

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 81101665.8

⑤① Int. Cl.³: **C 10 G 9/16**

⑳ Anmeldetag: 07.03.81

③① Priorität: 15.03.80 DE 3010000

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.81 Patentblatt 81/38

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

⑦① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

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

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

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Entkokung von Spaltgaskühlern für die indirekte Abkühlung mittels Wassers 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, durch Indurchleiten eines erhitzten Gasgemisches aus Wasserdampf und Luft durch die mit Koks belegten Rohre des Spaltgaskühlers, bei dem anstelle des erhitzten Wasserdampf-/Luft-Gemisches erhitzte Luft ohne Zuführung von Wasserdampf durch die zu entkokenden Rohre des Spaltgaskühlers geleitet wird.

EP 0 036 151 A1



Verfahren zur thermischen Entkokung von Spaltgaskühlern

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 Röhrenspaltofen erhalten werden.

10 Das thermische Spalten von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf in einem indirekt beheizten Röhrenspaltofen findet eine weit verbreitete Anwendung in Ethylenanlagen (Steamcracker), in denen neben dem Ethylen noch weitere wertvolle ungesättigte Verbindungen wie Propylen

15 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 Röhrenspaltofens und zu immer höheren Spalttemperaturen geführt. Bei den modernen Verfahren werden bevorzugt Verweilzeiten für die Kohlenwasserstoffe in den Spaltrohren des Röhrenspaltofens 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,

20 eingehalten. Bei diesen extremen Bedingungen muß das Spaltgas nach Verlassen des Röhrenspaltofens 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

30 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

35 Fre/BL

L

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.

10

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 Röhrenspaltofens und der Druckverlust steigt an. Im nachgeschalteten Spaltgaskühler wird durch die Koksablagerung der Wärmeübergang verschlechtert, so daß die Temperatur des Spaltgases im Ausgang des Spaltgaskühlers ansteigt. Haben die Koksablagerungen eine gewisse Stärke erreicht, muß der Röhrenspaltofen 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-OS 19 48 635) bei Temperaturen von 700°C bis 1000°C vom Koks befreit.

35

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 Röhrenspaltofens und somit einen entsprechenden Produktionsausfall in der Ethylenanlage. Dazu wird in der Regel der Röhrenspaltofen abgekühlt. Nach der Abkühlung wird der Spaltgaskühler geöffnet, und die
- 5 einzelnen Rohre des Spaltgaskühlers mit beispielsweise mehr als 50 Rohren werden zu mechanischen Reinigung, z.B. mit einem Hochdruckwassergerät, bei einem Wasserdruck von gewöhnlich 300 bis 700 bar oder bei sehr harter Koksab-
- 10 lagerung 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.
- 15 Bei einer weiteren Methode wird die vorstehend beschriebene Methode in der Weise abgewandelt, daß man den Röhrenspaltofen zunächst auf 200°C bis 400°C abkühlt, danach den Spaltgaskühler von dem Röhrenspaltofen trennt und die mechanische Reinigung des völlig abgekühlten Spaltgas-
- 20 kühlens durchführt, während gleichzeitig die Spaltrohre des Spaltgaskühlers mit einem Wasserdampf-/Luftgemisch entkocht werden. Aber auch hierbei wird nur ein geringer Zeitgewinn erzielt, zumal durch den Temperaturwechsel und die Beanspruchung der Spaltrohre des Röhrenspaltofens
- 25 sich Koks von der Innenseite der Spaltrohre lösen und dadurch zusätzliche Probleme schaffen kann.
- Es ist weiter versucht worden, das Abkühlen des Röhrenspaltofens und das mechanische Reinigen des Spaltgas-
- 30 kühlens durch eine besondere Konstruktion des Kühlers (DE-AS 19 26 495) 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 ab-
- 35 gelassen werden, um dann mit einem Wasserdampf-/Luft-Ge-

„misch 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.

5

Schließlich ist die sogenannte On-line-Entkokung von Röhrenspaltöfen 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 Röhrenspaltöfens 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 Röhrenspaltöfen früher als erforderlich außer Betrieb genommen. Nach beendeter Entkokung der Spaltrohre des Röhrenspaltöfens ist wegen der tieferen Temperaturen, die sich bei der One-line-Entkokung im Spaltgaskühler einstellen, der Koks im Spaltgaskühler nur zu einem geringen Teil entfernt. Gegenüber dem Vorteil, den Spaltöfen 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 One-line-Reinigung doch eine mechanische Reinigung des Spaltgaskühlers mit all den geschilderten Nachteilen erforderlich wird.

35

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 Röhrenspaltöfen bei Spaltgasaustrittstemperaturen oberhalb 750°C erhalten werden, durch Hindurchleiten eines erhitzten Gasgemisches aus Wasserdampf und Luft durch die mit Koks belegten Rohre des Spaltgaskühlers, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß anstelle des erhitzten Wasserdampf-/Luft-Gemisches erhitzte Luft ohne Zuführung von Wasserdampf durch die zu entkokenden Rohre des Spaltgaskühlers geleitet wird.

Bei diesem Verfahren können die Spaltgaskühler thermisch entkokt 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 One-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 Röhrenspaltöfens 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.

5 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
10 indirekt beheizten Röhrenspaltöfen 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
15 150°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
20 260°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
25 430°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
30 0,6 sec., insbesondere 0,1 bis 0,5 sec.

Zweckmäßig betragen die Wärmebelastungen der Spaltrohre in den Röhrenspaltöfen 40 000 bis 80 000 $\text{kcal/m}^2\cdot\text{h}$, vorzugsweise 50 000 bis 70 000 $\text{kcal/m}^2\cdot\text{h}$. Das Gewichtsverhältnis
35 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 thermi-
5 schen Entkokung des Spaltgaskühlers erhitzte Luft ohne
Zuführung von Wasserdampf durch den zu entkokenden Spalt-
gaskühler geleitet. Es ist weiter möglich, zur Beschleuni-
gung der Entkokung anstelle der erhitzten Luft erhitzte
Mischungen von Luft und Sauerstoff zu verwenden. Bei der
10 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
15 allein ohne weiteren Sauerstoffzusatz für die Entkokung
verwenden.

Die Spaltgaskühlereintrittstemperatur beträgt für die
erhitzte Luft bzw. das Luft-/Sauerstoff-Gemisch im all-
gemeinen 600 bis 1100°C, vorzugsweise 700 bis 1050°C,
20 insbesondere 800 bis 1000°C.

Die Entkokung kann unter Einhalten von leicht vermindertem
Druck im Spaltgaskühler, z.B. im Bereich von 0,5 bis
25 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
30 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
35 zweckmäßig im Spaltgaskühler auf der Seite des siedenden

Wassers ein Dampfdruck von 80 bis 160 bar, vorzugsweise 90 bis 150 bar, insbesondere 100 bis 130 bar aufrechterhalten. In der Regel beträgt 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, vorzugsweise 0,1 bis 3, insbesondere 0,1 bis 2. Im allgemeinen wird der Spaltgaskühler soweit entkocht, 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 entkocht 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.

Man kann die Luft bzw. das Luft-/Sauerstoff-Gemisch unter Umgehung des bzw. der zum Spaltgaskühler gehörenden Röhrenspaltöfen in einem getrennten Ofen auf die Spaltgaskühlereintrittstemperaturen erhitzen und durch den Spaltgaskühler leiten. Vorzugsweise wird jedoch die Luft bzw. das Luft-/Sauerstoff-Gemisch in den zugehörigen Röhrenspaltöfen auf die Eintrittstemperatur für den Spaltgaskühler erhitzt und durch den nachgeschalteten Spaltgaskühler geleitet.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden vor der thermischen Entkokung des Spaltgaskühlers zunächst die Spaltrohre des vorgeschalteten Röhrenspaltofens entkocht. Dies erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß nach Unterbindung der Zugabe des zu spaltenden Kohlenwasserstoffs ein Wasserdampf-/Luft-Gemisch durch die indirekt beheizten Spaltrohre des Röhrenspaltofens und gleichzeitig durch den nachgeschalteten Spaltgaskühler geleitet wird und nach beendeter Entkokung der Spaltrohre des Röhrenspaltofens die Wasserdampfzufuhr unterbunden und nur noch Luft oder das Luft-/Sauerstoff-Gemisch durch die indirekt beheizten Spaltrohre des Röhrenspaltofens 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, oder auch Wasserdampf allein beginnt und dann stei-

35

L

7
Folgende Mengen Luft zumischt, z.B. bis zu einem Gehalt an Luft im Wasserdampf-/Luft-Gemisch von 70 Gew.%. 7

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

5

Vergleichsbeispiel

In einem Röhrenspaltofen, der vier Spaltrohre enthält, werden je Spaltrohr eine Mischung von 2,2 t/h einer
10 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 saubere
15 rem 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
20 Röhrenspaltofen unterbrochen und die Spaltrohre und der Spaltgaskühler auf herkömmliche Art entkokt, 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
25 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
30 aufrecht erhalten, so daß der gesamte Entkokungsvorgang 16 Stunden dauert.

Wird der Röhrenspaltofen nach diesem Entkokungsvorgang abgekühlt und einer visuellen Kontrolle unterzogen, so stellt
35 man fest, daß die Spaltrohre bis zum Eingang des Spaltgas-

kühlers vollständig gesäubert sind, nicht jedoch der Spaltgaskühler selbst, der besonders zum Ausgang hin noch einen starken Koksbelag aufweist. Wird der Röhrenspalt-
ofen unter den eingangs angeführten Bedingungen wieder in
5 Betrieb genommen, so stellt sich eine Spaltgaskühler-
austrittstemperatur 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.

10

Beispiel 1

Der Röhrenspaltofen wird wie im ersten Absatz des Ver-
gleichsbeispiels beschrieben, zunächst zur Herstellung des
15 Spaltgases unter Zugabe von Naphtha und Wasserdampf
betrieben und nach Erreichen der maximal zulässigen Spalt-
gaskühleraustrittstemperatur von 450°C der im ersten Ab-
satz des Vergleichsbeispiels beschriebenen Entkokung von
16 Stunden unterzogen. Anschließend wird der Wasserdampf-
20 durchsatz vollständig unterbunden und nur Luft in einer
Menge von 1,3 t/h je Spaltrohr durchgeleitet. Dies ent-
spricht einem Gewichtsverhältnis der je Stunde pro Spalt-
rohr durchgeleiteten Menge Luft zu der je Stunde während
der thermischen Spaltung durchgesetzten Menge an Kohlen-
25 wasserstoff von 0,59. Dabei wird eine Ofenausrittstempe-
ratur von 850°C eingehalten. Während des 30stündigen
Durchleitens von Luft stellt sich eine Spaltgaskühleraus-
trittstemperatur von 335°C ein. Während dieser 30 Stunden
wird weiterhin Hochdruckdampf von 125 bar erzeugt. Nach
30 der 16stündigen Wasserdampf-/Luftentkokung der Spaltrohre
und der anschließenden 30stündigen thermischen Behandlung
des Spaltgaskühlers mit Luft allein wird der Röhrenspalt-
ofen, ohne daß eine Abkühlung erfolgte, wieder unter
Durchleiten von 2,2 t/h Naphtha und 1,05 t/h Dampf je
35 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 2 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 Wassers von ethylenhaltigen Spaltgasen, die durch thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf in einem indirekt beheizten Röhrenspalt-
ofen bei Spaltgasaustrittstemperaturen oberhalb 750°C erhalten werden, durch Hindurchleiten eines erhitzten Gasgemisches aus Wasserdampf und Luft durch die mit Koks belegten Rohre des Spaltgaskühlers, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle des erhitzten Wasserdampf-/Luft-Gemisches erhitzte Luft ohne Zuführung von Wasserdampf durch die zu entkokenden Rohre des Spaltgaskühlers geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle der erhitzten Luft erhitzte Mischungen von Luft und Sauerstoff durch die Rohre des Spaltgaskühlers leitet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Spaltgaskühler auf der Seite des siedenden Wassers ein Dampfdruck von mindestens 80 bar aufrecht erhalten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Spaltgaskühler soweit 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.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 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.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, 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 Wasserdampfzufuhr unterbunden und nur noch Luft oder ein Luft-/Sauerstoffgemisch durch die indirekt beheizten Spaltrohre des Röhrenspaltofens und den nachgeschalteten Spaltgaskühler geleitet werden.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 1)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch
	FR - A - 1 532 127 (IDEMITSU) * Insgesamt *	1,5,6
	--	
	US - A - 2 289 350 (E.S. DIXON) * Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 30-55; Seite 2, linke Spalte, Zeilen 1-37; Seite 3, linke Spalte, Zeilen 24-73; Ansprüche 1-13; Abbildung *	1,2
	--	
	FR - A - 1 432 867 (BASF) * Insgesamt *	1,3
	--	
P	EP - A - 0 021 167 (LINDE) * Zusammenfassung; Seite 1, Zeilen 16-23; Seite 2, Zeilen 15-32; Seite 5, Zeilen 5-33; Seite 7, Zeile 35 - Seite 8, Zeile 13; Ansprüche 1-8 *	1,4
	--	
A	US - A - 2 671 741 (W.J. DUVALL) * Spalte 3, Zeilen 9-15; Ansprüche 1-4 *	1,2
	--	
DA	US - A - 3 557 241 (J.A. KIVLEN) & DE - A - 1 948 635	
DA	US - A - 3 570 458 (T. SATO) & DE - A - 1 926 495	

<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 10 G 9/16 9/00		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	26-06-1981	LO CONTE