным отверстием для жидкости для потока азотной кислоты и выпускным отверстием для газа для хвостового газа. Абсорбционная секция, как правило, представляет собой абсорбционную колонну. Как правило, окисление также происходит в
20 колонне. Типичная установка с двумя давлениями описана в WO 2018/052304.

Трудности заключаются в том, что хвостовой газ из абсорбера содержат оксиды азота (NO_x), и выброс этого газового потока в атмосферу является нежелательным с экологической точки зрения, и, как правило, необходима очистка хвостового газа для
25 удаления NO_x . На практике используются различные подходы к снижению уровней NO_x в хвостовых газах, такие как улучшенная абсорбция, мокрая химическая очистка, адсорбция и каталитическое восстановление хвостовых газов (см., например, Энциклопедию Ульманна, Азотная кислота, параграф 1.4.2.3). Однако соблюдение современных строгих ограничений, налагаемых требованиями к охране окружающей среды, на выбросы NO_x остается сложной задачей. Обработка хвостовых газов также увеличивает капитальные
30 затраты (затраты на оборудование) и эксплуатационные расходы установки и технологического процесса.

В патенте США US3927182A описан способ получения азотной кислоты, в котором применяется подпиточный газообразный кислород, имеющий содержание молекулярного

кислорода от около 90 до 99 объемных процентов, в качестве источника подачи кислорода для способа, и рециркуляция по меньшей мере около 40 об. % хвостового газа. Утверждается, что при этом достигается существенное уменьшение количества оксидов азота, выбрасываемых в атмосферу. На Фиг. 2 документа US'182 показано, что если
5 используется газ для подачи кислорода с содержанием O_2 по меньшей мере 90 мол. %, то более 90 % хвостового газа рециркулируют. Часть хвостового газа подают непосредственно в дымовую трубу и выбрасывают в атмосферу.

Исходное сырье NH_3 для установки получения АК поступает из установки получения NH_3 , в которой H_2 и N_2 вступают во взаимодействие с образованием NH_3 . Во
10 многих существующих установках и способах H_2 исходное сырье для получения NH_3 поступает из установки синтез-газа, основанной на паровой конверсии углеводородного исходного сырья, в частности, основанной на, например, паровой конверсии метана. Паровая конверсия углеводородного исходного сырья требует интенсивного нагревания и, как правило, сопровождается значительными выбросами CO_2 .

15 В CN106185984A описана система на основе процесса электролиза водяного пара для совместного получения аммиака и азотной кислоты.

В CN109516445A описана методика получения азотной кислоты с замкнутым циклом путем сочетания электролиза воды и разделения воздуха.

Существует общая необходимость в сокращении выбросов CO_2 в химической
20 промышленности, в том числе при получении NH_3 , включая получение исходного сырья H_2 («зеленый водород»). Существует также тенденция применения электроэнергии, например, от солнечной энергии, гидроэнергии и энергии ветра для получения исходного сырья. Трудности заключаются в том, что солнечная энергия и энергия ветра являются нестабильными источниками энергии.

25 Сохраняется потребность в улучшенных установках и способах получения азотной кислоты. Например, необходимо создать установки и способы получения азотной кислоты, которые можно было бы гибко сочетать с расположенными выше по потоку производственными процессами и установками, в которых используется электричество. Существует также потребность в способах модификации существующих установок
30 азотной кислоты для получения выгоды от экологически чистого получения NH_3 .

Сущность изобретения

Изобретение в первом аспекте относится к способу получения азотной кислоты, осуществляемому в секции получения азотной кислоты, причем секция получения азотной
35 кислоты содержит топочную секцию, секцию охлаждения/конденсации и секцию

абсорбции, имеющую выпускное отверстие для потока хвостового газа, при этом способ включает в себя: а) обеспечение потока газообразного кислорода, содержащего по меньшей мере 90 об. % O_2 , из одного или большего количества блоков подачи кислорода; б) подачу указанного потока газообразного кислорода и аммиачного исходного сырья в
5 указанную топочную секцию; и с) при этом по меньшей мере часть, предпочтительно первую часть, указанного потока хвостового газа нагревают в секции нагревания хвостовых газов с получением потока нагретого хвостового газа и подают в указанную топочную секцию.

Изобретение также относится к установке получения азотной кислоты, содержащей
10 секцию получения азотной кислоты, содержащую топочную секцию, секцию охлаждения/конденсации и секцию абсорбции, имеющую выпускное отверстие для потока хвостового газа, при этом установка получения азотной кислоты дополнительно содержит первую поточную линию для хвостового газа из указанной секции абсорбции ко входу
15 указанной топочной секции через по меньшей мере один нагреватель секции нагревания хвостовых газов, и линию подачи потока газообразного кислорода из одного или большего количества блоков подачи кислорода в указанную топочную секцию, и вторую поточную линию для хвостового газа из указанной секции абсорбции в секцию обработки хвостовых газов.

Изобретение также относится к способу модификации существующей установки
20 получения азотной кислоты, при этом существующая установка получения азотной кислоты содержит топочную секцию, секцию охлаждения/конденсации, секцию абсорбции, имеющую выпускное отверстие для потока хвостового газа, секцию нагревания хвостовых газов и поточную линию для хвостового газа из указанной секции абсорбции в секцию обработки хвостовых газов и, необязательно, линию подачи воздуха,
25 содержащую воздушный компрессор, в указанную топочную секцию; способ включает добавление к указанной установке: поточной линии для хвостового газа от указанной секции абсорбции ко входу указанной топочной секции через по меньшей мере один нагреватель секции нагревания хвостовых газов, и линии подачи потока газообразного кислорода из одного или большего количества блоков подачи кислорода к указанной
30 топочной секции; предпочтительно с получением секцией получения азотной кислоты.

Краткое описание графических материалов

На Фиг. 1 схематически изображена типичная технологическая схема по изобретению.

На Фиг. 2 схематически изображена типичная установка получения азотной кислоты по
35 изобретению.

Любые варианты осуществления, проиллюстрированные на фигурах, являются только примерами и не ограничивают изобретение.

Подробное описание

5 В настоящем изобретении предложена установка получения азотной кислоты, содержащая секцию получения азотной кислоты, которая содержит топочную секцию, секцию охлаждения/конденсации и секцию абсорбции. Также предложен способ получения азотной кислоты, осуществляемый в такой установке получения азотной кислоты. В способе аммиак подвергают взаимодействию с кислородом в топочной секции
10 с помощью катализатора окисления аммиака. Выходящий поток из топочной секции охлаждают в секции охлаждения/конденсации. Выходящий поток из секции охлаждения/конденсации приводят в контакт с водой в секции абсорбции с получением потока жидкости, содержащего продукционную азотную кислоту и поток хвостового газа.

Способ и установка получения азотной кислоты относятся, например, к типу с
15 двумя давлениями или, например, к типу с одним давлением.

В некоторых вариантах осуществления способ и установка получения азотной кислоты относятся к типу с двумя давлениями, и секция абсорбции работает при давлении, например, от 10 Бар до 14 Бар. Термин «с двумя давлениями» означает, что в этих вариантах осуществления в производственном процессе используют разные давления
20 в реакторе (например, от 4 Бар до 6 Бар) и в секции абсорбции. В других вариантах осуществления установка и способ относятся к типу с одним давлением, при этом реактор и секция абсорбции работают при одном и том же давлении.

В топочной секции кислород и аммиак подвергают взаимодействию с получением потока обжигового газа. Поток обжигового газа содержит диоксид азота, образующийся
25 при окислении оксида азота, и дополнительно некоторое количество неокисленного оксида азота, закиси азота (N_2O) в качестве побочного продукта, а также, возможно, N_2 в качестве побочного продукта и воду, полученную от окисления аммиака.

Топочная секция содержит, в частности, реактор, содержащий топочную камеру. Реактор содержит, например, устье топки, газораспределитель, по меньшей мере одну
30 катализаторную сетку или множество катализаторных сеток и необязательно корпус. Как правило, реактор содержит топочную камеру, в которую помещен подходящий катализатор. Катализаторы окисления аммиака известны специалисту в данной области техники и обычно содержат благородный металл. Типичным способом подачи катализатора является использование одной или большего количества проволочных сеток,
35 таких как стопка проволочных сеток, размещенная внутри реактора, например, в топочной

камере. Предпочтительным металлическим катализатором является комбинация платины и родия, а именно стопка платино-родиевых сеток, например изготовленная путем вязания тонкой проволоки.

Используемая в настоящем документе «секция охлаждения/конденсации» содержит
5 секцию охлаждения газа и секцию конденсации, необязательно объединенные в единый блок.

В секции охлаждения газа поток топочного газа подвергают охлаждению, как правило, путем теплообмена с охлаждающей жидкостью и/или технологическим потоком, подлежащим нагреванию, с получением охлажденного потока топочного газа, и,
10 например, путем поднятия пара на стороне охлаждающей жидкости. Секция охлаждения газа содержит, например, одну или большее количество теплообменных секций.

В секции конденсации указанный поток охлажденного топочного газа подвергают конденсации с получением раствора азотной кислоты и потока газа несконденсировавшихся оксидов азота (NO_x).

В секции абсорбции поток газообразных оксидов азота подвергают абсорбции в
15 воде для получения потока сырой азотной кислоты и хвостового газа, содержащего в основном N_2 , некоторые оксиды азота, такие как NO_x (оксид азота и диоксид азота), закись азота (N_2O) и любой избыточный кислород. Предпочтительно в этой секции газу дают время пребывания, позволяющее NO дополнительно окислиться до NO_2 .
20 Абсорбционная секция, как правило, представляет собой абсорбционную/окислительную колонну.

Секция абсорбции, например, содержит впускное отверстие, соединенное с выпускным отверстием для жидкости секции охлаждения/конденсации, и впускное отверстие, соединенное с выпускным отверстием для газа секции
25 охлаждения/конденсации, впускное отверстие для воды, выпускное отверстие для жидкости для потока азотной кислоты и выпускное отверстие для газа для хвостового газа. Поток жидкой азотной кислоты, например, подают в секцию очистки азотной кислоты от растворенных оксидов азота.

Ниже по потоку от реактора, необязательно с помощью дополнительного
30 оборудования, такого как блок окисления оксида азота в диоксид азота, предусмотрена секция охлаждения газа. Указанный блок окисления может, например, работать путем обеспечения времени пребывания газообразного NO_x для превращения NO в NO_2 . Секция охлаждения газа имеет впускное отверстие для газа, которое находится в гидравлическом сообщении (прямо или косвенно) с выпускным отверстием для топочного газа реактора.
35 Секция охлаждения газа может иметь традиционную компоновку, например содержащую

один или большее количество кожухотрубных теплообменников. Например, секция охлаждения газа содержит один или большее количество теплообменников, которые выполнены с возможностью иметь контакт для теплопередачи через стенку между потоком газа, образующимся в результате химической конверсии в установке (т.е. потоком технологического газа), и рабочей средой и/или технологическим потоком, подлежащим нагреванию. Рабочая среда, как правило, представляет собой воду или пар, которые обычно предоставляются в виде отдельной проточной системы или контура в установке. Такой теплообменник, в котором используется вода или пар в качестве охлаждающей жидкости, именуется паровым теплообменником. Секция охлаждения газа содержит, например, один или большее количество таких паровых теплообменников и необязательно один или большее количество других теплообменников. Теплообмен с паровым контуром обычно используют для выработки перегретого пара, и один или большее количество теплообменников иногда также именуется перегревателями. В предпочтительном варианте осуществления газовый поток из топки охлаждают с помощью пароперегревателя. Образующийся пар используют, например, для привода вращающегося оборудования, например, воздушного компрессора (и/или компрессора оксидов азота) и/или для отвода пара. В некоторых вариантах осуществления способ и установка относятся к типу с двумя давлениями, и, например, используют компрессор NO_x .

В интересном варианте осуществления секция охлаждения газов дополнительно содержит теплообменник, который представляет собой паровой испаритель для поднятия пара, и теплообменник, который представляет собой экономайзер. Паровой испаритель и экономайзер представляют собой, в частности, часть так называемого парового контура.

В некоторых вариантах осуществления секция охлаждения содержит нагреватель хвостовых газов, при этом нагреватель хвостовых газов представляет собой теплообменник между потоком технологического газа (обжиговым газом), подлежащим охлаждению, и хвостовым газом, подлежащим нагреванию.

Поток технологического газа охлаждается с помощью теплообменников, продукт секции охлаждения газов именуется охлажденным топочным газом, для которого секция охлаждения газов имеет выпускное отверстие для газа, которое находится в гидравлическом сообщении, прямо или косвенно, со следующей расположенной ниже по потоку секцией, т.е. секцией конденсации.

Таким образом, секция конденсации имеет выпускное отверстие для газа, которое находится в гидравлическом сообщении с выпускным отверстием для охлажденного топочного газа секции охлаждения газа. В процессе получения азотной кислоты на основе

окисления аммиака газовый поток, образующийся в результате окисления, т.е. топочный газ, обязательно будет содержать воду, так как образуется в результате взаимодействия аммиака и кислорода. Понятно, что в воде диоксид азота образует азотную кислоту. Секция конденсации выполнена с возможностью обеспечения возможности этого
5 посредством конденсации охлажденного топочного газа, который содержит водяной пар. В результате этой конденсации образуется водный конденсат азотной кислоты, который, как правило, называют слабой азотной кислотой. Что касается условий конденсации водяных паров, то следует понимать, что виды и количества газов, которые не участвуют в образовании водного конденсата азотной кислоты, останутся в газовой фазе. Это
10 относится, в частности, к несконденсировавшимся оксидам азота, содержащим любой избыточный диоксид азота, оксид азота, содержащий оксид азота, образующийся в результате взаимодействия между диоксидом азота и водой, а также любой изначально присутствующий неокисленный оксид азота, и закись азота. Соответственно, конденсатор имеет выпускное отверстие для жидкости для водного конденсата азотной кислоты и
15 выпускное отверстие для газа для потока несконденсировавшихся газообразных оксидов азота. Секция конденсации может представлять собой традиционный конденсационный аппарат, например кожухотрубный конденсатор.

В интересном варианте осуществления способ и установка относятся к типу с двумя давлениями, а секция конденсации содержит секцию конденсации низкого
20 давления и секцию конденсации высокого давления, при этом поток азотистого газа, выходящий из секции конденсации низкого давления, сжимают перед подачей в камеру конденсации высокого давления.

Предпочтительно использовать расширитель. Расширитель связан с компрессором, например, с воздушным компрессором и/или с компрессором, который служит для
25 повышения давления в секции конденсации в процессе с двумя давлениями. Соответственно, секция конденсации низкого давления содержит нагреватель хвостовых газов и охладитель/конденсатор низкого давления. В типичном варианте осуществления технологический газ подают из парового испарителя в теплообменник для теплообменного контакта с хвостовым газом, подлежащим нагреванию, и затем подают в
30 отдельный теплообменник, в котором используется охлаждающая вода.

В этом варианте осуществления с двумя давлениями поток оксидов азота, выходящий из секции низкого давления, направляют в секцию конденсации высокого давления через компрессор. Этот компрессор (компрессор оксидов азота) располагают ниже по потоку от секции охлаждения газа (секции охлаждения/конденсации низкого
35 давления) и выше по потоку от секции конденсации высокого давления, при этом

термины «ниже по потоку» и «выше по потоку» относятся к потоку технологического газа. Секция конденсации высокого давления способа и установки с двумя давлениями содержит охладитель газообразных оксидов азота высокого давления и охладитель/конденсатор высокого давления. Поток производной кислоты, выходящий
5 из секции конденсации высокого давления, направляют в секцию абсорбции/окисления.

Чтобы завершить образование азотной кислоты также на основе избыточного диоксида азота, несконденсировавшегося водой, газовый поток оксидов азота, полученный из конденсатора, в частности из конденсатора высокого давления в способе с двумя давлениями, впоследствии подвергают абсорбции в подходящей водной жидкости.

10 Перед абсорбцией газу предпочтительно обеспечивают время пребывания, обеспечивающее дальнейшее окисление NO в NO₂. Водная жидкость может представлять собой воду как таковую, но она также может представлять собой разбавленный раствор азотной кислоты. В последнем случае в результате поглощения диоксида азота разбавленный раствор азотной кислоты превратится в более концентрированный раствор
15 азотной кислоты. Предпочтительно тепло абсорбции отводится охлаждающей водой, как правило, на тарелках абсорбционной колонны. Абсорбцию проводят в секции абсорбции. Эта секция имеет, соответственно, впускное отверстие для газа, которое, прямо или косвенно, находится в гидравлическом сообщении с выпускным отверстием для газа секции конденсации. Понятно, что посредством абсорбции в воде диоксид азота образует
20 азотную кислоту.

Секция абсорбции, которая, как правило, содержит абсорбционную колонну, предпочтительно работает также как секция окисления, чтобы обеспечить возможность образования дополнительного диоксида азота из неизбежно присутствующего оксида азота, например, в результате взаимодействия диоксида азота с водой. Для этого,
25 например, поток вторичного воздуха вводят в продувочную колонну, и кислородсодержащий газ подают из продувочной колонны в абсорбционную колонну, например, указанный газ смешивают с потоком газообразных оксидов азота, полученным из конденсатора, для повторного окисления NO, который образуется в результате реакции NO₂ с H₂O. Этот вторичный воздух также удаляет NO₂ из производной кислоты в
30 продувочной колонне. В варианте с одним давлением продувочная колонна необязательно представлена как нижняя часть абсорбционной колонны.

Водный конденсат азотной кислоты, полученный в конденсаторе, подают, прямо или косвенно, в секцию абсорбции. С этой целью секция абсорбции содержит впускное отверстие для жидкости, которое находится в гидравлическом сообщении с выпускным
35 отверстием для жидкости секции конденсации. Секция абсорбции, такая как секция

абсорбции/окисления, дает поток сырой азотной кислоты и хвостовой газ из оксидов азота. Хвостовой газ содержит NO_x (неокисленный оксид азота и непрореагировавший диоксид азота) и закись азота (N_2O). Соответственно, секция абсорбции содержит выпускное отверстие для газа для хвостового газа из оксидов азота и выпускное отверстие
5 для жидкости для потока сырой азотной кислоты. Поток сырой азотной кислоты, например, подают в секцию очистки азотной кислоты от растворенных оксидов азота.

Установка азотной кислоты, предложенная в настоящем изобретении, предпочтительно содержит секцию обработки хвостовых газов, куда поступает по меньшей мере часть указанного хвостового газа.

10 Секция обработки хвостовых газов содержит зону удаления газообразных оксидов азота (NO_x и N_2O), в которой азотистый газ, поступающий на вход зоны удаления газообразных оксидов азота, подвергают очистке с образованием очищенного хвостового газа. При очистке используют, например, катализатор, в частности каталитическое восстановление. Очищенный хвостовой газ, например, подвергают расширению.
15 Расширенный очищенный хвостовой газ, например, охлаждают и выбрасывают в атмосферу.

Секция обработки хвостовых газов, в частности зона удаления газообразных оксидов азота, содержит, например, очистной реактор, содержащий каталитический слой для удаления N_2O и слой катализатора для удаления NO_x , расположенные
20 последовательно, при этом один или большее количество слоев катализатора для удаления NO_x расположены после слоя катализатора для удаления N_2O . Такая секция может использоваться, например, в способе с двумя давлениями и/или в способе с одним давлением.

Например, N_2O преобразуют в два этапа: на первом этапе N_2O разлагают на O_2 и N_2
25 с помощью катализатора. Например, используют железосодержащий цеолитный катализатор. На втором этапе NO_x смешивают с впрыскиваемым NH_3 для получения N_2 и H_2O . Например, используют железосодержащий цеолитный катализатор.

Первый расположенный выше по потоку слой катализатора используют для
удаления N_2O . Первый слой катализатора предпочтительно принимает только хвостовой
30 газ.

Слой катализатора для удаления N_2O предпочтительно работает при температуре в диапазоне от $400\text{ }^\circ\text{C}$ до $490\text{ }^\circ\text{C}$, например, в способе с двумя давлениями.

Очистной реактор содержит, например, один или большее количество расположенных ниже по потоку слоев катализатора, используемых для удаления NO_x .

Предпочтительно NH_3 добавляют в хвостовой газ ниже по потоку от слоя катализатора, который используется для удаления N_2O . NH_3 можно использовать для восстановления NO_x . В некоторых вариантах осуществления очистной реактор содержит рассеиватель аммиака ниже по потоку от слоя катализатора для удаления N_2O и выше по
5 потоку от слоя катализатора для удаления NO_x .

В предпочтительно варианте осуществления хвостовые газы взаимодействуют с аммиаком под воздействием катализатора, такого как катализатор из неблагородного металла, по уравнению реакции (1), с образованием азота и паров воды, которые можно безопасно высвободить в атмосферу.



В некоторых других вариантах осуществления очистной реактор содержит один слой для восстановления как N_2O , так и NO_2 , и природный газ добавляют в газовый поток выше по потоку от слоя катализатора для удаления N_2O , а аммиак добавляют для восстановления NO_2 . Этот вариант осуществления преимущественно используется с
15 хвостовым газом с более низкой температурой на входе в очистной реактор.

Расширение очищенного хвостового газа производит работу, которую обычно применяют для привода турбины (которая служит наряду с паровой турбиной, использующей пар, образующийся в процессе, и/или газовой турбиной) для привода одного или большего количества компрессоров. Это, как правило, относится к
20 предпочтительному воздушному компрессору, применяемому предпочтительно для подачи воздуха в процесс окисления, и/или относится к компрессору NO_x варианта осуществления с двумя давлениями; эти компрессоры могут быть объединены в одно устройство или, например, быть двумя разными секциями, соединенными в единую карданным валом.

25 Предпочтительно очистной реактор является относительно небольшим в некоторых вариантах осуществления с относительно небольшим объемом катализатора относительно объема получения азотной кислоты благодаря (частичной) рециркуляции хвостового газа в топку.

Способ по изобретению включает в себя подачу потока газообразного кислорода из
30 одной или большего количества блоков подачи кислорода и подачу потока газообразного кислорода в топочную секцию после подачи аммиачного исходного сырья в топочную секцию. Блок подачи кислорода предпочтительно содержит электролизер, более предпочтительно блок электролиза воды, в котором поток газообразного H_2 и поток газообразного кислорода получают электролизом, предпочтительно электролизом воды,
35 более предпочтительно электролизом жидкой воды.

Блок подачи кислорода может также содержать блок разделения воздуха. В некоторых вариантах осуществления блоки подачи кислорода содержат как электролизер, так и блок разделения воздуха. В некоторых вариантах осуществления поток газообразного кислорода поступает только из блока электролиза, а в реактор также
5 поступает воздух.

Поток газообразного кислорода содержит по меньшей мере 90 об. % O_2 , например, по меньшей мере 95 об. % O_2 или по меньшей мере 99 об. % O_2 , или по меньшей мере 99,9 об. % O_2 . Кислород высокой чистоты может способствовать стабильной работе топочной секции.

10 Например, блок электролиза воды можно использовать для получения такого потока газообразного кислорода высокой чистоты. Возможны также другие источники потока газообразного кислорода. Например, может быть использован блок образования азота. Например, блок разделения воздуха (БРВ) с кондиционированием потока кислорода из БРВ используют для получения потока газообразного кислорода высокой чистоты.

15 Подходящие типы электролизеров включают в себя щелочной электролизер, твердооксидный электролизер и электролизер с протонообменной мембраной (ПОМ). При необходимости компрессор и/или нагнетательный вентилятор можно использовать для сжатия потока кислорода до рабочего давления реактора. В вариантах осуществления с электролизером ПОМ поток газообразного кислорода может иметь давление, например, от
20 20 Бар до 30 Бар.

Предпочтительно установка дополнительно содержит линию подачи воздуха для подачи воздуха в топку. Линия подачи воздуха содержит, например, воздушный компрессор. Преимущественно рециркуляция по меньшей мере части хвостового газа обеспечивает более низкую нагрузку на воздушный компрессор в способе по
25 изобретению. Преимущественно можно использовать высокоэффективный воздушный компрессор. Даже при низкой температуре сжатого воздуха хорошие температуры газового потока в топку могут быть достигнуты за счет включения по меньшей мере части нагретого потока хвостового газа в газовый поток в топку.

Предпочтительно установка содержит средства в линии подачи воздуха для
30 регулирования количества воздуха, подаваемого в топку, например, за счет работы воздушного компрессора.

Предпочтительно в способе воздух подают в топку в течение по меньшей мере части времени, например, постоянно или периодами. Это обеспечивает то преимущество, что в вариантах осуществления, в которых в предпочтительном блоке электролиза воды
35 используется электричество из нестабильных источников, таких как солнечная энергия

и/или энергия ветра, в топку можно подавать больше воздуха в то время, когда блок электролиза воды работает при более низкой или нулевой скорости получения кислорода. Это преимущественно обеспечивает стабильную работу установки даже при нестабильных источниках энергии, в частности стабильное давление в топке, тем самым
5 обеспечивая постоянную концентрацию азотной кислоты. Кислород, содержащийся в воздухе, может взаимодействовать с аммиачным сырьем, например, из блока хранения аммиака и/или из установки аммиака.

В некоторых вариантах осуществления секция получения азотной кислоты способна работать как в первом режиме, в котором используют кислород из одной или
10 большего количества блоков подачи кислорода, например, из блока электролиза воды, и аммиачное исходное сырье из установки аммиака, так и во втором режиме, в котором используют кислород из воздуха и аммиачное исходное сырье из блока хранения аммиака. Предпочтительно во втором режиме весь кислород, подаваемый в топку, предоставляется в виде воздуха. В этом варианте осуществления установка может предполагать большую
15 гибкость. Стоимость оборудования может быть относительно выше.

В предпочтительном варианте осуществления, в котором блок электролиза воды используют для получения части или всего потока газообразного кислорода, поток газообразного водорода из блока электролиза воды предпочтительно подвергают взаимодействию с N_2 в установке аммиака с получением по меньшей мере части
20 исходного сырья NH_3 установки и способа получения азотной кислоты. Таким образом, как поток H_2 , так и поток O_2 из блока электролиза воды эффективно используют в получении азотной кислоты, в отличие от концепций, в которых получают только аммиак и выбрасывают в атмосферу кислород.

Обычно исходное сырье NH_3 для получения азотной кислоты образуется путем
25 взаимодействия исходного сырья N_2 с исходным сырьем H_2 в установке аммиака. Предпочтительно исходное сырье H_2 получают электролизом воды. Предпочтительно исходное сырье N_2 обеспечивают по меньшей мере частично с помощью блока разделения воздуха (БРВ), например, блока криогенного разделения воздуха, или, например, из блока вакуумной адсорбции с переменным давлением, используя, например, цеолит или,
30 например, БРВ на мембранной основе.

Используемый в настоящем документе термин БРВ не ограничивается устройствами криогенного разделения, но также включает в себя устройства, основанные на адсорбции при колебаниях давления, и устройства, основанные на мембранном разделении. В широком смысле такие устройства можно именовать блоками образования
35 азота.

Как правило, БРВ также обеспечивает поток газообразного кислорода или поток обогащенного кислородом воздуха, который также подают в топочную секцию секции получения азотной кислоты. Предпочтительное наличие блока обработки хвостовых газов в секции получения азотной кислоты может позволить перерабатывать в топочной секции
5 потоки кислородсодержащего газа, которые не имеют очень высокой чистоты по кислороду, например потоки кислородсодержащего газа из БРВ, используемого для получения исходного сырья N_2 для установки аммиака. Наличие блока обработки хвостовых газов также обеспечивает целевую гибкость при модификации существующей установки получения азотной кислоты, содержащей установку аммиака и секцию
10 получения азотной кислоты, при этом существующая установка аммиака содержит БРВ.

Предпочтительные варианты осуществления изобретения направлены на объединение «зеленого» получения аммиака с получением азотной кислоты. Соответственно, N_2 , используемый при получении NH_3 , предпочтительно получают с помощью БРВ, а исходное сырье H_2 для получения NH_3 получают посредством
15 электролиза воды. «Зеленый» аммиак используют в качестве сырья для способа получения азотной кислоты, а кислород, полученный в электролизере и БРВ, объединяют с хвостовым газом в секции получения АК для создания синтетического воздуха, при этом состав на входе в топку (т.е. весь газ, поступающий в топку) содержит менее 11 об. % NH_3 .

20 В способе по изобретению по меньшей мере часть потока хвостового газа из секции абсорбции нагревают в секции нагревания хвостовых газов. По меньшей мере часть нагретого хвостового газа подают в топочную секцию, предпочтительно через блок сжатия хвостового газа, например компрессор хвостового газа или эжектор.

Обычно часть, но не весь поток хвостового газа, нагревают в секции нагревания
25 хвостовых газов и подают в топочную секцию. Следовательно, в некоторых вариантах осуществления весь поток хвостового газа нагревают, и часть нагретого потока хвостового газа подают в топочную секцию. В некоторых других вариантах осуществления часть потока хвостового газа нагревают, и весь нагретый хвостовой газ подают в топочную секцию. В дополнительных вариантах осуществления часть потока
30 хвостового газа нагревают, и часть нагретого потока хвостового газа подают в топочную секцию. Например, вторую часть потока хвостового газа подают в топочную секцию без нагревания, и/или, например, дополнительную часть нагретого потока хвостового газа подают в секцию обработки хвостовых газов.

Поток хвостового газа содержит, например, по меньшей мере 90 об. % N_2 и,
35 например, менее 10 об. % O_2 . Таким образом, нагретый хвостовой газ преимущественно

используют для разбавления потока газообразного кислорода из блока подачи кислорода. Это преимущественно способствует хорошей работе топки.

Предпочтительно состав на входе в топку (т.е. общий газ, поступающий в топку) содержит менее 11 об. % NH_3 . Соответственно, рециркулированный хвостовой газ можно
5 использовать в качестве разбавителя газового потока, поступающего в топку.

Необязательно, компрессор хвостовых газов сжимает поток хвостового газа, поступающий в компрессор, от давления, например, 6,5 Бар до рабочего давления
10 способа, например, 8 Бар, например, в вариантах осуществления со способом и установкой с одним давлением. В некоторых вариантах осуществления эжектор используют для транспортировки хвостового газа из подогревателя хвостовых газов секции нагрева хвостовых газов в топочную секцию. Поток газообразного кислорода можно преимущественно использовать в качестве рабочей жидкости для эжектора, в частности, в случае электролизера ПОМ в качестве источника потока газообразного кислорода.

15 Поток хвостового газа может содержать NO_x , который в способе по меньшей мере частично возвращают в топку. Это может способствовать повышению эффективности аммиачной топки. Например, нагнетательный вентилятор хвостового газа используют для транспортировки хвостового газа в способе с двумя давлениями.

В топочную секцию также подают аммиачное исходное сырье. Предпочтительно
20 поток газообразного кислорода смешивают с по меньшей мере частью нагретого потока хвостового газа выше по потоку/перед смешиванием с аммиачным исходным сырьем и необязательно также смешивают с одним или большим количеством других газовых потоков, например, дополнительно смешивают с частью потока холодного хвостового газа. Предпочтительно поток газообразного кислорода смешивают с по меньшей мере
25 частью нагретого потока хвостового газа с получением (первого) потока смешанного газа в блоке смешивания хвостового газа/ O_2 . Поток смешанного газа имеет более низкую концентрацию кислорода, чем поток газообразного кислорода, например, содержит менее 50 об. % или менее 25 об. % кислорода, например от 20 об. % до 25 об. % кислорода. Предпочтительно поток смешанного газа имеет то же содержание кислорода, что и воздух
30 (21 об. %). Это очень успешно позволяет легко и гибко регулировать соотношение между потоком воздуха и смешанного газа в потоке сырья в топку. Кроме того, поток смешанного газа предпочтительно имеет температуру в диапазоне от 100 °C до 200 °C, чтобы иметь по существу такое же давление, что и воздух, подаваемый в топку с помощью воздушного компрессора. Это позволяет гибко переключаться между работой с
35 воздухом и потоком кислорода.

Предпочтительно установка содержит датчик O_2 для достижения оптимального коэффициента смешивания.

Предпочтительно поток смешанного газа смешивают с по меньшей мере аммиачным исходным сырьем и подают в топочную секцию. Необязательно, способ
5 включает в себя объединение аммиачного исходного сырья с воздухом для получения второго потока смешанного газа, объединение первого и второго потоков смешанного газа и подачу объединенного газового потока в топку. В других вариантах осуществления хвостовой газ, поток газообразного O_2 и аммиачное исходное сырье смешивают в одном смесителе.

10 В способе по изобретению по меньшей мере часть хвостового газа, подаваемого в топку, нагревают. Это способствует достижению оптимальной температуры газовых потоков на входе в топку.

Например, газовый поток на входе в топку имеет температуру в диапазоне от 160 °C до 200 °C.

15 Весьма предпочтительно секция нагревания хвостовых газов или по меньшей мере один нагреватель хвостовых газов предпочтительно используют для нагревания как (одновременно и/или последовательно) хвостового газа, который подают в секцию обработки хвостовых газов, так и хвостового газа, который возвращают в топку. Например, в некоторых вариантах осуществления секцию нагревания хвостовых газов или
20 по меньшей мере один нагреватель хвостовых газов используют для одновременного нагревания потока хвостового газа, содержащего как хвостовой газ, который подают в секцию обработки хвостовых газов, так и хвостовой газ, который возвращают в топку. В других вариантах осуществления, или в комбинации, секцию нагревания хвостовых газов используют для последовательного (или последующего) нагревания как хвостового газа,
25 который подают в секцию обработки хвостовых газов, так и хвостового газа, который возвращают в топку. Например, в некоторые периоды нагретый хвостовой газ полностью возвращают в топку, а в другие периоды первую часть нагретого хвостового газа возвращают в топку, а вторую часть подают в секцию обработки хвостовых газов.

Предпочтительно установка содержит по меньшей мере один теплообменник для
30 нагревания хвостовых газов с линией подачи газа к топке и линией подачи газа в секцию обработки хвостовых газов. В процессе работы газ из теплообменника можно подавать, прямо или косвенно, в топку, в секцию обработки хвостовых газов или в обе стороны. В некоторых вариантах осуществления газ из теплообменника можно подавать, прямо или косвенно, попеременно в топку, в секцию обработки хвостовых газов или в обе стороны.

Секция обработки хвостовых газов содержит, например, один или большее количество слоев катализатора для удаления N_2O и NO_x , например, по меньшей мере два слоя катализатора. Секция обработки хвостовых газов включает, например, расположенный выше по потоку (по потоку газа) слой катализатора для удаления N_2O и расположенный ниже по потоку слой катализатора для удаления NO_x , при этом предпочтительно NH_3 подают в качестве восстанавливающего агента только в расположенный ниже по потоку слой катализатора.

Секция обработки хвостовых газов, предпочтительно с двумя такими слоями катализатора, работает, например, при температуре газа на входе по меньшей мере $420\text{ }^\circ\text{C}$, например, по меньшей мере $450\text{ }^\circ\text{C}$ и/или по меньшей мере $550\text{ }^\circ\text{C}$. Работа при такой температуре может обеспечить то преимущество, что в расположенном выше по потоку слое катализатора не требуется никакого восстанавливающего агента.

Хвостовой газ у выпускного отверстия для газа абсорбера имеет температуру, например, в диапазоне включительно до $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Предпочтительно нагретый поток хвостового газа, поступающий в блок смешивания хвостового газа/ O_2 , имеет температуру в диапазоне от $180\text{ }^\circ\text{C}$ до $200\text{ }^\circ\text{C}$. Воздействие комбинированного нагрева на хвостовой газ, подаваемый в топку, и хвостовой газ, подаваемый в секцию обработки хвостовых газов, можно очень удачно использовать в способе получения азотной кислоты, удовлетворяя этим температурным требованиям, тем самым обеспечивая эффективный нагрев.

В частности, в вариантах осуществления, в которых в топку также поступает воздух, или в периоды работы способа, в которые в топку поступает воздух и поток газообразного кислорода, первую часть хвостового газа нагревают и подают в топку, а вторую часть хвостового газа нагревают и подают в секцию обработки хвостовых газов. Предпочтительно, как первую, так и вторую часть нагревают в секции нагревания хвостовых газов.

Преимущества нагревания хвостового газа выше по потоку от разделения хвостового газа на указанную первую и вторую части включают в себя большую гибкость в распределении нагретого хвостового газа в секцию обработки хвостовых газов и в топку в различных соотношениях.

Очищенный хвостовой газ, содержащий N_2 , выпускают из секции обработки хвостовых газов и выбрасывают в атмосферу. В некоторых вариантах осуществления третью часть потока хвостового газа не нагревают в секции нагревания хвостовых газов и смешивают с первой частью для достижения целевой температуры части хвостового газа, подаваемой в топку.

Благодаря подаче только части хвостового газа в секцию обработки хвостовых газов способ позволяет успешно использовать меньший объем катализатора для секции обработки хвостовых газов. Уменьшенное потребление воздуха может также способствовать снижению износа катализатора за счет меньшего количества примесей в потоке хвостового газа, подаваемого в секцию обработки хвостовых газов. Общие выбросы NOx из хвостового газа можно успешно снизить.

Большую гибкость в отношении исходного сырья можно получить, если необходимо, используя относительно больший объем катализатора секции обработки хвостовых газов.

10 Как правило, в некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает подачу дополнительной части потока хвостового газа в топку, при этом эта часть потока хвостового газа имеет более низкую температуру, чем первая часть/ нагретая часть потока хвостового газа. Дополнительная часть потока хвостового газа может иметь ту же температуру, что и хвостовой газ на выходе из абсорбционной колонны (например, 15 от 20 °C до 40 °C), или может быть нагрета до температуры, которая ниже температуры нагретого потока хвостового газа / первой части.

В одном варианте осуществления первую часть указанного потока хвостового газа нагревают в секции нагревания хвостовых газов с получением потока нагретого хвостового газа и подают в указанную топочную секцию, а вторую часть указанного 20 потока хвостового газа нагревают в указанной секции нагревания хвостовых газов и подают в секцию обработки хвостовых газов, содержащую слой катализатора. В этом варианте осуществления установка содержит линию подачи воздуха для подачи воздуха в указанную топочную секцию, что успешно увеличивает гибкость. В этом варианте осуществления температуру нагретой первой части указанного потока хвостового газа 25 снижают, например, путем смешивания с дополнительной частью потока хвостового газа и затем подачи в указанную топочную секцию. Предпочтительно первую и вторую части совместно нагревают в одном или большем количестве теплообменников, например, как обсуждается далее. Например, поток хвостового газа разделяют на первую и вторую части 30 ниже по потоку от второго теплообменника, для теплообмена с обжиговым газом, в частности, для установки с одним давлением, например, второго теплообменника, как обсуждается ниже. Поток хвостового газа из второго теплообменника, например, имеет температуру по меньшей мере 350 °C или по меньшей мере 400 °C, которая предпочтительно является достаточно высокой для эффективной каталитической обработки хвостового газа для второй части хвостового газа, например, для 35 каталитического восстановления с использованием природного газа или метана и

аммиака, в частности, с единственным слоем катализатора. Температура первой части хвостового газа составляет, например, на по меньшей мере 50 °С или на по меньшей мере 100 °С меньше, например, в результате смешивания с третьей частью потока хвостового газа, например, третьей частью потока хвостового газа, которая обходит второй теплообменник.

Следовательно, в более конкретном предпочтительном варианте осуществления способа с указанными первой и второй частями, в частности, для способа с одним давлением, нагревание в указанной секции нагревания хвостовых газов указанной первой части и указанной второй части потока хвостового газа включает в себя теплообмен с потоком обжигового газа для достижения температуры, например, по меньшей мере 350 °С, а вторую часть указанного потока хвостового газа подают из указанной секции нагревания хвостовых газов при температуре по меньшей мере 350 °С в секцию каталитической обработки хвостовых газов.

Секция нагревания хвостовых газов предпочтительно содержит множество последовательных теплообменников, причем каждый теплообменник имеет хвостовой газ, подлежащий нагреву, с одной стороны, и поток текучей среды, подлежащий охлаждению, с другой стороны. В необязательном варианте осуществления часть потока хвостового газа отделяют от потока хвостового газа между двумя указанными теплообменниками и подают в топку. Таким образом, отделенная часть потока хвостового газа может иметь выгодную температуру для газового потока, подаваемого в топку.

Секция нагревания хвостовых газов может содержать, например, первый теплообменник для теплообмена между хвостовым газом из выпускного отверстия для хвостового газа абсорбционной колонны и расширенным хвостовым газом, подлежащими нагреванию, и ниже по потоку от него (для хвостового газа, подлежащего нагреванию) второй теплообменник для теплообмена с технологическим газом из топки (обжиговым газом). Необязательно между первым и вторым теплообменником расположен паровой нагреватель. В необязательном варианте осуществления часть потока хвостового газа отделяют от потока хвостового газа между первым и вторым теплообменниками и подают в топку. Необязательно часть потока хвостового газа отделяют от потока хвостового газа между абсорбером и первым теплообменником и также подают в топку.

Секция нагревания хвостовых газов может содержать, например, первый теплообменник для теплообмена между хвостовым газом из выпускного отверстия для хвостового газа абсорбционной колонны и расширенным хвостовым газом, подлежащими нагреванию, и ниже по потоку от него (для хвостового газа, подлежащего

нагреванию) второй теплообменник для теплообмена с конденсирующимся технологическим газом из секции охлаждения и необязательно ниже по потоку от него (для хвостового газа, подлежащего нагреванию) третий теплообменник для теплообмена с технологическим газом из топки. Необязательно между первым и вторым
5 теплообменником расположен паровой нагреватель. Второй теплообменник для теплообмена с конденсирующимся технологическим газом из секции охлаждения используется, например, в варианте осуществления с двумя давлениями. В необязательном варианте осуществления часть потока хвостового газа отделяют от потока хвостового газа между первым и вторым теплообменниками и подают в топку. В
10 необязательном варианте осуществления часть потока хвостового газа отделяют от потока хвостового газа между вторым и третьим теплообменниками и подают в топку. Необязательно часть потока хвостового газа отделяют от потока хвостового газа между абсорбером и первым теплообменником и также подают в топку. Поток хвостового газа из
15 третьего теплообменника, например, имеет благоприятную температуру для каталитического восстановления в секции обработки хвостовых газов.

В некоторых вариантах осуществления со способом и установкой с одним давлением по меньшей мере часть хвостового газа из абсорбционной колонны нагревают в одном или большем количестве теплообменников, например, котлах, и далее разделяют на первую часть, подаваемую в топку, и вторую часть, подаваемую в секцию обработки
20 хвостовых газов, при этом первую часть после отделения от второй части охлаждают за счет теплообмена в хвостовом газе – теплообменнике хвостового газа – с потоком хвостового газа выше по потоку от по меньшей мере одного из упомянутых теплообменников.

Регулирование температуры топки на входе в катализаторные сетки в топке
25 обеспечивает преимущество более эффективного способа и предпочтительно использование более эффективного воздушного компрессора.

Топка работает при давлении в диапазоне, например, от 4 Бар до 6 Бар в вариантах осуществления со способом с двумя давлениями и с давлением в диапазоне от 7 Бар до 10 Бар, например, 8 Бар для способа с одним давлением.

30 Секция абсорбции работает при давлении, например, от 5 Бар до 8 Бар для способа с одним давлением и при давлении, например, от 9 Бар до 12 Бар для способа с двумя давлениями. В способах с двумя давлениями хвостовой газ, как правило, расширяют между секцией абсорбции и топкой, например, с помощью клапана на линии подачи газа от секции абсорбции к топке. Преимущественно это расширение хвостового газа можно
35 использовать в эжекторе линии подачи потока газообразного кислорода, например, в

случае блока подачи кислорода, обеспечивающего кислород под давлением менее 1 Бар, как в случае некоторых электролизеров.

Рециркуляция хвостового газа преимущественно обеспечивает более высокую степень рекуперации энергии по сравнению с установкой без такой рециркуляции из-за
5 более низкой мощности сжатия, необходимой для сжатия воздуха. Кроме того, выбросы NO_x на единицу полученной азотной кислоты сокращаются за счет рециркуляции хвостового газа. Еще одним преимуществом является то, что катализатор топки подвергается меньшему воздействию пыли и других примесей в воздухе (даже после фильтрации), что продлевает срок службы катализатора за счет рециркуляции хвостового
10 газа.

Изобретение также относится к установке получения азотной кислоты, содержащей секцию получения азотной кислоты, содержащую топочную секцию, секцию охлаждения/конденсации и секцию абсорбции, имеющую выпускное отверстие для потока хвостового газа. Секция получения АК содержит первую поточную линию для хвостового
15 газа из указанной секции абсорбции ко входу указанной топочной секции через по меньшей мере один нагреватель секции нагревания хвостовых газов из указанной секции абсорбции в секцию обработки хвостовых газов. Первая и вторая поточные линии обеспечивают повышенную гибкость установки, в частности, для использования с различным сырьем O_2 . Например, если больше O_2 подают в виде воздуха, в секцию
20 обработки хвостовых газов можно подавать большее количество хвостового газа.

Секция получения АК дополнительно содержит линию подачи потока газообразного кислорода от блока подачи кислорода в топочную секцию. Установка предпочтительно пригодна для способа получения азотной кислоты по изобретению. Секция получения АК предпочтительно дополнительно содержит линию подачи воздуха,
25 содержащую воздушный компрессор, в топочную секцию.

Установка получения азотной кислоты в предпочтительном варианте осуществления дополнительно содержит установку аммиака, блок разделения воздуха и блок электролиза воды. Блок электролиза воды имеет выпускное отверстие для кислорода, предпочтительно соединенное с указанной линией подачи потока газообразного
30 кислорода, и выпускное отверстие для H_2 , соединенное со входом указанной аммиачной установки. Блок разделения воздуха имеет выпускное отверстие для N_2 , соединенное со входом установки аммиака. Установка аммиака имеет выпускное отверстие для NH_3 , соединенное со входом топочной секции, входящей в состав секции получения азотной кислоты.

Установка, например, дополнительно содержит блок хранения аммиака, такой как резервуар для хранения, имеющий выпускное отверстие, соединенное с линией подачи аммиачного исходного сырья в топку. Таким образом, секция получения азотной кислоты все еще может преимущественно работать в стабильном режиме, если БРВ и/или установка электролиза воды работают с более низкой или нулевой производительностью.

В настоящем изобретении также предложен способ модификации существующей установки получения азотной кислоты, при этом существующая установка получения азотной кислоты содержит топочную секцию, секцию охлаждения/конденсации и секцию абсорбции, имеющую выпускное отверстие для потока хвостового газа и секцию нагрева хвостовых газов. Существующая установка содержит секцию обработки хвостовых газов и поточную линию для хвостового газа из секции абсорбции через секцию нагрева хвостовых газов в секцию обработки хвостовых газов. Существующая установка содержит линию подачи воздуха к указанной топочной секции. Линия подачи воздуха, например, содержит воздушный компрессор.

Способ включает в себя добавление к указанной установке:

- поточной линии для по меньшей мере части указанного потока хвостового газа от по меньшей мере одного нагревателя указанной секции нагрева хвостовых газов ко входу указанной топочной секции; и
- линию подачи потока газообразного кислорода от блока подачи кислорода к указанной топочной секции. Предпочтительно способ дает в качестве модифицированной установки секцию получения азотной кислоты и/или установку получения азотной кислоты, как описано в настоящем документе.

В предпочтительном варианте осуществления способ дополнительно включает в себя добавление установки электролиза воды в качестве указанного блока подачи кислорода и поточной линии для сырья H_2 в установку NH_3 , входящую в состав указанной установки получения азотной кислоты.

Предпочтительно существующая установка содержит секцию обработки хвостовых газов, предпочтительно, как описано в настоящем документе, и линию потока газа от нагревателя секции нагрева хвостовых газов ко входу секции обработки хвостовых газов, в частности, при этом секция обработки хвостовых газов содержит очистной реактор, содержащий слои катализатора, как описано в настоящем документе. Предпочтительно способ включает в себя обеспечение элемента управления потоком, такого как делитель, в указанной линии потока газа. Элемент управления потоком имеет первое выпускное отверстие, гидравлически сообщенное с секцией обработки хвостовых газов, и второе выпускное отверстие, гидравлически сообщенное с топкой.

Предпочтительно элемент управления потоком выполнен с возможностью регулируемого разделения газового потока в первое и второе выпускные отверстия. Элемент управления потоком может, например, содержать трехходовой клапан.

Предпочтительно этот способ модификации существующей установки
5 предусматривает минимальные модификации существующей установки при объединении, например, с установкой электролиза воды, с низкими капитальными затратами и с небольшими изменениями со стороны способа, например, для охлаждения обжиговых газов.

На **Фигуре 1** изображен типичный способ получения азотной кислоты и секция
10 получения азотной кислоты по изобретению. Секция (100) получения азотной кислоты содержит топочную секцию (1), секцию (2) охлаждения/конденсации и секцию (3) абсорбции. Секция абсорбции имеет выпускное отверстие для потока (4) хвостового газа. Поток (5) газообразного кислорода, содержащий по меньшей мере 90 об. % O_2 , подают из
15 одного или большего количества блоков (6) подачи кислорода, например, из электролизера воды. По меньшей мере часть потока (4) хвостового газа нагревают в секции (7) нагревания хвостового газа с получением потока (8) нагретого хвостового газа. По меньшей мере часть потока (8) нагретого хвостового газа подают в топочную секцию (1) вместе с потоком (5) газообразного кислорода и аммиачным исходным сырьем (9). В
20 предпочтительных вариантах осуществления только часть хвостового газа нагревают и возвращают в топочную секцию.

Предпочтительно также воздух (11) подают в топку. Предпочтительно воздух (11) и аммиак (9) смешивают с получением первого потока смешанного газа, и предпочтительно поток (5) газообразного кислорода и нагретый хвостовой газ (8)
25 смешивают с получением второго потока смешанного газа, и первый и второй поток смешанного газа смешивают и подают в топку. Предпочтительно второй поток смешанного газа имеет концентрацию кислорода в диапазоне от 10 об. % до 30 об. %, например, около 20 об. %, и/или концентрацию N_2 в диапазоне от 70 об. % до 90 об. %. Соотношение N_2/O_2 во втором потоке смешанного газа можно регулировать посредством
30 коэффициента смешивания составляющих газовых потоков, т.е. потока газообразного кислорода и нагретого хвостового газа. Таким образом, предпочтительно соотношение N_2/O_2 во втором потоке смешанного газа аналогично воздуху и заменяет воздух (11).

Горячий газ подают из топочной секции (1) в секцию (2) охлаждения/конденсации. Секция (2) охлаждения/конденсации необязательно содержит секцию низкого давления, компрессор и секцию высокого давления в варианте осуществления с двумя давлениями.
35 Один или большее количество потоков (10) с охлажденным газом и конденсатом подают

из секции (2) охлаждения/конденсации в секцию (3) абсорбции, предпочтительно в виде отдельного потока конденсата и газового потока.

Предпочтительно водную жидкость (15) подают в верхнюю часть секции (3) абсорбции, а содержащий азотную кислоту жидкий поток (16) отводят из нижней части секции (3) абсорбции и подают, например, в продувочную колонну.

Секция (100) получения азотной кислоты содержит секцию (13) обработки хвостовых газов и поточную линию (12) для подачи хвостового газа в секцию (13) обработки хвостовых газов.

Предпочтительно первую часть (4) потока хвостового газа нагревают и подают в топочную секцию (1). Предпочтительно вторую часть (12) указанного потока хвостового газа подают в секцию (13) обработки хвостовых газов.

В некоторых вариантах осуществления установка содержит линию (8) потока газа для нагретого хвостового газа из секции (7) нагревания хвостовых газов в топочную секцию (1), и одну или большее количество поточных линий из группы, состоящей из линии (12) потока газа для нагретого хвостового газа из секции (7) нагревания хвостовых газов в секцию (13) обработки хвостовых газов и линию (14) потока газа для ненагретого или менее нагретого хвостового газа в топочную секцию (1). Линия (14) потока газа, в частности, обходит по меньшей мере один теплообменник, который включен в линию потока газа для первой части (4) хвостового газа, через секцию (7) нагревания хвостовых газов.

На **Фигуре 2** изображена типичная установка получения азотной кислоты, содержащая секцию (100) получения азотной кислоты, и установку (101) аммиака, блок (103) разделения воздуха (БРВ) и блок (105) электролиза воды. Блок (105) электролиза воды имеет впускное отверстие (5) для кислорода, соединенное с линией подачи потока газообразного кислорода, и выпускное отверстие (104) для H_2 соединенное со входом установки (101) аммиака. БРВ (103) имеет выпускное отверстие (102) для N_2 , соединенное со входом установки (101) аммиака. Установка аммиака имеет выпускное отверстие (9) для NH_3 , соединенное со входом топочной секции (1), входящей в состав секции (100) получения азотной кислоты. Установка дополнительно необязательно содержит линию (5А) подачи O_2 из БРВ (103) в топочную секцию (1). Установка содержит вторую линию (11А) подачи кислорода в БРВ. Установка необязательно содержит блок (106) хранения NH_3 и линию (9А) подачи аммиака из установки аммиака в блок (106) хранения и из блока хранения в секцию (100) получения азотной кислоты.

Приоритеты касательно установки также применимы к способу. Приоритеты касательно способа также применимы к установке. Способ предпочтительно

осуществляют в установке, как описано. Приоритеты касательно установки также применимы к способу модификации существующей установки получения азотной кислоты. Способ предпочтительно дает установку по изобретению.

Аббревиатура «Бар абс.» означает «Бар абсолютного давления». Давление
5 представляет собой абсолютное давление, если не указано иное.

Выражения «как правило» и «обычно» указывают на признаки, которые часто используются, но не являются обязательными.

В заключение, изобретение относится к способу и установке получения азотной кислоты. Способ включает в себя подачу потока газообразного кислорода и аммиачного
10 исходного сырья в топочную секцию. В вариантах осуществления часть потока хвостового газа нагревают в секции нагревания хвостовых газов и подают в топочную секцию.

На **Фигуре 3** изображен типичный способ получения азотной кислоты (АК) с одним давлением по изобретению, включающий в себя нагревание хвостового газа (ХГ).

Аммиак (301) подают через испаритель/перегреватель (302) в части (303) в
15 смесительный блок (304). Воздух (305) подают через воздухонагреватель (306) и воздушный компрессор (307) в смесительный блок (304). Поток (308) кислорода, например, с чистотой по меньшей мере 99 об. % и, например, подаваемый электролизером, также подают в смесительный блок (304). Смесь из смесительного блока
20 (304) подают в топку NH_3 (309), а образующийся обжиговый газ (310) направляют в окислительную/абсорбционную колонну (313) после охлаждения путем получения перегретого пара и нагревания хвостового газа в нагревателе (311) хвостового газа и посредством питательной воды котла (ПВК) в конденсаторе-холодильнике (312). Питательную воду котла из конденсатора-охладителя (312) далее подают в нагреватель
25 (311) хвостовых газов.

Указанный нагреватель (311) хвостовых газов позиционируют как конечный нагреватель хвостовых газов. Первоначально хвостовой газ из окислительной/абсорбционной колонны (313) нагревают в первом нагревателе (314) хвостовых газов, за которым следует паровой нагреватель (315), от около 25-35 °С до
30 около 135 °С. Хвостовой газ из указанного дополнительного нагревателя (315) сначала подают в вышеупомянутый конечный нагреватель (311) хвостовых газов в процесс теплообмена с обжиговым газом (310); это приводит к нагреванию хвостового газа, например, от около 135 °С до около 480 °С. Часть хвостового газа из конечного нагревателя (311) хвостовых газов подают в очистной реактор (316), куда также поступает
35 некоторое количество NH_3 (317). Часть хвостового газа из конечного нагревателя (311)

хвостовых газов, подаваемая в очистной блок (316), может варьироваться в зависимости от относительного количества потока (308) кислорода к воздуху (305).

Очистной блок содержит катализатор(ы) для очистки от N_2O/NO_x и не имеет, например, впускного отверстия для природного газа или топлива. Обработанный
5 хвостовой газ из очистного блока (316) расширяют в расширителе (318) и подаю через первый нагреватель (314) хвостовых газов в дымовую трубу (319) для выброса в атмосферу. Другую часть хвостового газа из конечного нагревателя (311) хвостовых газов объединяют со второй частью хвостового газа из парового нагревателя (315). Эта вторая часть обходит конечный нагреватель (311) хвостовых газов. Объединенный поток
10 хвостового газа сжимают в первом компрессоре (320) хвостовых газов и возвращают в смесительный блок (304).

Азотную кислоту из окислительной/абсорбционной колонны (313) подают в секцию (321) очистки азотной кислоты от растворенных оксидов азота, которая предусмотрена, например, для очистки азотной кислоты от растворенных оксидов азота в
15 нижней части колонны. Часть хвостового газа из первого нагревателя (314) хвостовых газов и необязательно также из окислительной/абсорбционной колонны (313) сжимают во втором компрессоре (322) хвостовых газов и смешивают с частью потока (308) кислорода во втором смесительном блоке (323). Полученную газовую смесь, имеющую температуру, например, от около 55 °С до около 60 °С, используют в секции (321) очистки азотной
20 кислоты от растворенных оксидов азота.

Формула изобретения

1. Способ получения азотной кислоты, осуществляемый в секции (100) получения азотной кислоты,
причем секция получения азотной кислоты содержит топочную секцию (1), секцию (2) охлаждения/конденсации и секцию (3) абсорбции, имеющую выпускное отверстие для
5 потока (4) хвостового газа,
при этом способ включает:
- а) обеспечение потока (5) газообразного кислорода, содержащего по меньшей мере 90 об. % O_2 из одного или большего количества блоков (6) подачи кислорода;
 - б) подачу указанного потока (5) газообразного кислорода и аммиачного исходного
10 сырья (9) в указанную топочную секцию; и
 - с) причем первую часть указанного потока (4) хвостового газа нагревают в секции (7) нагревания хвостовых газов с получением потока (8) нагретого хвостового газа и подают в указанную топочную секцию (1).
- 15 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что вторую часть (12) указанного потока хвостового газа нагревают в указанной секции (7) нагревания хвостовых газов и подают в секцию (13) обработки хвостовых газов, содержащую слой катализатора, при этом установка содержит линию (11) подачи воздуха для подачи воздуха в указанную топочную секцию, и при этом температуру нагретой первой части указанного потока (4)
20 хвостового газа снижают, например, посредством смешивания с дополнительной частью потока (4) хвостового газа, и далее подают в указанную топочную секцию (1).
3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что этап б) включает в себя взаимодействие
25 кислорода и аммиака в указанной топочной секции с получением таким образом потока обжигового газа, причем указанное нагревание в указанной секции (7) нагревания хвостовых газов указанной первой части и указанной второй части (12) потока хвостового газа включает в себя теплообмен с потоком обжигового газа, и причем вторую часть (12) указанного потока хвостового газа подают из указанной секции (7) нагревания хвостовых газов при температуре по меньшей мере 350 °С в указанную секцию (13) обработки
30 хвостовых газов.

4. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что указанный блок (6) подачи кислорода содержит электролизер, и поток (5) газообразного кислорода предпочтительно содержит по меньшей мере 99,9 об. % O_2 .
- 5 5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанный блок (6) подачи кислорода содержит блок разделения воздуха.
6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что установка содержит линию (11) подачи воздуха для подачи воздуха в указанную топочную секцию; при этом предпочтительно
10 указанный блок (6) подачи воздуха содержит электролизер, и поток (5) газообразного воздуха предпочтительно содержит по меньшей мере 99,9 об. % O_2 .
7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что первую часть указанного потока (4) хвостового газа нагревают и подают в указанную топочную секцию на этапе с), а вторую
15 часть (12) указанного потока хвостового газа подают в секцию (13) обработки хвостовых газов.
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий подачу указанного аммиачного исходного сырья (9) из установки (101) аммиака и подачу сырья N_2 (102) в
20 указанную установку аммиака из блока (103) разделения воздуха.
9. Способ по п. 8, дополнительно включающий подачу сырья H_2 (104) из блока (105) электролиза воды в указанную установку (101) аммиака и использование кислорода, полученного в указанном блоке (105) электролиза воды в качестве указанного потока (5)
25 газообразного кислорода.
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на этапе с) указанный поток (5) газообразного кислорода смешивают с по меньшей мере частью указанного потока (8) нагретого хвостового газа с получением потока смешанного газа, и
30 указанный поток смешанного газа смешивают с по меньшей мере частью аммиачного исходного сырья (9) и подают в указанную топочную секцию (1).
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что дополнительно второй поток (14) хвостового газа, имеющий более низкую температуру,
35 чем поток (8) нагретого хвостового газа, подают в указанную топку (1).

12. Способ по п. 7, отличающийся тем, что секция (13) обработки хвостовых газов содержит слои катализатора для удаления N_2O и NO_x , причем как указанную первую часть, так и указанную вторую часть указанного хвостового газа (4,12) нагревают в
5 указанной секции (13) нагревания хвостовых газов.

13. Установка получения азотной кислоты, содержащая секцию (100) получения азотной кислоты, содержащую топочную секцию (1), секцию (2) охлаждения/конденсации и секцию (3) абсорбции, имеющую выпускное отверстие для потока (4) хвостового газа,
10 причем установка получения азотной кислоты дополнительно содержит первую поточную линию для хвостового газа (4) из указанной секции (3) абсорбции ко входу указанной топочной секции (1) через по меньшей мере один нагреватель секции (7) нагревания хвостовых газов, и линию подачи потока (5) газообразного кислорода из одного или
15 большего количества блоков (6) подачи кислорода в указанную топочную секцию (1), и вторую поточную линию (12) для хвостового газа из указанной секции (3) абсорбции в секцию (13) обработки хвостовых газов.

14. Установка по п. 13, дополнительно содержащая линию (11) подачи воздуха, содержащую воздушный компрессор, в указанную топочную секцию.

20 15. Установка по п. 13 или 14, отличающаяся тем, что указанная вторая поточная линия (12) для хвостового газа проходит через указанную секцию (7) нагревания хвостовых газов, при этом секция (13) обработки хвостовых газов содержит слой катализатора, и установка содержит линию (14) потока газа из секции абсорбции в топку,
25 которая обходит по меньшей мере один теплообменник, который входит в состав линии потока газа первой части (4) хвостового газа через секцию (7) нагревания хвостовых газов.

16. Установка по любому из пп. 13-15, дополнительно содержащая установку (101) аммиака, блок (103) разделения воздуха и блок (105) электролиза воды, причем блок (105)
30 электролиза воды имеет выпускное отверстие (5) для кислорода, соединенное с указанной линией подачи потока (104) газообразного кислорода для H_2 , соединенной со входом указанной установки (101) аммиака, при этом блок (103) разделения воздуха имеет выпускное отверстие (102) для N_2 , соединенное со входом в указанную установку (101) аммиака, и при этом установка аммиака имеет выпускное отверстие (9) для NH_3 ,

соединенное со входом указанной топочной секции (1), входящей в состав указанной секции (100) получения азотной кислоты.

17. Способ модификации существующей установки получения азотной кислоты, содержащей топочную секцию (1), секцию (2) охлаждения/конденсации, секцию (3) абсорбции, имеющую выпускное отверстие для потока (4) хвостового газа, секцию (7) нагревания хвостовых газов и поточную линию (12) для хвостового газа из указанной секции абсорбции в секцию (13) обработки хвостовых газов, и необязательно линию (11) подачи воздуха, содержащую воздушный компрессор, в указанную топочную секцию;
- 10 при этом способ включает добавление к указанной установке:
- поточной линии для хвостового газа (4) из указанной секции абсорбции ко входу указанной топочной секции (1) через по меньшей мере один нагреватель (7) секции нагревания хвостовых газов; и
 - линии (5) подачи потока газообразного кислорода из одного или большего количества блоков (6) подачи кислорода в указанную топочную секцию (1);
- 15 предпочтительно с получением секции получения азотной кислоты, как определено в любом из пп. 13-16.

18. Способ по п. 17, дополнительно включающий добавление блока (105) электролиза воды в качестве блока подачи кислорода, и поточной линии (104) для сырья H_2 из блока (105) электролиза воды в установку NH_3 (101), входящую в состав указанной установки получения азотной кислоты.

19. Способ по п. 18, отличающийся тем, что указанная вторая поточная линия (12) для хвостового газа проходит через указанную секцию (7) нагревания хвостовых газов, при этом секция (13) обработки хвостовых газов содержит слой катализатора, и способ включает добавление линии (14) потока газа из секции абсорбции в топку, которая обходит по меньшей мере один теплообменник, который входит в состав линии потока газа первой части (4) хвостового газа через секцию (7) нагревания хвостовых газов.

30

