Octrooiraad

(12) A **Terinzagelegging** (11) **8401804**

**Nederland** (19) **NL**

(54) **Installatie voor het thermisch kraken van een koolwaterstofuitgangsmateriaal tot alkenen, kraakspiralen en buizenwarmtewisselaar ten gebruike in zo'n installatie en bekledingslak.**

(51) Int.Cl⁴.: C10G 9/16, C09D 5/14.

(71) Aanvrager: Pyrotec N.V. te Zoetermeer.

(74) Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuyperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8401804.

(22) Ingediend 6 juni 1984.

(32) - -

(33) - -

(31) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 2 januari 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Installatie voor het thermisch kraken van een koolwaterstof-uitgangsmateriaal tot alkenen, kraakspiralen en buizenwarmte-wisselaar ten gebruike in zo'n installatie en bekledingslak.

De uitvinding heeft betrekking op een installatie voor het thermisch kraken van een koolwaterstofuitgangsmateriaal tot alkenen, omvattende een kraakfornuis met uitwendig verhitte reaktorbuizen (spiralen) en een op het kraakfornuis aansluitende, voor het afschrikken van het reaktoreffluent dienende buizen-warmtewisselaar ("quench"koeler, "transfer line" warmtewisselaar, TLX) waarin aan de mantelzijde stoom wordt opgewekt.

Dergelijke installaties, die algemeen worden toegepast voor de bereiding van alkenen zoals etheen en propeen uit uitgangsmaterialen die kunnen varieren van aardgas tot nafta's en gasolie, worden beschreven in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, derde editie, vol. 9 (1980) blz. 400-408, in het bijzonder blz. 403-308.

Voor de kraakfornuizen van die installaties heeft men in de loop der tijd een aantal algemene voorwaarden gevonden waaraan, ongeacht het koolwaterstofuitgangsmateriaal, moet worden voldaan en heeft men zelfs door een "computer"gestuurde regel-programma's ontworpen, die een, wat de energiebalans betreft, optimale werking van de kraakfornuizen waarborgen en waarmee wordt bereikt, dat de kraakfornuizen enkele maanden achtereen in bedrijf kunnen blijven; dan heeft een zodanige cokesafzetting plaatsgevonden, dat reiniging of vervanging van de kraakspiralen nodig is.

Het reaktoreffluent van de kraakfornuizen wordt in de buizenwarmtewisselaars die in het algemeen bestaan uit een aantal parallel geschakelde uitwisselaarbuizen, elk omgeven door een concentrische buis waar water doorheen wordt geleid, dat wordt omgezet in stoom, zoals beschreven in het Franse octrooischrift FR. 2.264.261, afgeschrikt van 750-900° C tot 350-560° C (Kirk-Othmer l.c., blz. 407, tabel 5), om te voorkomen dat na het

verlaten van het kraakfornuis in dat effluent onder adiabatische omstandigheden nog reakties optreden die de opbrengst aan alkenen nadelig zouden beinvloeden, terwijl tegelijkertijd stoom met een druk van 105-125 bara (bar absoluut) wordt opgewekt.

Bij dit afschrikken van het reaktoreffluent treedt echter op het binnenoppervlak van de warmtewisselaarbuizen een vervuiling op, waardoor de warmteoverdracht afneemt en de voelbare warmte van het reaktoreffluent steeds minder wordt benut voor het opwekken van hogedrukstoom. Het uit de buizenwarmtewisselaar komende effluent heeft een steeds hoger wordende temperatuur.

In de niet-voorgepubliceerde Europese octrooiaanvrage 83101725 (ter inzage gelegd op 13-6-84 als EP o.110.486) heeft aanvraagster een voorstel gedaan, waarmee dit probleem kan worden verminderd en/of vertraagd, namelijk door het binnenoppervlak van de buizen van de warmtewisselaar te bekleden met een inert laagje, dat ondoordringbaar is voor de stoffen uit het reaktieeffleuent die verantwoordelijk zijn voor de vervuiling en welk laagje de legering waaruit de warmtewisselaarbuizen bestaand, afschermt.

Die laagjes bestaan in het bijzonder uit grafiet of een metaalpoeder opgenomen in een siliconenhars, of uit een poylmeerlaagje, dat wordt gevormd door de olieachtige fraktie die wordt gewonnen bij het afschrikken van het effluent uit de kraakreaktor, (ethylene quench oil) met een peroxyde te polymeriseren.

Volgens de uitvinding werd nu gevonden, dat wanneer het oppervlak van de buizen van de warmtewisselaar dat in contact komt met de procesgassen, is bekleed met een niet-doordringbaar laagje uit een mengsel van een siliconenhars en siliciumcarbide, boriumcarbide, titaancarbide, siliciumnitride en/of boriumnitride vervuiling in dezelfde of sterkere mate wordt vertraagd of verhinderd, terwijl het bekledingslaagje minder onderhoud vergt.

Bovendien kunnen met een dergelijk mengsel ook de binnenoppervlakken van de kraakspiralen in een kraakfornuis

worden bekleed, waardoor die kraakspiralen beter worden beschermd en de kraakfornuizen langer in bedrijf kunnen worden gehouden.

De dikte van de bekledingslaagjes moet zo groot zijn, dat ze niet doordringbaar zijn voor de bij het kraakproces aanwezige stoffen en voor het effluent uit de kraakreaktor, maar mag niet zo groot zijn, dat daardoor de warmteoverdracht wordt belemmerd. Bij voorkeur ligt de dikte tussen 10 /um en 100 /um.

De samenstelling van het bekledingslaagje kan binnen wijde grenzen varieren; bij voorkeur bestaat het uit een mengsel van 50-70 gew.% siliconenhars en 30-50 gew.% carbiden en/of nitriden; de carbiden en/of nitriden dienen daarbij de voor vulstoffen in lakken gebruikelijke deeltjesgroote te hebben van minder dan 10 /um en in het bijzonder van minder dan 3 /um.

Als siliconenhars kunnen in het bekledingslaagje allerlei typen siliconenharsen die een goed bindmiddel vormen voor de carbiden en/of nitriden, worden toegepast, maar bij voorkeur wordt een siliconenhars met methyl- en fenylgroepen gebruikt, die gemakkelijk oplosbaar is in gebruikelijke aromatische koolwaterstofoplosmiddelen zoals benzeen, tolueen, xyleen, ketonoplosmiddelen, zoals aceton, methylethylketon (MEK), 4-methoxy-4-methyl-2-pentaan (ME-6K), methylisobutylketon (M1BK), ethylamylketon, gechloreerde oplosmiddelen, zoals trichloormetheen, perchlooretheen, enz.

Als carbiden en/of nitriden zijn in het bekledingslaagje bij voorkeur aanwezig mengsels van twee nitriden en/of carbiden in een onderlinge volumeverhouding tussen 40:60 en 60:40. Geschikte combinaties zijn in het bijzonder: boriumnitride/siliciumnitride; boriumcarbide:siliciumnitride en titaancarbide/siliciumcarbide, elk in een verhouding binnen de genoemde grenzen.

De bekledingslaagjes worden geschikt gevormd, door op het te bekleden oppervlak een "lak" aan te brengen, bijvoorbeeld door spuiten, welke lak bestaat uit een mengsel van siliconenhars en carbiden en/of nitriden in de hiervoor genoemde

onderlinge verhoudingen, opgenomen in aromatische koolwaterstof-oplosmiddelen, ketonoplosmiddelen of gechloreerde koolwaterstoffen, en het opgebrachte laagje thermisch te harden, door het gedurende 1½ tot 5 h op 275-500° C te verhitten. Bij die verhitting verdampt het oplosmiddel en treedt in de siliconenhars reticulatie op of ontleedt eventueel zelfs de hars, waarbij silicium ingesloten in het laagje achterblijft en een quasi-continu laagje ontstaat met een klein specifiek oppervlak, dat dankzij de erin aanwezige carbiden en/of nitriden uitermate slijtvast en tegen hoge temperaturen bestand is.

De uitvinding heeft ook betrekking op een lak die voor het vormen van een dergelijk bekledingslaagje kan worden toegepast en die bestaat uit

50-70 gew.% siliconenhars,

30-50 gew.% siliciumcarbide, boriumcarbide, titaancarbide, siliciumnitride, boriumnitride en/of titaannitride en, een oplosmiddel voor de siliconenhars.

In het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een dergelijke "lak" die

30-50 gew.% boriumnitride plus siliciumnitride, of boriumnitride plus siliciumnitride of titaancarbide plus siliciumcarbide bevat, waarin de nitride/carbidecomponent aanwezig zijn in een onderlinge volumeverhouding van 40:60 tot 60:40.

De uitvinding wordt toegelicht in de volgende voorbeelden.

Voorbeeld I

In een gangbare installatie voor de bereiding van etheen, met een capaciteit van 40000 t /jaar etheen, werd gasolie gekraakt.

In het kraakfornuis, dat onder de gebruikelijke, optimale omstandigheden werkte, was één van de kraakspiralen aan de binnenzijde bekleed met een 25 /um dik laagje van 60 gew.% van een siliconenhars met methyl- en fenylgroepen en 40 gew.%

van een mengsel van gelijke volumehoeveelheden boriumnitride en siliciumnitride (deeltjesgrootte $< 2$ /um).

Het totale effluent van het kraakfornuis had de volgende samenstelling:

| Effluent samenstelling (gew.%) | | |
|---|---|---|
| $H_2$ | 0,49 | |
| $CH_4$ | 8,21 | |
| CO | 0,02 | |
| | | 8,72 |
| $C_2H_2$ | 0,16 | |
| $C_2H_4$ | 21.22 | |
| $C_2H_6$/ | 2,87 | |
| | | 24,25 |
| methyl-acetyleen | 0,16 | |
| prepadieen | 0,12 | |
| $C_3H_6$ | 13,61 | |
| $C_3H_8$/ | 0,41 | |
| | | 14,30 |
| $C_4H_6$ | 4,86 | |
| $C_4H_8$ | 6,57 | |
| $C_4H_{10}$/ | 0,05 | |
| | | 11,48 |
| $C_5$ tot | 6,21 | |
| benzeen | 2,82 | |
| $C_6$ (NA) | 2,05 | |
| tolueen | 2,22 | |
| $C_7$ (NA) | 0,67 | |
| o-xyleen | 0,26 | |
| m-xyleen | 0,43 | |
| p-xyleen | 0,20 | |
| ethylbenzeen | 0,32 | |
| styreen | 0,40 | |
| $C_8$ (NA) | 0,15 | |
| $C_9$ tot | 2,68 | |

8401804

| | |
|---|---|
| $C_{10}$ en hoger | 11,83 |
| | 41,25 |
| | 100,00 |

NA = niet aromatisch.

Dit effluent, dat een temperatuur had van 800-850° C en een druk van 1,6 bara werd in twee parallel geschakelde, juist gereinigde buizen-warmtewisselaars (TLX) afgeschrikt, waarbij aan de mantelzijde van de warmtewisselaars stoom met een druk van 110 bara werd opgewekt.

De ene TLX (A) had warmtewisselaarbuizen uit een daarvoor gebruikelijke nikkel-chroom-legering.

De andere TLX (B) had warmtewisselaarbuizen uit dezelfde nikkel-chroom-legering, waarvan het binnenoppervlak was bekleed met een 25 /um dik laagje van siliconenhars met boriumnitride en siliciumnitride met de hiervoor genoemde samenstelling.

De kraakspiralen werden nadat ze 3 maanden in bedrijf waren geweest, geinspekteerd.

De niet beklede kraakspiralen gaven de gebruikelijke afzetting van cokes te zien.

De van een bekledingslaagje voorziene kraakspiraal had een ca 25 % geringere cokesafzetting.

De temperatuur van het uit het uit TLX (A) komende afgeschrikte effluent bedroeg bij het begin van de proef 420° C en die komende uit TLX (B) 450° C.

Het verloop van de temperatuur van het uit de beide TLX komende effluenten tegen de tijdsduur van de proef is uitgezet in de figuur.

Kromme A geeft het resultaat weer van de TLX (A).

Kromme B geeft het resultaat weer van de TLX (B).

Men ziet dat bij de TLX (A) (Kromme A) de temperatuur van het effluent dat uit de TLX kwam, in ca 5 dagen tot 500° C steeg en daarna gedurende de resterende duur van de proef de temperatuur geleidelijk verder steeg, tot na 26 dagen

de maximaal toegestane temperatuur was bereikt van 560° C.

De vervuilingssnelheid in TLX (B) (Kromme B) was nagenoeg constant en de geextrapoleerde haalbare looptijd zal 70 dagen bedragen inplaats van 26 zoals voor TLX (A).

Hieruit volgt, dat bij de tweede TLX de warmte-overdracht gedurende de gehele proef beter was dan bij de eerste TLX.

De beide TLX werden buiten bedrijf gesteld en geinspekteerd.

TLX (A) bleek een dikke laag vervuiling te bevatten.

In TLX (B) was slechts een geringe vervuiling aanwezig, terwijl de bekleding nog nagenoeg onveranderd aanwezig was.

Het bekleden van het binnenoppervlak van de kraakspiraal uit het kraakfornuis en van de warmtewisselaarbuizen van TLX (B) vond plaats met een "lak" bestaande uit:
100 gew.delen van een mengsel van

60 gew.% siliconenhars met methyl en fenylgroepen

40 gew.% van een mengsel van gelijke volumehoeveelheden boriumnitride en siliciumnitride (deeltjesgrootte $< 2\ \mu m$).

tolueen 40 gew.delen, berekend op siliconenhars plus nitriden.

Deze lak werd in de buizen gespoten, waarna men de overmaat liet weglopen en het achterblijvende laagje 2 h op 300° C verhitte, waarbij het tolueen verdampte en de hars reticulatie onderging. Vervolgens werden deze bewerkingen nog twee maal herhaald.

Voorbeeld II

De proef uit voorbeeld I werd herhaald, maar nu werd een bekledingslaagje aangebracht op het binnenoppervlak van een kraakspiraal en op het binnenoppervlak van de buizen van de TLX bestaande uit:

55 gew.% siliconenhars met methyl- en fenyl-groepen

45 gew.% van een mengsel van boriumcarbide en siliciumnitride (deeltjesgrootte $< 2\ \mu m$), in een volumeverhouding van boriumcarbide tot siliciumnitride van 55:45.

De resultaten waren gelijk aan die bij de proef van voorbeeld I.

Aan het einde van de proef vertoonden de kraakspiraal en de buizen van de TLX dezelfde gunstige oppervlakte-eigenschappen als in voorbeeld I.

Voorbeeld III

De proef uit voorbeeld I werd herhaald, maar nu werd een bekledingslaagje aangebracht op het binnenoppervlak van een kraakspiraal en op het binnenoppervlak van de buizen van de TLX, bestaande uit

67 gew.% siliconenhars met methyl- en fenyl-groepen

37 gew.% van een mengsel van titaancarbide en siliciumcarbide (deeltjesgrootte $< 1{,}8\ \mu m$), in een volume-verhouding van titaancarbide tot siliciumcarbide van 43-57.

Ook hier waren de resultaten van de proef gelijk aan die bij de proef van voorbeeld I.

Aan het einde van de proef vertoonden de kraakspiraal en de buizen van de TLX dezelfde gunstige oppervlakte-eigenschappen als in voorbeeld I.

# C O N C L U S I E S

1. Installatie voor het thermisch kraken van een koolwaterstofuitgangsmateriaal tot alkenen, omvattende een kraakfornuis met uitwendig verhitte reaktorbuizen (spiralen) en een op het kraakfornuis aansluitende, voor het afschrikken van het reaktoreffluent dienende buizenwarmtewisselaar ("quench" koeler, "transfer line" warmtewisselaar, TLX) waarin aan de mantelzijde stoom wordt opgewekt, met het kenmerk, dat het oppervlak van de kraakspiralen en/of de buizen van de warmtewisselaar dat in contact komt met de procesgassen is bekleed met een niet doordringbaar laagje van een siliconenhars met siliciumcarbide, boriumcarbide, titaancarbide, siliciumnitride en/of boriumnitride.

2. Installatie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het niet doordringbare bekledingslaagje op het binnenoppervlak van de kraakspiralen en/of de warmtewisselaarbuizen een dikte heeft tussen 10 /um en 100 /um.

3. Installatie volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het bekledingslaagje op het binnenoppervlak van de kraakspiralen en/of de warmtewisselaarbuizen bestaat uit

50-70 gew.% siliconenhars en

30-50 gew.% carbiden en/of nitriden.

4. Installatie volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de siliconenhars die deel uitmaakt van het bekledingslaagje een siliconenhars is met methyl- en fenylgroepen.

5. Installatie volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het bekledingslaagje een mengsel bevat van twee nitriden en/of carbiden in een onderlinge volumeverhouding tussen 40:60 en 60:40.

6. Lak voor het vormen van een bekledingslaagje op het binnenoppervlak van de kraakspiralen en/of warmtewisselaarbuizen uit een kraakinstallatie voor de vorming van alkenen, met het kenmerk, dat deze bestaat uit:

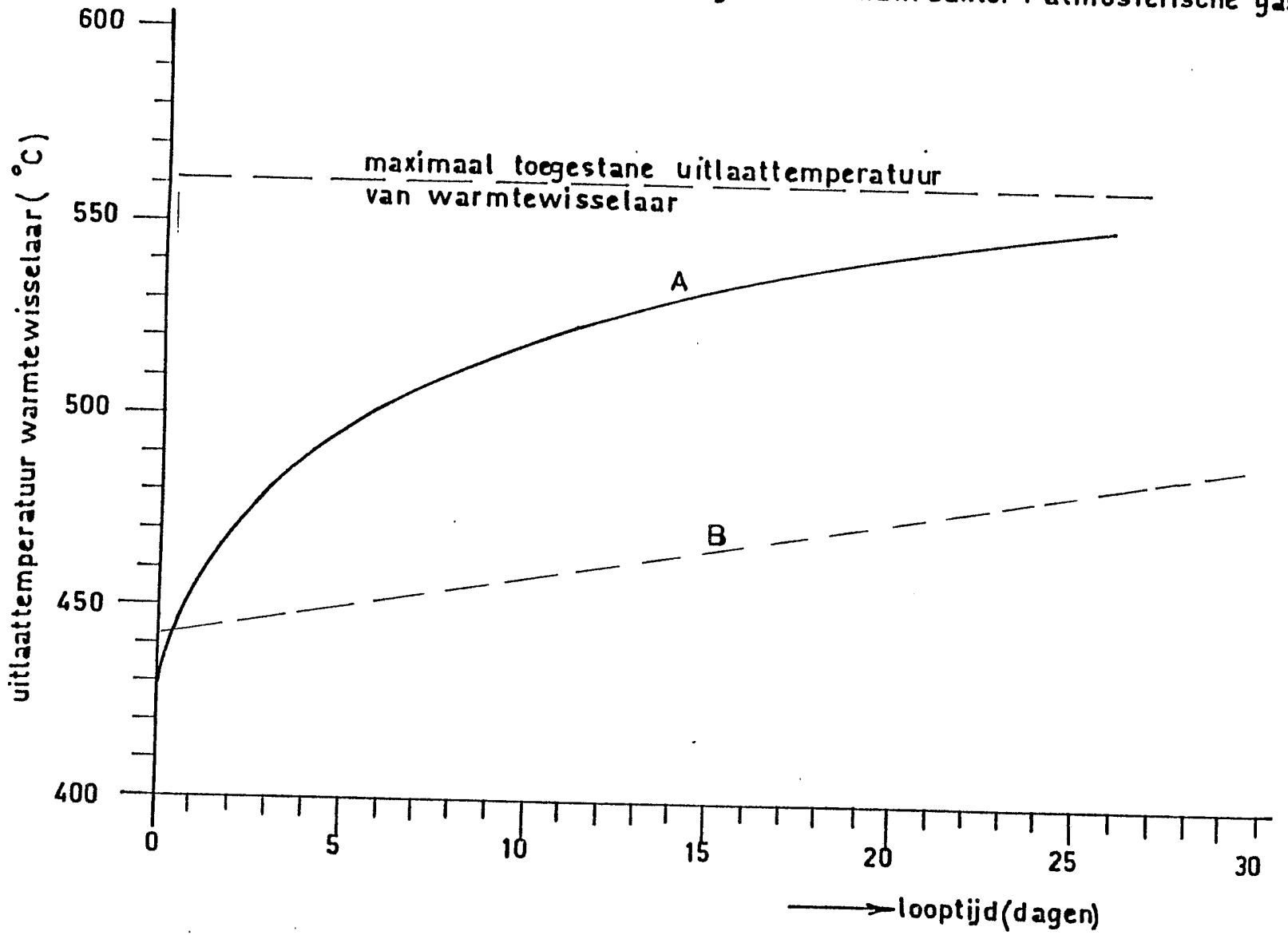
50-70 gew.% van een siliconenhars

30-50 gew.% siliciumcarbide, boriumcarbide, titaancarbide, siliciumnitride en/of boriumnitride en een oplosmiddel voor de siliconenhars.

7. Lak volgens conclusie 6 met het kenmerk, dat de siliconenhars een siliconenhars met methyl- en fenylgroepen is.

8. Lak volgens conclusie 6 of 7, met het kenmerk, dat hij

30-50 gew.% boriumnitride plus siliciumcarbide, boriumcarbide plus siliciumnitride bevat, waarin de nitride- of titaancarbide plus silicaancarbidecomponent aanwezig is in een onderlinge volumeverhouding van 40:60 tot 60:40.




8401804

PYROTEC N.V., Zoetermeer