



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 277 064 A1

4(51) C 01 B 21/46
F 22 D 1/50

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 321 747 3

(22) 14.11.88

(44) 21.03.90

(71) VEB Agrochemie Piesteritz, Straße der Neuerer 126, Wittenberg-Piesteritz, 4602, DD

(72) Bendix, Horst, Dr. Dipl.-Ing.; Kaatz, Jens, Dipl.-Ing.; Kühne, Wolfgang; Schübel, Klaus, Dipl.-Ing.; Trojandt, Arnold, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur verbesserten Kühlung von Nitrosegasen

(55) Salpetersäureherstellung, Nitrosegase, Kühlung, Kapazitätserweiterung, Kesselspeisewasserrückführung

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Kühlung von Nitrosegasen vorzuschlagen, das es gestattet, durch die verbesserte Abhitzeverwertung die Kapazität bestehender Salpetersäureanlagen zu erhöhen. Erfindungsgemäß wird dieses Ziel dadurch erreicht, daß die Eintrittstemperatur des entgasten Kesselspeisewassers in die vorhandenen Wärmeübertrager der Abhitzesektion, in der die Kühlung der Gase durch Dampferzeugung erfolgt, durch einen zusätzlichen Wärmeübertrager so verringert wird, daß durch die verbesserten Temperaturtriebkraften in der Abhitzesektion eine größere Wärmeabfuhr möglich ist. Die Kühlung des Kesselspeisewassers erfolgt durch kaltes unentgastes Kesselspeisewasser. Durch die Rückführung eines Teils des in der Abhitzesektion nicht verdampften Kesselspeisewassers in den Entgaser wird der Bedarf an Kesselspeisewasser verringert. Außerdem mindern der Wärmeinhalt dieser Rückführung und die Vorwärmung des unentgasten Kesselspeisewassers den Niederdruckdampfbedarf für die Entgasung.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur verbesserten Kühlung von Nitrosegasen durch Erzeugung von Dampf in einer mit Wärmeübertragern ausgerüsteten Abhitzesektion, bei dem vom Entgaser kommendes Kesselspeisewasser im Gegenstrom zu den heißen Nitrosegasen teilverdampft wird und der entstehende Dampf im Überhitzer überhitzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß vom Entgaser kommende Kesselspeisewasser vor dem Eintritt in die Abhitzesektion in einem Wärmeübertrager auf Temperaturen von 60°C bis 90°C gekühlt und dadurch das unentgaste Kesselspeisewasser auf Temperaturen von 70°C bis 95°C erwärmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Teil, vorzugsweise 40 bis 95%, des nicht verdampften Kesselspeisewassers in den Entgaser zurückgeführt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur verbesserten Kühlung von Nitrosegasen, wie sie bei der Herstellung von Salpetersäure durch katalytische Ammoniakverbrennung entstehen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann bei bestehenden Salpetersäureanlagen die Wärmeabfuhr im Abhitzeverwertungsteil gesteigert und damit eine Voraussetzung für die Steigerung der Produktion geschaffen werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kühlung der Nitrosegase bei der Salpetersäureherstellung. Salpetersäure wird üblicherweise durch katalytische Oxidation von gasförmigem Ammoniak mit Lufisauerstoff zu Stickstoffmonoxid, nachfolgende Abkühlung und Oxidation der Nitrosegase und Absorption der Stickoxide hergestellt. Die Temperatur der Nitrosegase nach dem Kontaktteil, in dem die Verbrennung des Ammoniaks am Katalysator stattfindet, liegt vorzugsweise im Bereich von 800°C bis 900°C. Die beträchtliche freiwerdende Reaktionswärme wird dabei häufig in einem der katalytischen Oxidation nachgeschalteten Abhitzekessel zur Dampferzeugung und gegebenenfalls Dampfüberhitzung, Speisewasservorwärmung, Verbrennungsluftvorwärmung oder zur Endgasvorwärmung genutzt. Kontaktteil und Abhitzekessel sind üblicherweise im gleichen Behälter untergebracht. Die anschließende Restkühlung und Kondensation erfolgt in Kühlwasserwärmeübertragern (Cornelius Keleti „Nitric Acid and Fertilizer Nitrates“, Marcel Dekker inc., New York and Basel 1985, Seite 68).

Weiterhin ist bekannt, daß die Abwärme zum Eindicken von Ammonnitratlösung genutzt wird (DE-OS 1767219). Die verbreitetste Form der Kühlung ist jedoch die Erzeugung von Mitteldruckdampf (Honti „The Nitrogen Industry“, Part 1, Akademiai Kiado, Budapest 1976, Seiten 416–417 und W. I. Atroschtschenko, S. I. Kargin „Die Technologie der Salpetersäure“, Staatsverlag für wissenschaftlich-technische Literatur der Chemie „Goschimizdat“, Moskau 1962, Seiten 93–96). Der so erzeugte Dampf wird entweder aus der Anlage exportiert oder, vorzugsweise bei neuen Anlagen, zum Antrieb einer mit dem Nitrosegasverdichter gekoppelten Turbine verwendet. Wegen der extrem unterschiedlichen Wasserwerte bei der Kühlung der Nitrosegase durch Dampferzeugung müssen zur Realisierung technisch sinnvoller Geschwindigkeiten auf der Wasserseite kleine Querschnitte und somit für die erforderliche Wärmeaustauscherfläche große Rohrlängen verwendet werden. Alle diese Verfahren haben darum den gemeinsamen Nachteil, daß wasserseitig extrem hohe Druckverluste auftreten. Deshalb sind solche Anlagen in der Regel nur flexibel gegenüber Unterschreitung der Nennlast, während sie sehr unflexibel gegenüber Überlast sind, obwohl oftmals im Verlaufe des Betriebes von Anlagen durch gezielte Engpaßbeseitigungen Belastungen oberhalb der Nennlast möglich sind. Eine größere Wärmeabfuhr im Abhitzeteil ist nach bekannten Verfahren nur durch eine Steigerung der Kesselspeisewassermenge möglich, wobei dazu Reserven der Kesselspeicherwasserpumpe vorhanden sein müssen, weil eine vergrößerte Kesselspeisewassermenge sofort zu erheblich größeren Druckverlusten führt. Dies ist jedoch im Grunde nicht tolerabel, weil die Wärmeübertrager für den erhöhten Pumpenausgangsdruk ausgelegt sein müssen, obwohl spezifisch weniger Dampf mit gleichem Druck erzeugt wird. Werden erhöhte Nitrosegasausgangstemperaturen toleriert, so steigen jedoch die Abwärmeverluste unvermeidbar an.

Es ist ein Verfahren bekannt (S. M. Melkonan „Proizvodstvo slaboj azotnoj kisloty“, Kiev, Tehnika 1966, Seiten 32–34), bei dem die Nitrosegase von einer Temperatur von 800°C bis 820°C auf 150°C bis 170°C durch Dampferzeugung gekühlt werden. Ein Entgaser stellt dabei Kesselspeisewasser mit einer Temperatur von etwa 105°C zur Verfügung. Mit Hilfe einer Kesselspeisewasserpumpe wird dieses Kesselspeisewasser auf einen Druck von etwa 9,0 MPa verdichtet und durch zwei Vorwärm- und ein Verdampferkesselpaket im Gegenstrom zu den Nitrosegasen gefördert. Nach einer Phasentrennung wird der Sattedampf in einem Überhitzerkesselpaket überhitzt und mit einem Druck von 4,0 MPa und einer Temperatur von 450°C abgegeben. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht in den erheblichen Druckverlusten, die wasserseitig (etwa 5 MPa entsprechen etwa 56% des Pumpenenddruckes) durch die Reihenschaltung der Kesselpakete und die notwendig große Wärmeübertragerfläche entstehen. Außerdem müssen alle Kesselpakete aus Sicherheitsgründen für den Pumpenausgangsdruk ausgelegt sein, obwohl der erzeugte Dampf einen wesentlich niedrigeren Druck hat. Ein weiterer Nachteil ist die außerordentlich schlechte Regelbarkeit der Gasausgangstemperatur, da eine Erhöhung der Kesselspeisewassermenge durch die dadurch verursachten zusätzlichen Druckverluste nur äußerst begrenzt möglich ist und mit hohen Energieaufwendungen realisiert werden müßte. Da bei diesem Verfahren das nicht verdampfte Kesselspeisewasser letztlich vollständig als Abschlammung aus dem System entfernt wird, führt eine vergrößerte Kesselspeisewassermenge

außerdem zu einer weiteren Vergrößerung des ohnehin schon sehr hohen spezifischen Bedarfs an Kesselspeisewasser und dazu, daß ein größerer Teil der Abhitze nicht nutzbar gemacht werden kann. Die Einhaltung des Temperaturbereiches von 150°C bis 170°C für die gekühlten Nitrosegase ist unbedingt notwendig, da bei Unterschreitung dieses Temperaturbereiches die Tautemperatur des Gases erreicht wird, was zur Zerstörung der Kesselpakete führt. Liegt die Temperatur oberhalb dieses Bereiches, so wird am Ausgang des nachfolgenden Gemischvorwärmers, in dem die Nitrosegase durch Wärmeabgabe an das Ammoniak-Luft-Gemisch weiter gekühlt werden, die vorgesehene Eintrittstemperatur in den Gaskühlerwäscher überschritten. Wenn dieser Gaskühlerwäscher Reserven hat, steigen die Wärmeverluste an das Kühlwasser. Sind solche Reserven nicht vorhanden, so kann am Ausgang des Gaskühlerwäschers die zulässige Verdichtereintrittstemperatur überschritten werden. Weiterhin ist ein Verfahren bekannt (DE-OS 3608846), bei dem der Nitrosegasstrom einen dampfgekühlten Reaktor mit einer Temperatur von 300°C bis 650°C verläßt und anschließend im Verhältnis 0,5:1 bis 1,5:1 geteilt wird. Die weitere Kühlung der Teilströme erfolgt in einem NO_x-Gaswärmetauscher und einem H₂O-Wärmetauscher derart, daß die Temperatur bei der nachfolgenden Zusammenführung der Teilströme zwischen 50°C und 300°C beträgt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß zur Regelung der Aufteilung der Gasströme zusätzlich druckverlustbehafte Regelarmaturen nötig sind. Diese zusätzlichen Druckverluste auf der Gasseite wirken sich besonders bei Anlagen, die mit niedrigen Drücken bei der Ammoniakverbrennung arbeiten, äußerst negativ aus. Da die angegebene Einsparung von 6% Wärmetauscherfläche, deren Berechnung auch nicht nachvollziehbar ist, kaum zu nennenswerten Kosteneinsparungen führt und exogetischer Schaden bei der Mischung der Gasteilströme nur dann vermieden werden kann, wenn beide Teilströme nach den Wärmeübertragern gleiche Temperaturen haben, dürfte die Anwendung dieses Verfahrens kaum praktikabel sein. Weiterhin ist ein Verfahren zur Kühlung eines Nitrosegasstromes bekannt (DE 2856589), bei dem die heißen Nitrosegase in zwei Verdampferbündeln und einem Überhitzerbündel gekühlt werden, wobei das Überhitzerbündel zwischen beiden Verdampferbündeln angeordnet ist. Die beiden Verdampferbündel werden durch eine gemeinsame Kesselspeisewasserpumpe parallel gespeist und führen die entstehenden Flüssigkeits-Dampf-Gemische einer gemeinsamen Dampftrommel zu, in der die Phasentrennung stattfindet. Der entstehende Sattdampf wird im Überhitzerbündel überhitzt. Die abgeschiedene Flüssigkeit, ergänzt durch Zusatzwasser, wird der Kesselspeisewasserpumpe wieder zugeführt. Ein entscheidender Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß ein beträchtlicher Teil des erzeugten exogetischen hochwertigen Dampfes dazu benötigt wird, um das der Dampftrommel zugeführte Zusatzwasser bei auf Siedetemperatur zu erwärmen. Diese Siedetemperatur, abhängig vom Druck in der Dampftrommel, begrenzt außerdem die erreichbare Gasaustrittstemperatur entscheidend. Als möglicher Druck in der Dampftrommel wird ein Druck von 4,5 MPa genannt. Die entsprechende Siedetemperatur von etwa 256°C begrenzt die Wärme, die als Dampf nutzbar gemacht werden kann, wobei jedoch schon Gasausgangstemperaturen von etwa 260°C bis 270°C nur mit erheblichem Aufwand an Wärmeübertragerfläche möglich sind. Ein weiterer Nachteil sind die geringen Temperaturtriebkraften im Überhitzerbündel, so daß auch diese Wärmeübertragerfläche groß ausgelegt werden muß, wenn übliche Überhitzungstemperaturen von etwa 430°C bis 450°C erreicht werden sollen. Nachteil aller Verfahren, die die Kühlung der Nitrosegase durch Erzeugung von Dampf realisierten, ist es, daß bei für die Entgasung des Kesselspeisewassers benötigte Niederdruckdampf außerhalb der Anlage zusätzlich erzeugt werden muß.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren vorzuschlagen, das durch eine verbesserte Abhitzeverwertung eine Steigerung der Kapazität der Anlage möglich macht und in dem die Abhitze zur Erzeugung von Dampf mit spezifisch geringem Aufwand an Kesselspeisewasser genutzt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Kühlung der bei der Salpetersäureherstellung anfallenden heißen Nitrosegase vorzuschlagen, das eine Erhöhung der Anlagenkapazität bestehender Anlagen durch eine verbesserte Abhitzeverwertung gestattet und die zuzuführende Wärme zur Erzeugung von Dampf mit einem spezifisch geringem Aufwand an Kesselspeisewasser genutzt wird.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß das vom Entgaser kommende Kesselspeisewasser, dessen Temperatur durch den Entgaserdruck bestimmt wird, vor dem Eintritt in den ersten Wärmeübertrager der Abhitzesektion in einem zusätzlichen Wärmeübertrager im Gegenstrom zum kalten unentgasten Kesselspeisewasser gekühlt wird. Durch die Absenkung der Kesselspeisewassereintrittstemperatur werden die Temperaturtriebkraften vergrößert und somit eine größere Wärmeübertragung bei gleichbleibender Wärmeübertragerfläche möglich. Durch die Vorwärmung des unentgasten Kesselspeisewassers kann am Entgaser Niederdruckdampf eingespart werden.

Das gekühlte entgaste Kesselspeisewasser wird in den Wärmeübertragern der Abhitzesektion aufgewärmt und im Verdampfer teilweise verdampft. Nach der Phasentrennung im Separator wird der Dampf im Überhitzer überhitzt. Die abgeschiedene Flüssigkeit wird in einem Entspannungsbehälter entspannt und der entstehende Entspannungsdampf technologisch genutzt. In Abhängigkeit vom Salzgehalt des zur Verfügung stehenden Kesselspeisewassers werden zwischen 40 und 95% des im Entspannungsbehälter verbleibenden Wassers in den Entgaser zurückgeführt, während der andere Teil ausgekreist wird.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. Die beiliegende Zeichnung zeigt schematisch das beschriebene Verfahren zur Kühlung von 11 640 Nm³/h Nitrosegase.

Die Abhitzesektion 12 besteht aus vier Wärmeübertragern, die zur Vorwärmung des Kesselspeisewassers 3 und 4, die Verdampfung 5 und zur Überhitzung des erzeugten Dampfes 6 dienen. Die Nitrosegase werden im Gegenstrom zum Kesselspeisewasser bzw. Dampf geführt. Die Gase treten an der Gaseintrittsöffnung 10 mit 820°C in die Abhitzesektion ein und

verlassen sie mit 180°C durch die Gasaustrittsöffnung 11. Die Kesselspeisewasserpumpe 1 erzeugt den notwendigen Kesselspeisewasserdruck vor dem Eintritt in die Abhitzesektion 12. Der Entgaser 9 stellt Kesselspeisewasser mit 100°C zur Verfügung. Im Wärmeübertrager 2 werden 4,9t/h Kesselspeisewasser von 100°C auf 80°C gekühlt, in dem 3,9t/h unentgastes Kesselspeisewasser vor dem Eintritt in den Entgaser 9 von 65°C auf 90°C erwärmt werden. Das mit 80°C in die Abhitzesektion eintretende Kesselspeisewasser wird in den Wärmeübertragern 3 und 4 bis auf Siedetemperatur erwärmt und im Verdampfer 5 teilverdampft. Im Separator 7 findet die Phasentrennung statt und der erzeugte Dampf wird im Überhitzer 6 auf 430°C überhitzt. Die verbleibenden 1,6t/h unverdampftes Kesselspeisewasser werden im Entspannungsbehälter 8 auf 0,4MPa entspannt und dadurch 0,2t/h Dampf erzeugt. Von der Restflüssigkeit werden 1,0t/h in den Entgaser zurückgeführt, während 0,4t/h als Abschlammung aus dem System ausgekreist werden.

