

⑫ **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
13.05.87

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 G 9/16**

②① Anmeldenummer: **81101665.8**

②② Anmeldetag: **07.03.81**

⑤④ **Verfahren zur thermischen Entkokung von Spaltgaskühlern.**

③⑩ Priorität: **15.03.80 DE 3010000**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.81 Patentblatt 81/38

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.01.84 Patentblatt 84/3

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung
über den Einspruch:
13.05.87 Patentblatt 87/20

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

EP - A - 0 021 167
FR - A - 1 432 867
FR - A - 1 532 127
US - A - 1 470 359
US - A - 2 289 350
US - A - 2 289 351
US - A - 2 671 741
US - A - 3 532 542
US - A - 3 557 241
US - A - 3 570 458
US - A - 4 016 066

CHEMICAL WEEK, 13 November 1965, pp 69-81
ETHYLENE WORLDWIDE - 15, 16, published in
Hydrocarbon Processing 1966, pp 65-71

⑦③ Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑦② Erfinder: **Slivka, Artur, Dr., Mittlerer Waldweg 3,**
D-6719 Kirchheim (DE)

⑤⑥ Entgegenhaltungen: (Fortsetzung)
CZ-CHEMIE-TECHNIK, 3. Jahrgang, 1974, No. 2, pp
51-56
ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN
CHEMIE, Ergänzungsband (1970), pp 48-49

EP 0 036 151 B2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Entkokung von Spaltgaskühlern für die indirekte Abkühlung mittels Wasser von ethylenhaltigen Spaltgasen, die durch thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf in einem indirekt beheizten Röhrenspalttofen erhalten werden.

Das thermische Spalten von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf in einem indirekt beheizten Röhrenspalttofen findet eine weit verbreitete Anwendung in Ethylenanlagen (Steamcracker), in denen neben dem Ethylen noch weitere wertvolle ungesättigte Verbindungen wie Propylen und Butadien sowie Pyrolysebenzin mit einem hohen Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und Xylol gewonnen werden. Die weitere Entwicklung des Verfahrens hat zu immer kürzeren Verweilzeiten in den Spaltrohren des Röhrenspalttofens und zu immer höheren Spalttemperaturen geführt. Bei den modernen Verfahren werden bevorzugt Verweilzeiten für die Kohlenwasserstoffe in den Spaltrohren des Röhrenspalttofens von 0,1 bis 0,5 sec. und Austrittstemperaturen der Spaltgase aus den Spaltrohren von mehr als 750°C, in der Regel zwischen 800 und 900°C, eingehalten. Bei diesen extremen Bedingungen muss das Spaltgas nach Verlassen des Röhrenspalttofens sofort abgekühlt werden, um unerwünschte Nebenreaktionen, die zur Herabsetzung der Ausbeute an wertvollen Produkten führen, zu unterbinden. Dies kann auf direkte Art durch Einspritzen von flüssigen Kohlenwasserstoffen oder von Wasser in das heiße Spaltgas erfolgen. Die direkte Abkühlung hat jedoch den Nachteil, dass bei der Zurückgewinnung der Wärme in Form von Wasserdampf der erhaltene Wasserdampf nur ein niedriges Druckniveau aufweist. Im allgemeinen zieht man es daher vor, die Abkühlung der Spaltgase indirekt vorzunehmen, indem die Spaltgase durch einen Spaltgaskühler geleitet werden, in welchem die Spaltgase in indirektem Wärmeaustausch mit Wasser gekühlt werden. Dabei erzeugt man hochgespannten Dampf mit einem Druck bis zu 150 bar, vorzugsweise bis 130 bar. Dieser Hochdruckdampf trägt zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bei, da er den überwiegenden Teil der Antriebsenergie für die Rohgas- und Kältekompressoren der Ethylenanlagen liefert.

Obwohl die thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf einen hohen technischen Stand erreicht hat, haftet dem Verfahren ein beträchtlicher Nachteil an, nämlich der Ablagerung von Koks auf den Innenwänden sowohl der Spaltrohre im Röhrenofen als auch der Eintrittshaube und der Kühlrohre im nachgeschalteten Spaltgaskühler. Durch die isolierende Wirkung des Kokes erhöht sich die Rohrwandtemperatur der Spaltrohre des Röhrenspalttofens, und der Druckverlust steigt an. Im nachgeschalteten Spaltgaskühler wird durch die Koksablagerung der Wärmeübergang ver-

schlechtert, so dass die Temperatur des Spaltgases im Ausgang des Spaltgaskühlers ansteigt. Haben die Koksablagerungen eine gewisse Stärke erreicht, muss der Röhrenspalttofen zusammen mit dem nachgeschalteten Spaltgaskühler abgestellt und vom Koks befreit werden. Die Spaltrohre werden in der Regel mit einem Wasserdampf-/Luft-Gemisch oder auch nur mit Wasserdampf oder mit einem Gemisch von Wasserdampf und Wasserstoff (vgl. DE-A1 948 635) bei Temperaturen von 700°C bis 1000°C vom Koks befreit.

Um einen verschmutzten Spaltgaskühler zu säubern, bieten sich mehrere Möglichkeiten an. Nach einer ersten Methode wird der Spaltgaskühler mechanisch gereinigt. Diese Methode ist sehr aufwendig und erfordert eine längere Abstellzeit des Röhrenspalttofens und somit einen entsprechenden Produktionsausfall in der Ethylenanlage. Dazu wird in der Regel der Röhrenspalttofen abgekühlt. Nach der Abkühlung wird der Spaltgaskühler geöffnet, und die einzelnen Rohre des Spaltgaskühlers mit beispielsweise mehr als 50 Rohren werden zur mechanischen Reinigung, z.B. mit einem Hochdruckwassergehärt, bei einem Wasserdruck von gewöhnlich 300 bis 700 bar oder bei sehr harter Koksablagerung mittels Wasser/Sandstrahlung vom Koks befreit. Ein grosser Nachteil dieser Methode besteht darin, dass durch das häufige Abkühlen und anschliessende Hochheizen das Material des Ofens übermässig beansprucht wird und dadurch häufig Schäden auftreten.

Bei einer weiteren Methode wird die vorstehend beschriebene Methode in der Weise abgewandelt, dass man den Röhrenspalttofen zunächst auf 200°C bis 400°C abkühlt, danach den Spaltgaskühler von dem Röhrenspalttofen trennt und die mechanische Reinigung des völlig abgekühlten Spaltgaskühlers durchführt, während gleichzeitig die Spaltrohre des Röhrenspalttofens mit einem Wasserdampf-/Luftgemisch entkorkt werden. Aber auch hierbei wird nur ein geringer Zeitgewinn erzielt, zumal durch den Temperaturwechsel und die Beanspruchung der Spaltrohre des Röhrenspalttofens sich Koks von der Innenseite der Spaltrohre lösen und dadurch zusätzliche Probleme schaffen kann.

Es ist weiter versucht worden, das Abkühlen des Röhrenspalttofens und das mechanische Reinigen des Spaltgaskühlers durch eine besondere Konstruktion des Kühlers (DE-B1 926 495) zu vermeiden. Die Kühlrohre sind in diesem Kühler spiralförmig angeordnet und das Material aus teurem hitzebeständigem Material gefertigt. Zum Reinigen des Kühlers muss das Wasser aus dem Kühler abgelassen werden, um dann mit einem Wasserdampf-/Luft-Gemisch den Koks abzubrennen. Aber auch diese Methode hat sich wegen der extremen Beanspruchung des Materials und der damit verbundenen Reparaturhäufigkeit in der Technik nicht durchsetzen können.

Ferner ist die sogenannte On-line-Entkokung von Röhrenspalttofen und Spaltgaskühler bekannt (CZ-Chemie-Technik, 3. Jahrgang, 1974,

Nr. 2, Seite 53, linke Spalte, Ziffer 2.5), bei der man bei der herkömmlichen Entkokung der Spaltrohre des Röhrenspaltofens mit dem Wasserdampf-/Luft-Gemisch die Entkokungsgase durch den nachgeschalteten Spaltgaskühler führt in der Absicht, diesen gleichzeitig zu entkoken. Hierzu wird vor Erreichen der höchsten zulässigen Austrittstemperatur des Spaltgases aus dem Spaltgaskühler der Röhrenspaltofen früher als erforderlich ausser Betrieb genommen. Nach beendeter Entkokung der Spaltrohre des Röhrenspaltofens ist wegen der tieferen Temperaturen, die sich bei der On-line-Entkokung im Spaltgaskühler einstellen, der Koks im Spaltgaskühler nur zu einem geringen Teil entfernt. Gegenüber dem Vorteil, den Spaltofen nicht abkühlen und die Hauben des Spaltgaskühlers nicht demontieren zu müssen, nimmt man den Nachteil in Kauf, dass die Austrittstemperatur des Spaltgases aus dem Spaltgaskühler nicht auf den Wert eines mechanisch gereinigten Kühlers abfällt, sondern nur geringfügig niedriger liegt als vor der Abstellung, so dass eine entsprechend geringere Menge an Hochdruckdampf im Spaltgaskühler erzeugt wird. Hinzu kommt, dass spätestens nach der dritten On-line-Reinigung doch eine mechanische Reinigung des Spaltgaskühlers mit all den geschilderten Nachteilen erforderlich wird.

Schliesslich ist es auch aus FR-A 1 532 127 bekannt, Koksablagerungen, die bei der thermischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen zu Ethylen im Spaltofen und im Spaltgaskühler entstehen, im On-line-Verfahren zu entfernen. Danach wird zur Entkokung zunächst Wasserdampf allein verwendet, dem dann steigende Mengen Luft zugeführt werden, wobei die Luftmenge bis zu einem Anteil von 100% gesteigert wird. Die genannte französische Patentschrift enthält jedoch keine Angaben über den Zeitpunkt, zu dem nur noch reine Luft eingesetzt wird und auch keine Angaben über die Temperatur der reinen Luft, bei der der Kühler in einer 2. Stufe des Entkokungsverfahrens vollständig von den Koksablagerungen befreit werden soll. Daneben ist dem Ausführungsbeispiel der französischen Patentschrift lediglich zu entnehmen, dass pro Tag eine Mischung von 100 t Wasser und 113, 268 m³ Luft, d.h. Wasserdampf mit nur 0.09 Vol % Luft für die Entkokung verwendet wird. Mit einem solchen Gemisch ist es jedoch nicht möglich, Spaltgaskühler einer High-severity-Ethylenanlage zu entkoken.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur thermischen Entkokung von Spaltgaskühlern zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist.

Es wurde nun ein vorteilhaftes Verfahren gefunden zur thermischen Entkokung von Spaltgaskühlern für die indirekte Abkühlung mittels Wasser von ethylenhaltigen Spaltgasen, die durch thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf in einem indirekt beheizten Röhrenspaltofen bei Spaltgasaustrittstemperaturen oberhalb 750°C erhalten werden,

welches dadurch gekennzeichnet ist, dass vor der thermischen Entkokung des Spaltgaskühlers zunächst die Spaltrohre des vorgeschalteten Röhrenspaltofens entkocht werden, indem nach Unterbindung der Zugabe des zu spaltenden Kohlenwasserstoffs ein Wasserdampf-/Luftgemisch durch die indirekt beheizten Spaltrohre des Röhrenspaltofens und den nachgeschalteten Spaltgaskühler geleitet wird, und nach beendeter Entkokung der Spaltrohre des Röhrenspaltofens die Wasserdampfungabe unterbunden und nur noch Luft oder ein Luft-/Sauerstoffgemisch durch die indirekt beheizten Spaltrohre des Röhrenspaltofens und den nachgeschalteten Spaltgaskühler geleitet werden, wobei das Verhältnis der während der thermischen Entkokung je Stunde durchgesetzten Gewichtsmenge an erhitzter Luft bzw. des erhitzten Luft-/Sauerstoffgemisches zu der je Stunde während der thermischen Spaltung durchgesetzten Menge an Kohlenwasserstoff 0,05 bis 5 beträgt, die Spaltgaskühlereintrittstemperatur für die erhitzte Luft bzw. das Luft-/Sauerstoff-Gemisch 700 bis 1050°C beträgt und im Spaltgaskühler auf der Seite des siedenden Wassers ein Dampfdruck von mindestens 80 bar aufrecht erhalten wird. Bei diesem Verfahren können die Spaltgaskühler thermisch entkocht werden, ohne dass eine zusätzliche mechanische Reinigung des Spaltgaskühlers und eine damit verbundene Abkühlung der vorgeschalteten Röhrenspaltöfen erforderlich werden. Während nach den bekannten Verfahren, z.B. bei der vorstehend beschriebenen On-line-Entkokung, lediglich jährliche Laufzeiten der Röhrenspaltöfen von 85 bis 95% erzielt werden, werden nach dem erfindungsgemässen Verfahren durch Senkung der Stillstandszeiten jährliche Laufzeiten von mehr als 97% und damit eine entsprechend höhere Ethylenproduktion erhalten. Gleichzeitig sind wegen der erhöhten Laufzeit weniger Ersatzröhrenspaltöfen in der Ethylenanlage erforderlich, wodurch die Investitionskosten für die Ethylenanlage gesenkt werden. Ausserdem wird durch den Wegfall der Ab- und Aufheizperiode die Lebensdauer der Spaltrohre des Röhrenspaltofens erhöht. Weitere Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens bestehen darin, dass die Hochdruckdampferzeugung im Spaltgaskühler während des gesamten Entkokungsvorganges nicht unterbrochen wird und dass die Betriebskosten der Entkokung gesenkt werden.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren werden Spaltgaskühler thermisch entkocht, die für die indirekte Abkühlung mittels Wasser von ethylenhaltigen Spaltgasen verwendet werden, wobei die Spaltgase durch thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf in einem indirekt beheizten Röhrenspaltofen bei Gasaustrittstemperaturen oberhalb 750°C erhalten werden. Geeignete Ausgangskohlenwasserstoffe für die thermische Spaltung sind Ethan, Propan, Butan, LPG, Benzinfraktionen wie Leichtbenzin, z.B. Leichtbenzin mit dem Siedebereich von ca. 30 bis 150°C, Benzin (full-range Naphtha), z.B. Benzin mit dem Siedebereich von

ca. 30 bis 180°C, Schwerbenzin, z.B. Schwerbenzin mit dem Siedebereich von ca. 150 bis 220°C, Kerosin, z.B. Kerosin mit dem Siedebereich von ca. 200 bis 260°C, Gasöle wie leichtes Gasöl, z. B. leichtes Gasöl mit dem Siedebereich von ca. 200 bis 360°C, schweres Gasöl, z.B. schweres Gasöl mit dem Siedebereich von ca. 310 bis 430°C und Vakuumdestillate. Das Verfahren wird vorzugsweise für Spaltgaskühler für die Abkühlung von Spaltgasen, die aus Benzinfraktionen, Kerosin und/oder Gasölen erhalten worden sind, verwendet. Die Austrittstemperaturen des Spaltgases aus dem Röhrenspaltöfen betragen mehr als 750°C, vorzugsweise 780 bis 900°C, insbesondere 800 bis 900°C. Die Verweilzeiten in den Röhrenspaltöfen betragen im allgemeinen 0,05 bis 1 sec., vorzugsweise 0,1 bis 0,6 sec., insbesondere 0,1 bis 0,5 sec.

Zweckmässig betragen die Wärmebelastungen der Spaltrohre in den Röhrenspaltöfen 40 000 bis 80 000 kcal/m²·h, vorzugsweise 50 000 bis 70 000 kcal/m²·h. Das Gewichtsverhältnis von Wasserdampf zum eingesetzten Kohlenwasserstoff beträgt bei der thermischen Spaltung im allgemeinen 0,1:1, vorzugsweise 0,2:0,8 insbesondere 0,3:0,7.

Nach dem Verfahren nach der Erfindung wird zur thermischen Entkokung des Spaltgaskühlers erhitzte Luft oder eine erhitzte Mischung von Luft und Sauerstoff ohne Zuführung von Wasserdampf durch den zu entkokenden Spaltgaskühler geleitet. Bei der Verwendung von Luft-/Sauerstoff-Mischungen beträgt im allgemeinen das Volumenverhältnis von Luft zu Sauerstoff 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 100:1 bis 1:50, insbesondere 100:1 bis 1:10. In der Regel wird man jedoch wegen der leichten Verfügbarkeit erhitzte Luft allein ohne weiteren Sauerstoffzusatz für die Entkokung verwenden.

Die Spaltgaskühlereintrittstemperatur beträgt für die erhitzte Luft bzw. das Luft-/Sauerstoff-Gemisch 700 bis 1050°C, vorzugsweise 800 bis 1000°C.

Die Entkokung kann unter Einhalten von leicht vermindertem Druck im Spaltgaskühler, z.B. im Bereich von 0,5 bis 1 bar, durchgeführt werden. Im allgemeinen werden im Spaltgaskühler atmosphärischer Druck oder erhöhter Druck angewendet. Zweckmässig betragen die Drucke 1 bis 50 bar, vorzugsweise 1 bis 20 bar, insbesondere 1 bis 10 bar. Aus Gründen des geringeren technischen Aufwandes kann es vorteilhaft sein, bei atmosphärischem Druck zu arbeiten. Es kann jedoch auch zweckmässig sein, erhöhte Drücke von 2 bis 50 bar, vorzugsweise 5 bis 40 bar anzuwenden.

Bei der thermischen Entkokung des Spaltgaskühlers wird im Spaltgaskühler auf der Seite des siedenden Wassers ein Dampfdruck von mindestens 80 bar, zweckmässig von 80 bis 160 bar, vorzugsweise 90 bis 150 bar, insbesondere 100 bis 130 bar aufrechterhalten. Das Verhältnis der während der thermischen Entkokung je Stunde durchgesetzten Gewichtsmenge an erhitzter Luft bzw. des erhitzten Luft-/Sauerstoffgemisches zu

der je Stunde während der thermischen Spaltung durchgesetzten Menge an Kohlenwasserstoff beträgt 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3, insbesondere 0,1 bis 2. Im allgemeinen wird der Spaltgaskühler so weit entkokt, dass die Austrittstemperatur des Spaltgases aus dem Spaltgaskühler dem Ausgangswert der Austrittstemperatur des Spaltgases aus dem Spaltgaskühler zu Beginn der ersten Inbetriebnahme des Spaltgaskühlers bzw. nach mechanischer Reinigung des Spaltgaskühlers entspricht.

In der Regel ist der Spaltgaskühler nach der erfindungsgemässen Behandlung mit Luft bzw. dem Luft-/Sauerstoff-Gemisch nach ca. 20 bis 30 Stunden vollständig vom Koks befreit und weist dann nach der Wiederinbetriebnahme den vorstehend genannten Ausgangswert der Ausgangstemperatur des Spaltgases auf. Der Ablauf und die Beendigung des Entkokungsvorgangs kann in einfacher Weise durch Bestimmung der Kohlendioxidkonzentration in dem in den Spaltgaskühler eingeleiteten und dem aus dem Spaltgaskühler austretenden Gasgemisch verfolgt werden.

Es war überraschend, dass nach dem erfindungsgemässen Verfahren Spaltgaskühler vollständig entkokt werden können, da alle Versuche, mit einem Wasserdampf-/Luftgemisch einen Spaltgaskühler völlig von Koks zu befreien, gescheitert waren. Auch Versuche im Laboratoriumsmassstab, bei denen Koks, wie er im Spaltgaskühler erhalten wird, bei den im Spaltgaskühler herrschenden Temperaturen mit Luft behandelt wurde, hatten ergeben, dass praktisch keine Reaktion zwischen dem Koks und der Luft erfolgte.

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren werden vor der thermischen Entkokung des Spaltgaskühlers zunächst die Spaltrohre des vorgeschalteten Röhrenspaltöfens entkokt. Dies erfolgt in der Weise, dass nach Unterbindung der Zugabe des zu spaltenden Kohlenwasserstoffs ein Wasserdampf-/Luft-Gemisch durch die indirekt beheizten Spaltrohre des Röhrenspaltöfens und gleichzeitig durch den nachgeschalteten Spaltgaskühler geleitet wird und nach beendeter Entkokung der Spaltrohre des Röhrenspaltöfens die Wasserdampfzufuhr unterbunden und nur noch Luft oder das Luft-/Sauerstoff-Gemisch durch die indirekt beheizten Spaltrohre des Röhrenspaltöfens und den nachgeschalteten Spaltgaskühler geleitet werden. Beim gleichzeitigen Hindurchleiten des Wasserdampf-/Luft-Gemisches durch Röhrenspaltöfen und nachgeschalteten Spaltgaskühler werden im allgemeinen Austrittstemperaturen für das den Röhrenspaltöfen verlassende Gasgemisch angewendet, die zwischen 600 und 1100°C, vorzugsweise zwischen 700 bis 1050°C, insbesondere zwischen 700 und 900°C liegen. Das eingesetzte Wasserdampf-/Luft-Gemisch weist zweckmässig ein Gewichtsverhältnis von Wasserdampf zu Luft von 100:1 bis 2:8, vorzugsweise 9:1 bis 3:7 auf, wobei man zweckmässig mit einem Wasserdampf-/Luft-Gemisch mit sehr geringem Luftgehalt, z.B. weniger

als 10 Gew.% Luft, beginnt und dann steigende Mengen Luft zumischt, z.B. bis zu einem Gehalt an Luft im Wasserdampf-/Luft-Gemisch von 70 Gew.%

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Vergleichsbeispiel

In einem Röhrenspaltofen, der vier Spaltrohre enthält, werden je Spaltrohr eine Mischung von 2,2 t/h einer Benzinfraktion (Naphtha) mit dem Siedebereich von 40 bis 180°C und 1,05 t/h Wasserdampf durchgeleitet und bei einer Ofenaustrittstemperatur von 850°C gespalten. Das Spaltgas von je 2 Spaltrohren wird in einem nachgeschalteten Spaltgaskühler abgekühlt. Zu Beginn bei sauberem Spaltgaskühler beträgt die Kühleraustrittstemperatur 350°C. Diese Spaltgaskühleraustrittstemperatur steigt nach mehreren Monaten Laufzeit schliesslich auf 450°C an, der höchsten für den Spaltgaskühler zulässigen Austrittstemperatur. Danach wird der Kohlenwasserstoffstrom durch den Röhrenspaltofen unterbrochen und die Spaltrohre und der Spaltgaskühler auf herkömmliche Art entkocht, indem ein Wasserdampf-/Luft-Gemisch durch die Spaltrohre und den nachgeschalteten Spaltgaskühler geleitet wird. Dazu werden zunächst pro Spaltrohr 1,0 t/h Wasserdampf und 0,08 t/h Luft durchgesetzt. Im Verlauf von 10 Stunden wird der Luftdurchsatz langsam angehoben und der Wasserdampfdurchsatz zurückgenommen, bis schliesslich ein Wasserdampf-/Luft-Gemisch mit 70 Vol.% Luft je Spaltrohr durchgeleitet wird. Dieser Zustand wird noch weitere 6 Stunden aufrechterhalten, so dass der gesamte Entkokungsvorgang 16 Stunden dauert.

Wird der Röhrenspaltofen nach diesem Entkokungsvorgang abgekühlt und einer visuellen Kontrolle unterzogen, so stellt man fest, dass die Spaltrohre bis zum Eingang des Spaltgaskühlers vollständig gesäubert sind, nicht jedoch der Spaltgaskühler selbst, der besonders zum Ausgang hin noch einen starken Koksbelag aufweist. Wird der Röhrenspaltofen unter den eingangs angeführten Bedingungen wieder in Betrieb genommen, so stellt sich eine Spaltgaskühleraustrittstemperatur von nur 420 bis 430°C ein. Um auf Kühleraustrittstemperaturen von 350°C zu gelangen, war bisher als einziger Ausweg nur die mechanische Reinigung des Spaltgaskühlers möglich.

Beispiel 1

Der Röhrenspaltofen wird, wie im ersten Absatz des Vergleichsbeispiels beschrieben, zunächst zur Herstellung des Spaltgases unter Zugabe von Naphtha und Wasserdampf betrieben und nach Erreichen der maximal zulässigen Spaltgaskühleraustrittstemperatur von 450°C der im ersten Absatz des Vergleichsbeispiels beschriebenen Entkokung von 16 Stunden unterzogen. Anschliessend wird der Wasserdampfdurchsatz vollständig unterbunden und nur Luft in einer Menge von 1,3 t/h je Spaltrohr durchge-

leitet. Dies entspricht einem Gewichtsverhältnis der je Stunde pro Spaltrohr durchgeleiteten Menge Luft zu der je Stunde während der thermischen Spaltung durchgesetzten Menge an Kohlenwasserstoff von 0,59. Dabei wird eine Ofenaustrittstemperatur von 850°C eingehalten. Während des 30stündigen Durchleitens von Luft stellt sich eine Spaltgaskühleraustrittstemperatur von 335°C ein. Während dieser 30 Stunden wird weiterhin Hochdruckdampf von 125 bar erzeugt. Nach der 16stündigen Wasserdampf-/Luftentkokung der Spaltrohre und der anschliessenden 30stündigen thermischen Behandlung des Spaltgaskühlers mit Luft allein wird der Röhrenspaltofen, ohne dass eine Abkühlung erfolgte, wieder unter Durchleiten von 2,2 t/h Naphtha und 1,05 t/h Dampf je Spaltrohr in Betrieb genommen.

Beispiel 2

In einem Röhrenspaltofen werden je Spaltrohr 2,2 t/h Gasöl und 1,7 t/h Wasserdampf bei einer Ofenaustrittstemperatur von 830°C gespalten. Die Spaltgaskühleraustrittstemperatur im sauberen Zustand beträgt 550°C bei einem Dampfdruck auf der Wasserseite von 125 bar. Nach mehrwöchigem Betrieb steigt die Spaltgaskühleraustrittstemperatur auf 650°C, der höchsten für den Spaltgaskühler zulässigen Austrittstemperatur an. Danach wird der Kohlenwasserstoffstrom unterbrochen und, wie im Beispiel 1 und im Vergleichsbeispiel beschrieben, zunächst ein Gemisch aus Wasserdampf und Luft mit langsam zunehmendem Luftgehalt (bis zum Erreichen eines Wasserdampf-/Luft-Gemisches mit 70 Vol.% Luft) durch die Spaltrohre und die nachgeschalteten Spaltgaskühler geleitet. Nach einer Entkokungsdauer von 16 Stunden sind die Spaltrohre des Röhrenspaltofens vollständig gesäubert, während nur eine geringfügige Reinigung des Spaltgaskühlers erfolgt ist. Anschliessend wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, Luft allein ohne Zugabe von Wasserdampf zunächst unter Hindurchleiten durch die Spaltrohre des Röhrenspaltofens erhitzt und anschliessend durch den Spaltgaskühler geleitet. Hierdurch wird bereits nach 15- bis 20stündigem Hindurchleiten von Luft eine vollständige Befreiung des Spaltgaskühlers von Koks erreicht, so dass bei Wiederinbetriebnahme des Röhrenspaltofens unter Zuführung von Gasöl und Wasserdampf sich wieder die Austrittstemperatur des Spaltgases aus dem Spaltgaskühler von 550°C entsprechend einem mechanisch gereinigten Kühler einstellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur thermischen Entkokung von Spaltgaskühlern für die indirekte Abkühlung mittels Wasser von ethylenhaltigen Spaltgasen, die durch thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf in einem indirekt beheizten Röhrenspaltofen bei Spaltgasaustrittstemperaturen oberhalb 750°C erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, dass vor der

thermischen Entkokung des Spaltgaskühlers zunächst die Spaltrohre des vorgeschalteten Röhrenspaltovens entkocht werden, indem nach Unterbindung der Zugabe des zu spaltenden Kohlenwasserstoffs ein Wasserdampf-/Luftgemisch durch die indirekt beheizten Spaltrohre des Röhrenspaltovens und den nachgeschalteten Spaltgaskühler geleitet wird, und nach beendeter Entkokung der Spaltrohre des Röhrenspaltovens die Wasserdampfzufuhr unterbunden und nur noch Luft oder ein Luft-/Sauerstoffgemisch durch die indirekt beheizten Spaltrohre des Röhrenspaltovens und den nachgeschalteten Spaltgaskühler geleitet werden, wobei

- das Verhältnis der während der thermischen Entkokung je Stunde durchgesetzten Gewichtsmenge an erhitzter Luft bzw. des erhitzten Luft-/Sauerstoffgemisches zu der je Stunde während der thermischen Spaltung durchgesetzten Menge an Kohlenwasserstoff 0,05 bis 5 beträgt,
- die Spaltgaskühlereintrittstemperatur für die erhitzte Luft bzw. das Luft-/Sauerstoffgemisch 700 bis 1050°C beträgt und
- im Spaltgaskühler auf der Seite des siedenden Wassers ein Dampfdruck von mindestens 80 bar aufrechterhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Spaltgaskühler so weit entkocht wird, dass die Austrittstemperatur des Spaltgases aus dem Spaltgaskühler dem Ausgangswert der Austrittstemperatur des Spaltgases aus dem Spaltgaskühler zu Beginn der ersten Inbetriebnahme des Spaltgaskühlers bzw. nach mechanischer Reinigung des Spaltgaskühlers entspricht.

Revendications

1. Procédé pour le décokage thermique de réfrigérants de gaz de craquage, utilisés pour le refroidissement indirect, au moyen d'eau, de gaz de craquage contenant de l'éthylène qui sont obtenus par craquage thermique d'hydrocarbures, en présence de vapeur d'eau, dans un four tubulaire de craquage à chauffage indirect à des températures de sortie des gaz de craquage de plus de 750°C, caractérisé en ce qu'avant le décokage thermique du réfrigérant de gaz de craquage, on commence par décoker les tubes de craquage du four tubulaire de craquage situé en amont, en faisant passer, après avoir interrompu l'arrivée de l'hydrocarbure à craquer, un mélange de vapeur d'eau/air à travers les tubes de craquage chauffés indirectement du four tubulaire de craquage et à travers le réfrigérant de gaz de craquage situé en aval et, après l'achèvement du décokage des tubes de craquage du four tubulaire de craquage, on interrompt l'arrivée de vapeur d'eau et on ne fait plus passer que de l'air ou un mélange d'air/oxygène à travers les tubes de craquage chauffés indirectement du four tubulaire de craquage et à travers le réfrigérant de gaz de craquage situé en aval,

- le rapport de la quantité en poids d'air ré-

chauffé ou du mélange d'air/oxygène réchauffé, passant par heure pendant le décokage thermique, à la quantité d'hydrocarbure passant par heure pendant le craquage thermique étant compris entre 0,05 et 5,

- la température à l'entrée du réfrigérant de gaz de craquage pour l'air réchauffé ou le mélange d'air/oxygène étant comprise entre 700 et 1050°C et

- une pression de vapeur d'au moins 80 bar étant maintenue dans le réfrigérant de gaz de craquage du côté de l'eau bouillante.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le réfrigérant de gaz de craquage est décoké dans une mesure suffisante pour que la température du gaz de craquage à la sortie du réfrigérant de gaz de craquage corresponde à la valeur initiale de la température du gaz de craquage à la sortie du réfrigérant de gaz de craquage au début de la première mise en service du réfrigérant de gaz de craquage ou à la suite d'un nettoyage mécanique du réfrigérant de gaz de craquage.

Claims

1. A process for the thermal decoking of cracked gas coolers for the indirect cooling, by means of water, of ethylene-containing cracked gases which are obtained by thermal cracking of hydrocarbons in the presence of steam in an indirectly heated tube cracking furnace, at cracked gas exit temperatures of above 750°C, wherein, before thermally decoking the cracked gas cooler, the cracking tubes of the upstream tube cracking furnace are first decoked, by stopping the introduction of the hydrocarbon to be cracked, and passing a steam/air mixture through the indirectly heated cracking tubes of the furnace and through the downstream cracked gas cooler and, after completion of decoking of the cracking tubes of the furnace, stopping the supply of steam and thereafter only passing in air, or an air/oxygen mixture, through the indirectly heated cracking tubes of the tube cracking furnace and through the downstream cracked gas cooler,

- the ratio of the hourly weight throughput of heated air or heated air/oxygen mixture during thermal decoking to the hourly throughput of hydrocarbon during thermal cracking being from 0.05 to 5,

- the temperature at which the heated air or heated air/oxygen mixture enters the cracked gas cooler being from 700 to 1050°C, and

- a steam pressure of at least 80 bars being maintained on the boiling water side of the cracked gas cooler.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the cracked gas cooler is decoked to such an extent that the exit temperature of the cracked gas from the cooler corresponds to the initial value of the exit temperature when the cooler was first put into operation, or after mechanical cleaning of the cooler.