

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 123728

Int. Cl. C 10 g 9/16 Kl. 12 o-19/01
 C 10 g 9/16 23b-1/05

Patentsøknad nr. 3561/68. Inngitt 10.9.1968

Løpedag 9.9.1966

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 3.1.1972

Prioritet begjært fra: 29.4.1966. USA,
nr. 554239

Avdelt fra søknad nr. 164.800

Esso Research and Engineering Company,
125 Broad Street, Elizabeth, N.J., USA.

Oppfinnere: Clifford P. Weiss, 111 Horseshoe Drive, Henderson,
Ky., Bert W. Struth, 1101 Field Avenue, Plain-
field, N.J. og John A. Kivlen, 107 Summit Road,
Sparta, N.J., USA.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S.

Fremgangsmåte til å fjerne karbonavsetninger
i ovner ved termisk krakking av hydrokarboner.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til å fjerne karbonavsetninger i ovner ved termisk krakking av hydrokarboner, og mer spesielt avkoksning av komponentene i en krakkingsovn, og avkoksning av rørspralene og rørene i en dampkrakkingsovn. Man kjenner flere forskjellige prosesser for høytemperatur termisk krakking eller dampkrakking av hydrokarboner inkludert høytkokende hydrokarboner slik som restoljer, gassoljer, og lavt-kokende hydrokarboner slik som nafta og hydrokarbongasser slik som etan, propan og butan for å fremstille mono-olefiner slik som etylen og propylen og diolefiner slik som butadien og isopren og aromatiske hydrokarboner som benzen og toluen. I disse kjente prosessene fordampes petroleumchargen, den fortynnes med damp, f.eks. med fra ca. 20 til 60 mol-

prosent damp, og krakkes i en rørs spiral ved en temperatur fra ca. 649° til 871°C eller enda høyere opptil 982°C . De benyttede trykk er i området fra 0 til 7 kg/cm^2 manometertrykk, fortrinnsvis under ca. 3.5 kg/cm^2 manometertrykk. I disse reaksjonene er oppholdstiden for chargen relativt kort, vanligvis i området fra ca. 0.1 til 10 sekunder, hvorefter reaksjonsproduktene umiddelbart bråkjøles for å stoppe ytterligere reaksjoner og/eller for å gjøre tapet av primære omdannelsesprodukter så lite som mulig.

I prosessen for dampkrakking av hydrokarboner resulterer reaksjonen uheldigvis i sekundære produkter forskjellige fra de primære produktene bestående av olefiner, diolefiner og hydrogen. Disse sekundære produkter gir opphav til akutte vanskeligheter i dampkrakningsprosessen. Når mettede hydrokarboner krakkes, dannes frie radikaler, f.eks. når etan krakkes omdannes en del av denne til metylenradikaler, dvs. $\text{CH}_2\equiv$ og hydrogen. Disse frie radikalene kan enten danne etylen eller utvikle de uønskede sekundærproduktene. Et formål med foreliggende oppfinnelse er å begrense den skadelige virkning til en av disse uønskede sekundære produktene, f.eks. karbon.

Dampkrakking av hydrokarboncharge bevirkes ved i vesentlig grad å fordampe chargen, blande den med en betydelig mengde damp og innføre den i egnede rørs spiraler i en krakkingsovn. Vanligvis føres reaksjonsblandingen gjennom flere parallelle rørs spiraler som går gjennom en konveksjonsseksjon hvor varme forbrenningsgasser hever temperaturen i reaksjonsblandingen. Hver rørs spiral går deretter gjennom en krakkingseksjon i ovnen som tilfører den nødvendige varme som skal til for å bringe reaktantene til krakkingstemperaturen og for å forårsake den ønskede omdannelse av chargen til mono- og diolefiner. Krakkingseksjonen varmes opp ved hjelp av brenner som på egnet måte er anordnet for å gi varme til rørene.

Som nevnt tidligere er karbon i form av koks en av de uønskede sekundære produktene som dannes når en hydrokarboncharge utsettes for de nødvendige høye temperaturer i en dampkrakkingsovn. Varmen i rørs spiralene og andre nedstrømsdeler av en krakkingsovn har tendens til å forårsake at koksen avsettes og danner lag på innerveggene i rørene og rørs spiralene og ledningene som leder fra krakkingsovnen. Problemet med koksdannelse på innerveggene på elementene i en dampkrakkingsovn, har blitt et hovedanliggende i dampkrakking av hydrokarboner, fordi slike koksavsetninger ikke bare forstyrrer varmestrømmen gjennom rørveggene, men de reduserer også strømmen av reaktanter

gjennom røret ved å innsnevre rördiameteren.

Forkoksningstendensen av reaktantene i krakkingsseksjonen i dampkrakkingsovnen resulterer fra den høye temperaturen i rørspiralen, av størrelsesorden fra 649° til 871°C , som er nødvendig for å gi utbytte og omdannelsesmengder som er optimale for fremstilling av olefiner og diolefiner. Den isolerende virkning fra koksavsetningene som kan være opp til 10 mm i tykkelse, gjør det nødvendig å drive brennerne ved en meget forhøyet temperatur. Når det dannes koks i rørene, for å tilveiebringe temperaturen i krakkingsseksjonen på 649° til 871°C , er temperaturen i rørspiralens omgivelser av størrelsesorden fra 871° til 1093°C . Ved å øke temperaturen i krakkingsseksjonen, forårsaker dette en raskere forringelse av oppvarmingsspiralene eller en økning av prisen på ovnen på grunn av bruken av materialer som ville motstå de forhøyede temperaturer.

Det er derfor klart at koksopphopning eventuelt krever at det utføres en karbonfjerning. Mange fremgangsmåter for fjerning av slike koksavsetninger har vært foreslått, slik som åpning av rørender og boring eller oppmaling av koksavsetningene; eller behandling av avsetningene med kokende vann fulgt av damping og blåsing med luft mens det anvendes varme utenpå rørene. Det har også blitt foreslått kjemiske prosesser hvor koksavsetningen først impregneres med svovelsyre og deretter utsettes for virkningen av en alkalikarbonatopløsning for å utvikle karbondioksydgass i mellomrommene i koksavsetningene og ved ekspansjon av de utviklede gasser, for således å forårsake avskalling av avsetningene som fester seg til veggene i krakkingsspiralene eller rørene. Det har også vært foreslått å tilsette materialer slik som kaliumkarbonat til reaksjonsblandingen for å redusere eller fjerne koksavsetninger på termiske krakkingsrørspiraler.

De fleste av de tidligere benyttede eller foreslåtte metoder har nødvendiggjort at den normale funksjon av ovnen og spiralene eller rørene for krakking av hydrokarbonmaterialer avbrytes under rensingen eller koks fjerningen. En slik avbrytelse av driftstiden for krakkingsspiralene, frembringer alvorlige økonomiske problemer i betrakning av de involverte temperaturer og den tid som kreves til å sette enhetene ut av drift, for å bevirke nødvendig fjerning av koksavsetningene, og for å bringe enheten i drift igjen. Normal avkoksning av ovnsrørene krever ofte en midlertidig charge-stopp på 1 til 3 dager og endog lenger. I tillegg til dette øker stopping og igangsetting av ovnen slitasjen på de strukturelle elementer, spesielt rorbærerne.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte til å fjerne karbonavsetninger i ovner ved termisk krakking av hydrokarboner, hvor hydrokarbonene føres i blanding med vanndamp gjennom ett eller flere rør anordnet i en krakkingsovn, og hvor nevnte rør utsettes for varme som er tilstrekkelig til å heve temperaturen på reaktantene i rørene til mellom 649° og 982°C , kjennetegnet ved at en i alt vesentlig svovelfri hydrokarbon-charge føres gjennom en eller flere av rørene istedenfor den normale hydrokarbon-charge, for å fjerne karbonavsetninger i ovnen, uten å ha skadelig innvirkning på det ønskede produkt som dannes ved den termiske krakking.

Koksavsetninger fjernes således effektivt fra krakkingsovnsrør ved å innføre en svovelfri eller i alt vesentlig svovelfri hydrokarboncharge ved innløpet til en passasje eller et rør i krakkingsovnen istedenfor den normale hydrokarbonchargen som f.eks. kan være etan, nafta eller gassolje eller annen egnet krakkingscharge inneholdende tilstrekkelig svovel til å forårsake et forkoksningsproblem. De resterende passasjer eller rør i krakkingsovnen vil forbli i normal bruk. Det er innen oppfinnelsens ramme å innføre den svovelfri eller i alt vesentlig svovelfri chargen i en eller flere passasjer enten samtidig eller suksessivt for å avkokse systemet, eller for å avkokse alle rørene eller passasjene samtidig. Mengden av olefiner som fremstilles under avkoksningsoperasjonen vil ikke være vesentlig redusert.

Foreliggende oppfinnelse er beskrevet i forbindelse med vedlagte tegning hvor strømningsbanen for reaktantene gjennom en apparatur for termisk krakking av hydrokarboncharger er vist skjematisk.

Under henvisning til tegningen består krakkingsovnen 10 av en øvre konveksjons- eller forvarmingsseksjon 11 og en nedre krakkingssone 12. Brennere 13 er anbragt på sideveggene og/eller bunnen av ovnen for å tilføre varme. Antall brennere er avhengig av den varme som kreves og kan variere betraktelig.

Skjønt det ikke er vist i detalj på tegningen, inneholder ovnen flere ledninger eller passasjer i parallell. Hver passasje kan inneholde et antall forbundne rørformede elementer eller rør som tilveiebringer en strømningsbane gjennom konveksjonsseksjonen og inn i krakkingssseksjonen. På tegningen er det vist en passasje, idet rørene i konveksjonsseksjonen 11 er betegnet med nummer 15 og krakkingsrørspiralene i krakkingssonen 12 er betegnet med nummer 16. Det skal forstås at antall ledninger eller rør i ovnen er en funksjon av

størrelsen på ovnen, og bestemmes utelukkende ut fra design-betraktninger.

Hydrokarboncharge tilføres til dampkrakkeren via tilførselsledningen 20 og manifolden eller fordelerledningen 21 til flere parallelle krakkingsledninger eller passasjer. En kontrollventil 22 er anbragt på hver ledning 23, idet disse forbinder chargefordeleren 21 med hver av krakkingsledningene eller rørene. Damp tilføres gjennom innløpsledningen 24 og ventilen 25 til ledningen 23. (I noen tilfeller tilføres damp og vann gjennom separate ledninger og ikke nødvendigvis ved identiske steder i konveksjonsseksjonen).

Reaksjonsproduktene uttømmes fra rørspiralene 16 i krakkingsovnene via ledninger 26 inn i ledningen eller samleassen 27 fra hvilken de uttømmes i ledningsrøret 28. For å stoppe krakkingsreaksjonen raskt og derved hindre eller forminske sidereaksjonene, tilføres bråkjölingsmidler slik som høyt-kokende hydrokarboner og/eller vann gjennom ledningsrøret 29 og kontrollventilen 30. Reaksjonen kan alternativt stoppes ved å avkjøle utløpet fra ovnen i en varmeveksler, mens damp utvikles direkte eller indirekte. Blandingen av bråkjölte reaksjonsprodukter og bråkjölingsmiddel uttømmes via ledningsrøret 28 inn i fraksjoneringstårnet 31. Aromatiske tjæreprodukter fjernes fra bunnen av fraksjoneringstårnet 31 gjennom ledningen 32 og produktet tas ut oventil gjennom ledningen 33. Andre fraksjoner som koker i et mellomliggende område kan fjernes som et produkt eller resirkuleres til en høyere plate i fraksjoneringstårnet som en eller flere tilbakeløpsstrømmer. Bråkjölingsoljen kan fjernes fra fraksjoneringstårnet 31 gjennom ledningen 34 og sendes gjennom en varmeveksler 35 hvor den føres i indirekte varmeutvekslende forhold med hydrokarbonchargen for å forvarme denne eller med vann for dampdannelse, idet bråkjölingsoljen avkjøles til en egnet temperatur for uttømmelse gjennom ledningen 29 og ventilen 30 inn i reaksjonsproduktstrømmen i ledningen 28 som beskrevet ovenfor.

Avkoksningens fremgangsmåten under drift krever avstenging av en eller flere av hydrokarbonchargeventilene 22 og åpning av de tilsvarende antall alternative hydrokarbonchargeventiler 37. Den alternative lette hydrokarbonchargen inneholdende mindre enn 30 deler per million (d.p.m.) svovel sendes gjennom den alternative chargeledningen 36 og krakkes til et rimelig omdannelsesnivå som normalt frembringer mellom 15 og 60 % etylen. Utløpstemperaturen er vanligvis mellom 760° og 899°C. Det er også innen foreliggende oppfinnelse

ramme å avkokse to eller flere rørspiraler samtidig ved å slippe i alt vesentlig svovelfri hydrokarbon-avkoksingscharge gjennom en flerhet av krakkingsrørspiraler slik som vist på tegningen ved element 15. Når det har gått tilstrekkelig tid for at koksen har fått anledning til å bli fjernet fra innsiden av rørene, lukkes ventilen 37 og ventilen 22 åpnes. Det er to indikasjoner som hjelper til å vise forløpet av koks fjerningen:

- o Minking i trykkfall.
 - o Nedgang i rørmotalltemperatur.
- Følgende eksempler er gitt for å belyse oppfinnelsen.

Eksempel 1

Ovnene inneholdt flere grupper kontinuerlig nikkelkromrør, og rørene var sterkt forkokset. 160 deler etan per time inneholdende 10 d.p.m. svovel og 50 deler vann per time ble kontinuerlig sendt gjennom en konveksjonsseksjon i ovnen og deretter til en krakkingsseksjon i ovnen hvor røret er i direkte kontakt med en flerhet av direkte fyrte brennere. I utstrålingsseksjonen i ovnen ble rørspiralinnløpstemperaturen for charge opprettholdt ved 721°C og spiralutløpstemperaturen ble opprettholdt ved 860°C . Utløpstrykket var 0.7 kg/cm^2 manometertrykk og det ble opprettholdt en hastighet ved utløpsspiralen på ca. 300 m per sekund. Karbon i krakkingsseksjonen i ovnen ble sterkt redusert.

Eksempel 2

Eksempel 1 ble gjentatt med den unntagelse at etan inneholdende 30 deler svovel per million deler etan. Lite eller ingen koks ble fjernet under denne operasjonen.

Eksempel 3

Eksempel 1 ble gjentatt med unntagelse av at svovelfri etan ble benyttet som charge. Alle komponentene i ovnen ble således fullstendig frigjort for koks. Med denne behandlingen oppsto ikke forkoksning i løpet av avkoksningen, dvs. når koksavsetningene er på metalloverflaten; og behandlingen stoppes således når koksen har blitt fjernet.

Eksempel 4

Eksempel 1 ble gjentatt med unntagelse av at en ovn med åtte passasjer som normalt anvender gassolje som charge, ble fullstendig avkokset, en passasje av gangen idet normale chargegjennomføringer og omdannelser i de resterende syv passasjene ble opprettholdt i løpet av hele operasjonen.

Det betydningsfulle trekk ved dette aspekt av oppfinnelsen innebærer charging av hydrokarboner til en passasje eller passasjer i en konvensjonell dampkrakker for å fjerne karbon som er avsatt i denne, idet disse hydrokarboner i alt vesentlig er svovelfri eller i alt vesentlig fri for svovelholdige forbindelser som dekomponerer termisk slik at det gis elementært svovel. Svovelholdige forbindelser som ikke dekomponeres termisk ved dampkrakkingstemperaturer, kan tolereres i hydrokarbonchargen i en hvilken som helst mengde.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en enkel metode for avkoksing uten i betydelig grad å nedsette mengden av olefinprodukt som frembringes ved å charge et hydrokarbon inneholdende enten cykliske eller acykliske mettede hydrokarboner. Hydrokarboncharger av disse typer som kan benyttes omfatter cykliske hydrokarboner slik som syklopropan, syklopentan, syklo-oktan og blandinger derav. De acykliske hydrokarboncharger omfatter en hvilken som helst alkan, nemlig alifatiske hydrokarboner av metan-seriene eller blandinger av alkaner med sykloalkaner. De foretrukne charger for bruk ved avkoksing er mettede hydrokarboner inneholdende fra 2 til 24 karbonatomer og fortrinnsvis alkaner inneholdende 2 til 12 karbonatomer. Eksempler på hydrokarboncharger som kan brukes ved utførelse av foreliggende oppfinnelse er butan, etan, propan, isobutan, n-heksan, n-dekan, n-dodekan, n-heksadekan, likosan, trikosan og lette naftaer som koker ved standard trykk innen området fra ca. 32° til 221°C . I tillegg til det foregående kan også gassoljer med koketemperaturer i området fra 232° til 427°C og kerosen med kokepunkt som varierer fra 221° til 288°C , benyttes ved utførelsen av foreliggende oppfinnelse. Etan er den mest foretrukne forbindelse for bruk ifølge foreliggende oppfinnelse.

Avkokningen kan utføres med eller uten trykk, men det anvendte trykk kan være fra 0 til 7 kg/cm^2 manometertrykk. De trykk som anvendes vil vanligvis være under ca. 3.5 kg/cm^2 manometertrykk. Vann eller damp tilsettes fortrinnsvis til hydrokarbonet, vanligvis i mengder fra 20 til 60 molprosent basert på hydrokarbonet. Avkokningen fullføres vanligvis på fra 0.25 til 12 timer, avhengig av koksgraden, vanligvis på fra 1 til 2 timer.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til å fjerne karbonavsetninger i ovner ved termisk krakking av hydrokarboner, hvor hydrokarbonene føres i blanding med vanndamp gjennom ett eller flere rør anordnet i en krakkings-

ovn, og hvor nevnte rør utsettes for varme som er tilstrekkelig til å heve temperaturen på reaktantene i rørene til mellom 649° og 982°C , k a r a k t e r i s e r t v e d at en i alt vesentlig svovelfri hydrokarboncharge føres gjennom en eller flere av rørene istedenfor den normale hydrokarbonchargen, for å fjerne karbonavsetninger i ovnen, uten å ha skadelig innvirkning på det ønskede produkt som dannes ved den termiske krakking.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den i alt vesentlig svovelfrie hydrokarboncharge er svovelfri etan.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den i alt vesentlig svovelfrie hydrokarboncharge inneholder høyst tre deler svovel per million deler hydrokarbon, fortrinnsvis mindre enn en del svovel per million deler hydrokarbon.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at den normale krakkingscharge omfatter normalt væskeformige hydrokarboner og at den vesentlig svovelfrie hydrokarboncharge er et normalt gassformig hydrokarbon.

Anførte publikasjoner: -

123728

