

申請日期	84. 8. 11.
案 號	84108382
類 別	C10G 49/06 Int. Cl. ⁶

A4
C4

305875

305375

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	處理熱裂解製程中噴火加熱器之輻射管之方法
	英 文	"METHOD FOR TREATING THE RADIANT TUBES OF A FIRED HEATER IN A THERMAL CRACKING PROCESS"
二、發明 人	姓 名	1.拉瑞·E·里德 2.隆納德·E·布朗 3.詹姆士·P·狄卡芬瑞德 4.堤摩西·P·摩塔 5.吉兒·J·葛寧伍 6.堤摩西·P·哈波 7.馬克·D·夏瑞
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1.美國奧克拉荷馬州巴特勞斯維爾市2461郵政信箱 2.美國奧克拉荷馬州巴特勞斯維爾市奎瑞吉路6419郵政信箱 3.美國奧克拉荷馬州巴特勞斯維爾市東北雅芳達120號 4.美國奧克拉荷馬州巴特勞斯維爾市1370號郵政信箱RT. 2 5.美國奧克拉荷馬州巴特勞斯維爾市南夏尼1429號 6.美國奧克拉荷馬州巴特勞斯維爾市東南布克林路4964號 7.美國奧克拉荷馬州巴特勞斯維爾市克萊蒙路2809號
	姓 名 (名稱)	美商飛利浦石油公司
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市
三、申請人	代 表 人 姓 名	傑·伊·菲利普斯

裝

訂

線

305875

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期：1994. 8. 25 案號：08/296198，☐有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明為一種處理噴火裂解加熱器中輻射導管之方法，其以防污劑阻止輻射管中碳之形成與沈積。

在製備烯烴化合物之方法中，係將含飽和烴(如乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、石油腦、或二種或以上此類混合物)液態進料流輸入熱(或高溫；pyrolytic)裂解爐。通常亦將稀釋流體(如蒸汽)與飽和烴進料混合一併輸至裂解爐中。

於裂解爐中飽和烴轉化為烯烴化合物。舉例而言，乙烷進料流輸入裂解爐後轉化為乙烯及少許其它烴類。丙烷進料流輸入裂解爐後轉化為乙烯及丙烯，與少量其它烴類。同樣的，含乙烷、丙烷、丁烷、戊烷及石油腦之飽和烴混合物則轉化為含乙烯、丙烯、丁烯、戊烯及苯之烯烴類混合物。化學工業中烯烴化合物極為重要，舉例而言，乙烯為製造聚乙烯之單體或共單體。對熟此專業領域者而言，烯烴化合物之其它用途皆廣為所知。

飽和烴經裂解後，裂解產品流中可含少量氫氣、甲烷、乙炔、一氧化碳、二氧化碳、及烯烴化合物以外之裂解產物。

於熱(或高溫；pyrolytic)裂解製程中，吾人使用防污劑阻止裂解爐中裂解管及其它金屬表面焦之形成與沈積。高溫裂解(pyrolytic cracking)製程中，處理裂解爐內導管所遭到的問題為大部分裂解反應又在輻射管中進行，但吾人卻無法適度處理輻射管。當以防污劑組合物清理商業運作之裂解爐時，吾人發現輻射管並未完全處理到，因此防污劑組合物並未有效發揮抗結焦功能。

五、發明說明(2)

本發明之目的即為提供一種改良之裂解法，其以防污劑組合物處理裂解爐中輻射區之裂解管，以防止焦之形成與沈積。

本發明為一種處理噴火熱解加熱器中輻射區之裂解管之方法。噴火熱解加熱器可為任何一種適用於裂解爐之標準噴火加熱器，其包括對流區及輻射區。對流區中包括做為預熱區之對流管；輻射區包括做為裂解區之輻射管。流體於預熱區與裂解區間藉連接導管裝置互通。防污劑於連接導管裝置輸入，並在適於處理輻射管之條件下與輻射管接觸媒。

自本發明之說明、後文申請專利範圍及附圖之詳細說明中，本發明之其它目的與優點是極明顯的。

簡單圖式說明

附圖1為包括高溫裂解爐(pyrolytic cracking furnace)裝置之乙烯裂解法部分圖示，其中亦示出處理高溫裂解爐裝置中輻射管之新穎方法。

<u>符號</u>	<u>意義</u>
10	裂解爐區
12	裂解爐或噴火加熱器
14	對流區
16	輻射區
18	對流管
20	輻射管
22	第一入口
24	第一出口
26	第二入口
28	第二出口

86.3.10

五、發明說明 (2a)

30	連接導管
32, 34, 38&40	導管
36a & 36b	燃燒氣體通過路徑
42	燃燒器
44	熱交換器

本發明法包括高溫裂解(pyrolytic cracking)煙，以製備煙最終產品。將煙進料流輸入高溫裂解爐裝置，其中煙進料於激烈高溫環境中生成裂解氣體。煙進料流中可含任何適於高溫裂解為烯烴化合物之煙。但煙進料流含選自乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、石油腦及二種或二種以上此類混合物較佳。一般而言，石油腦係沸點範圍為從約180°F至約400°F(以美國測試及材料協會；ASTM；之標準方法測試)之複雜煙混合物。

本發明法中，煙進料可視需要於進入高溫裂爐裝置前

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

輸送中途加入稀釋劑。稀釋劑具許多正面功能，其中之一包括在高溫裂解爐裝置中生成所需之反應條件，以生成最終產物。此係因稀釋劑降低煙進料之分壓，故可促進裂解反應生成所需之烯烴，並降低反應副產品(如氫氣、甲烷)之形成。同時由稀釋劑流體混合物產生之較低分壓，可使爐管上結焦降至最低。雖然可使用任何有助於此目的之適當稀釋劑流體，但以蒸汽為稀釋劑流體較佳。

由高溫裂解爐裝置引發之裂解反應可於任何適當並可將原料裂解為所需終產品，或達到即定進料轉化率之溫度進行。實際採用之裂解溫度係依進料流中煙之組成與所需轉化率而定。一般而言，依進料之分子量、裂解程度及所需轉化率，裂解溫度可高至約2000°F或更高。但裂解溫度以介於從約1200°F至約1900°F較佳，又以介於從1500°F至1800°F最佳。

由高溫裂解爐裝置流出之裂解後煙流，通常為氣相之煙混合物。此氣相煙混合物中除含所需之烯烴化合物(如乙烯、丙烯、丁烯、及戊烯)外，尚含其它雜質成分(包括氧化合物、酸化合物、氫氣、甲烷及乙炔)。

本發明之裂解爐裝置可為任何現行技術中適用之熱裂解爐。各式裂解爐(包括噴火裂解加熱器、或噴火加熱器)，對熟於裂解技術者而言皆是極為熟知的。裂解法中，適當裂解爐之選用係偏好問題。裂解爐中通常包括對流區及輻射區。對流區中設有對流管以形成預熱區，而輻射區中則設有輻射管以形成裂解區。裂解區與預熱區間置有連接導

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

管，其使預熱管之出口與輻射管之進口相連，故預熱管中流體得以流至輻射管。

典型的噴火加熱器中配有燃燒器以燃燒燃料(如製氣油及天然氣)。燃燒器係置於噴火加熱器之壁端或底部，其釋出熱能使裂解區達到裂解反應溫度並產生裂解反應。燃燒器係置於噴火加熱器之輻射區，其經噴火釋出能量。燃燒器噴火釋出之能量大部分藉輻射轉移至裂解區中輻射管內流體。燃燒器噴火釋出之燃燒氣體先通過加熱器之輻射區後，再通過對流區。對流區中由通過之熱燃燒氣體產生之能量，大部分經對流轉移至預熱區內流體。

輻射區溫度通常介於從約1500°F至約2800°F，而以從1600°F至2500°F較佳，又以從1800°F至2400°F最佳。對流區溫度通常為低於約1600°F，而以低於1500°F較佳。

本發明法重點為需在連接對流管出口及輻射管入口之連接導管中注入防污劑組合物。吾人發現如欲以防污劑組合物適當處理裂解加熱爐輻射區導管，將防污劑組合物注入連接導管是極重要的。於連接導管注入防污劑組合物可確保其在輻射區(而非預熱區)導管中分解，並形成防污劑分解產物塗層。

目前處理商業運轉裂解爐之輻射管時，通常皆將防污劑自對流區入口處注入。此時輻射區導管(大部分煙在此裂解，且大量結焦在此生成)並未受到適當處理，故無法有效防止結焦形並沈積。

不受任何特定理論約束的，吾人認為當防污劑由相對於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

輻射區導管之對流區導管注入時，大量防污劑尚未進入輻射區導管即已在對流區導管內分解。因此防污劑並未進入輻射區導管，故亦無法適當處理輻射區導管。

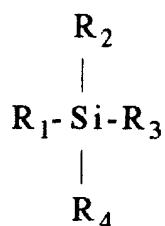
由於自裂解爐對流區導管注入防污劑產生之問題，吾人需將防污劑由介於對流區與輻射區間之連接導管注入，方可適當處理輻射區導管。此時，噴火加熱器中防污劑通過之導管長度需減至最短，以避免過早分解而沈積於管壁。

本發明法中使用之防污劑組合物可為任何根據本發明法輸入噴火裂解加熱器輻射管，可在高溫裂解過程中防止輻射區導管結焦沈積之材料、或組合物、或化合物。防污劑組合物中可包括含磷、鋁、矽、鎳、鎢、錫及任何二種或二種以上此類混合物之化合物。較佳之防污劑含錫及矽。

含錫及矽之防污劑組合物中可含任何適當形態之矽。元素矽、無機矽化合物、有機矽化合物及任何二種或二種以上此類混合物，皆為適當之矽源。一般而言，所稱之"矽"係指任何一種此類矽源。

適用之無機矽化合物其部分實例包括矽之鹵化物、氮化物、氫化物、氧化物及硫化物；矽酸及矽酸之鹼金屬鹽。無機矽化合物中以不含鹵素者較佳。

有機矽化合物之實例可為結構式如



五、發明說明 (6)

之化合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、及 R_4 各別選自氫、鹵素、烴基(hydrocarbyl)、羥化烴基(oxyhydrocarbyl)，其中化合物鍵結可為離子或共價鍵。其中烴基與羥化烴基可含從1至20個碳原子，且碳原子可以鹵素、氮、磷、或硫取代。烴基自由基之實例為烷基、烯基、環烷基、芳基、及此類之結合物如烷芳基或烷基環烷基。羥化烴基之實例包括烷氧化物、酚鹽、羧酸鹽、酮羧酸鹽、及雙酮(二酮)。適用之有機矽化合物包括三甲基矽烷、四甲基矽烷、四乙基矽烷、三乙基氯矽烷、苯基三甲基矽烷、四苯基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、十二烷基三己氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、四甲氧基原矽酸酯、四乙氧基原矽酸酯、聚二甲基矽氧烷、聚二乙基矽氧烷、聚二己基矽氧烷、聚環己基矽氧烷、聚二苯基矽氧烷、聚苯基甲基矽氧烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、及3-胺基丙基三乙氧基矽烷。目前而言，其以六甲基二矽氧烷較佳。由於有機矽化合物可溶於進料與稀釋劑中故尤佳，而使用稀釋劑則有助於製備預處理溶液，其在後文中會詳細說明。同時，裂解製程中有機矽化合物之反效應較無機矽化合物低。

含錫及矽之防污劑組合物中可含任何適當形態之錫。元素錫、無機錫化合物、有機錫化合物及任何二種或二種以上此類混合物，皆為適當之錫源。一般而言，所稱之"錫"係指任何一種此類錫源。

適用之無機錫化合物其部分實例包括氧化錫如氧化亞錫、及氧化錫；矽化錫如硫化亞錫及硫化錫；硫酸錫如硫酸

五、發明說明 (7)

亞錫及硫酸錫；錫酸如偏錫酸及硫代錫酸；鹵化錫如氟化亞錫、氯化亞錫、溴化亞錫、碘化亞錫、氟化錫、氯化錫、溴化錫及碘化錫；磷酸錫化物如磷酸錫；錫鹵氧化物如氯氧化亞錫及氯氧化錫；及其它類似者。無機錫化合物中以不含鹵素者較佳。

適用之有機錫化合物其部分實例包括羧酸錫如甲酸亞錫、醋酸亞錫、丁酸亞錫、辛酸亞錫癸酸亞錫、草酸亞錫、苯甲酸亞錫及環己烷羧酸亞錫；硫代羧酸錫如硫代醋酸亞錫及二硫代醋酸亞錫；二烴基錫雙(烴基氫硫基羧酯)如二丁基錫雙(isoocylmercaptoacetate)及二丙基錫雙(丁基氫硫基醋酸酯)；硫代碳酸錫如O-乙基二硫代碳酸亞錫；碳酸錫如丙基碳酸亞錫；四烴基錫化合物如四甲基錫、四丁基錫、四辛基錫、四十二烷基錫及四苯基錫；二烴基錫氧化物如二丙基錫氧化物、二丁基錫氧化物、二辛基錫氧化物及二苯基錫氧化物；二烴基錫雙(烴基硫醇鹽)類如二丁基錫雙(十二烷基硫醇鹽)；酚化合物錫鹽如硫酚亞錫；錫磺酸鹽如苯磺酸亞錫及對-甲苯磺酸亞錫；氨基甲酸錫如二乙基氨基甲酸亞錫；硫代氨基甲酸錫如丙基硫代氨基甲酸亞錫及二乙基二硫代氨基甲酸亞錫；亞磷酸錫如二苯基亞磷酸亞錫；磷酸錫如二丙基磷酸亞錫；硫代磷酸錫如O,O-二丙基硫代磷酸亞錫、O,O-二丙基二硫代磷酸亞錫及O,O-二丙基二硫代磷酸錫；二烴基錫雙(O,O-二烴基硫代磷酸鹽)類如二丁基錫雙(O,O-二丙基二硫代磷酸鹽)；及其它類似者。目前以四丁基錫較佳。如同有機矽化合物，有機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

錫化合物較無機錫化合物為佳。

任何上述列示之錫源皆可與任何上述列示之矽源結合使用，以做為含錫與矽之防污劑組合物。

防污劑組合物中錫對矽之莫爾比只要可達所需處理裂解之目的皆可。但一般而言，防污劑組合物中錫對矽之莫爾比為從約1:100至約100:1，較佳為從約1:10至約10:1，最佳為從1:4至4:1。

防污劑組合物係用以處理裂解爐中輻射區裂解管之表面。防污劑組合物可於輻射區裂解管尚未有煙進料前先行接觸，或將可防止輻射區裂解管結焦沈積之有效劑量防污劑由裂解爐接連導管注入煙進料。

任何藉使防污劑組合物與裂解爐中輻射管在適當處理條件接觸，以達適當處理輻射管之方法皆可使用。較佳之預處理裂解爐輻射管程序中，包括自裂解爐管入口輸入溫度為從約300°F至約500°F之飽和或少許過熱蒸汽。當蒸汽輸入對流管後，裂解爐開始噴火以產生過熱蒸汽，其以高於對流區入口之溫度流至輻射管。通常排放蒸汽溫度高至約2000°F。輻射管內處理溫度可為從約1000°F至約2000°F，較佳為從約1100°F至約1800°F，最佳為從1200°F至1600°F。

自連接噴火加熱器輻射管及對流管之連接導管輸入防污劑組合物，則其可與輸入裂解管之蒸汽混合。防污劑組合物可為純液體或為與惰性稀釋劑形成混合物之形態，與蒸汽混合。但較佳方法為先將純防污劑組合物液體或防污劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

組合物與惰性稀釋劑形成之混合物汽化後，再與蒸汽混合。與蒸汽混合之防污劑組合物用量，可為得使其在蒸汽中濃度為從約百萬分之1重量至約百萬分之10,000重量，較佳為從約百萬分之10重量至約百萬分之1000重量，最佳為從百萬分之20重量至百萬分之200重量。

蒸汽與防污劑組合物之混合物，與輻射管接觸或輸入輻射管之時間需足以處理輻射管，使其在裂解過程中形成之結焦沈積低於未處理者。此預處理輻射管之時間係依裂解爐之結構(包括其中導管)而定，但一般而言，預處理時間可長至約12小時，視需要可延長，而較佳為從約0.1小時至約12小時，最佳為從0.5小時至10小時。

當防污劑組合物直接與裂解爐煙進料混合時，其需自噴火裂解加熱器之連接導管注入，且注入量需可有效阻止結焦沈積。因使用防污劑組合物之記憶效應，防污劑組合物可間歇的自加熱器連接導管注入，與裂解爐煙進料混合，較佳注入間隔為約12小時。處理裂解爐輻射管時，裂解爐煙進料中防污劑組合物濃度可為從約百萬分之1重量至約百萬分之10,000重量，較佳為從約百萬分之10重量至約百萬分之1000重量，最佳為從百萬分之20重量至百萬分之200重量。

參照附圖1，其中圖示一高溫裂解製程系統之裂解爐區10。裂解爐區10包括高溫裂解裝置或噴火加熱器12，以提供引發煙裂解所需之熱能。裂解爐12包括對流區14及輻射區16。各區中分別有對流管18及輻射管20。對流區14

五、發明說明 (10)

中之對流管18為預熱區，其包括第一入口22及第一出口24。輻射區16中之輻射管20為裂解區，其包括第二入口26及第二出口28。經連接第一出口24及第二入口26之連接導管30，流體得以在對流管18及輻射管20間流通。

煙進料或煙進料與蒸汽混合物由導管32(其為流體與對流管18之通道)，經對流管18之第一入口22輸入。處理噴火加熱器12之導管時，防污劑組合物由導管34(其在操作時連通，為流體與連接管30之通道)輸入輻射管20。進料相通過噴火加熱器12之對流管18時，由通過對流區14之燃燒氣體(箭號36a及36b所示)預熱。

進料相經對流管18預熱後，通過連接導管30輸至輻射管20，於其中預熱後進料被加熱至裂解溫度以引發裂解，或於導管時將其加熱至處理輻射管20所需之溫度。裂解爐12之流出物由導管38輸至下游處理，以除去輕質部分(如氫氣、甲烷)並回收烯烴。燃料氣或燃料油經導管40輸至裂解爐12之燃燒器42燃燒，以提供噴火加熱器12所需之熱能。

處理輻射管20時，防污劑組合物由導管34輸至連接導管30，繼與輻射管20接觸。導管30上置有熱交換器44，其可將熱能轉移至防污器組合物使其汽化。

本發明法繼以下述實施例進一步說明。

實施例

內徑1.3英吋之Incoloy 800管以100 ppm之四丁基錫於介於1000至1500°F處理4小時。於實驗爐之對流區(溫度=

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

400°F) 注入防污劑組合物。乙烷以 17.0 公斤/小時之速率，且蒸汽對煙比為 0.3 輸入實驗單元。乙烷轉化為乙烯之轉化率維持於 65%。測試過程中監測壓力降及生成一氧化碳量，其為爐中結焦之計量。測得數據示於表 1。

相同的管以 100 ppm 四丁基錫於介於 1000 及 1500°F 處理 5 小時。將防污劑於爐之連接導管注入。測試過程中監測壓力降及生成一氧化碳量。測得數據示於表 1。分析表 1 之數據可知，由連接導管注入防污劑組合物，其壓力降與生成之一氧化碳皆低於由對流區注入者。

表 1				
對流區注入(測試 A)對連接管注入(測試 B)測試數據比較				
	壓力降(磅/平方吋; psi)		一氧化碳(重量%)	
測試時間(小時)	測試 A	測試 B	測試 A	測試 B
0.	0.2	0.2		
5	0.4	0.3	0.3	0.06
10	1.1	0.3	0.55	0.12
15	3.3	0.4	0.22	0.12
20	16.8	0.5	0.16	0.12

對熟此專業域者而言，在不違反本發明範圍與後敘申請專利範圍時，進行各項改良是可行的。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：處理熱裂解製程中噴火加熱器之輻射管之方法)

處理噴火裂解加熱器中輻射管之新穎方法，其以防污劑組合物阻止輻射管中焦之形成與沈積。此新穎的方法包括將防污劑由位於噴火裂解加熱器之對流管與輻射管間之連接導管輸入。

英文發明摘要 (發明之名稱："METHOD FOR TREATING THE RADIANT TUBES OF A FIRED HEATER IN A THERMAL CRACKING PROCESS")

A novel method for treating the radiant tubes of a fired pyrolysis heater with an antifoulant composition for inhibiting the formation and deposition of coke thereon. Such novel method includes introducing the antifoulant into the crossover conduit between the convection tubes and radiant tubes of the fired pyrolysis heater.

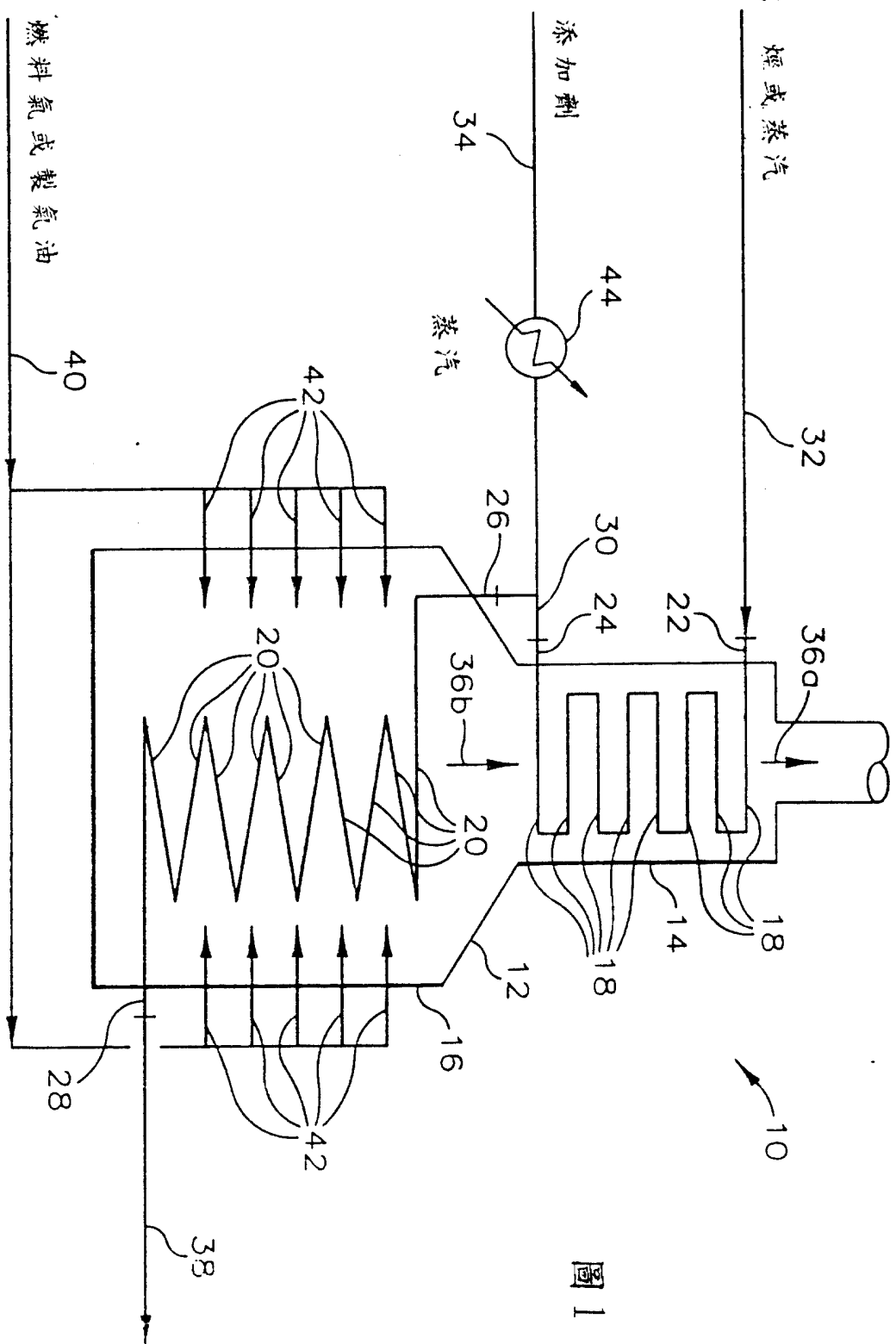


圖 1

六、申請專利範圍

1. 一種處理噴火加熱器輻射管之方法，其中噴火加熱器包括：

位於噴火加熱器內對流區之對流管，其為預熱區，此對流管包括第一入口及第一出口；

位於噴火加熱器內輻射區之輻射管，其為裂解區，此輻射管包括第二入口及第二出口；及

連接第一出口與第二入口之連接導管裝置，其為對流管與輻射管間流體通道；本方法包括：

(a) 由連接導管裝置輸入防污劑組合物，使防污劑無需先通過預熱區而在適於處理輻射管之條件下與裂解區之輻射管接觸。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中適於處理輻射管之條件包括輻射區內溫度為介於1500°F及2500°F、輻射區內壓力為介於表壓0磅/平方英吋至表壓100磅/平方英吋。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其防污劑組合物中含具選自磷、鋁、矽、鎂、鋳、銻、錫及任何二種或二種以上此類混合物之化合物。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中防污劑含錫及矽。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中防污劑含四丁基錫及六甲基二矽氧烷。
6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其防污劑中錫對矽之莫爾比為介於從約1:100至約100:1。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中尚包括與輸入步驟(a)同時將稀釋劑流體輸入裂解區。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中輸入連接導管裝置

六、申請專利範圍

之防污劑量，為得使稀釋劑流體中防污劑濃度為從約百萬分之1重量至約百萬分之10,000重量。

9. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中稀釋劑流體為蒸汽。
10. 根據申請專利範圍第1至9項中任一項之方法，其中輻射管用以將煙高溫裂解為烯烴化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線