



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **314507**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

C 10 G 9/14, 51/02

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19972070	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1997.05.05	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1997.05.05	(30) Prioritet	1996.05.06, FR, 9605760
(41) Alm. tilgj.	1997.11.07		
(45) Meddelt dato	2003.03.31		

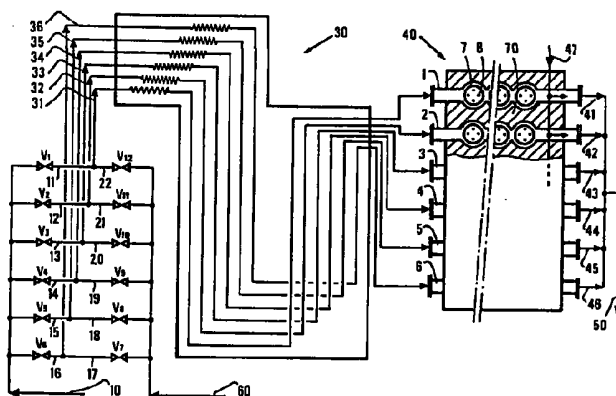
(71) Patenthaver	Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR Gaz de France, 361, avenue du Président Wilson, F-93211 La Plaine Saint Denis Cédex, FR
(72) Oppfinner	Christian Busson, Charbonniere, FR Jean-Pierre Burzynski, Sainte-Foy-les-Lyon, FR Pierre Marache, Rueil-Malmaison, FR Christian Dubois, Argenteuil, FR
(74) Fullmektig	Bryn Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for kontinuerlig pyrolyse og avkoksing, samt apparat for gjennomføring av fremgangsmåten**

(56) Anførte publikasjoner EP A1 666104, EP A1 542597, FR A1 1501836

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte og apparat for kontinuerlig pyrolyse og avkoksing er beskrevet for fremstilling av acetyleniske forbindelser, hvor hydrokarboner og vanndamp sirkuleres i minst ett rør (31) i en vanndampkrakkingsreaktor (30) og vanndamp sirkuleres i minst ett rør (32) i den reaktoren. Hydrokarbonavløpet og vanndampen sirkulerer deretter i minst én rad (1) i en pyrolysereaktor (40) og avkoksingsavløpet som omfatter vanndamp sirkulerer i minst én annen rad av reaktoren (40) for å utføre avkoksing. Ett sett av ventiler V1, V2, V11, V12 anvendes for å alternere pyrolysetrinnsbanen og avkoksingstrinnsbanen. Temperaturen i vanndampkrakkingsovnene er lavere enn den i pyrolysereaktoren.



Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for pyrolyse av et hydrokarbon-utgangsmateriale som inneholder minst to karbonatomer og som utføres samtidig med avkoksing av koksavsetninger på reaktorveggene.

Den har spesielt anvendelse for kontinuerlig fremstilling av acetylen eller
5 acetyleniske forbindelser, så som metylacetylen.

I fremgangsmåter for termisk omdanning ved høye temperaturer av hydrokarboner som inneholder minst ett karbonatom, for eksempel pyrolyse mellom 900°C og 1500°C eller vanndampkrakking ved ca. 850°C nær enden av varmesonen, dannes det koks og avsetninger på reaktorveggene. Reaktoren blir da
10 avkokset, normalt ved å anvende en luft/vanndampblanding ved temperaturer som vanligvis er under 900°C, for i tilfeller med metallovner å forsøke å hindre overoppheting eller hetelekter som kan skade metallrørene i ovnen. Eksoterm avkoksing nødvendiggjør således at hele enheten stenges, og nødvendiggjør spesielt at ovnen frakobles nedstrøms varmevekslere, hvilket reduserer enhetens
15 totale produktivitet. Sikkerhetsbestemmelser nødvendiggjør videre at tilføringsrørene for hydrokarbon frakobles og erstattes med lufttilføringsrør, og nødvendiggjør således en veldig lang avstengningsperiode for enheten.

De samme ulempene opptrer under gjenoppbygging av enheten for pyrolysefasen, med den ytterlige nødvendiggjøring av gass-spyling av reaksjons-
20 sonen og rørene med en inert gass.

Pyrolyse av hydrokarboner som inneholder minst to karbonatomer for fremstilling av olefiniske eller acetyleniske hydrokarboner er beskrevet, spesielt i vår franske patentsøknad FR-A-2 715 583 (US-patent US-A-5 554 347), Europeisk patent EP-A-0 733 609 og FR 95/15527, som her inkorporeres ved
25 referanse.

Tidligere teknikk er illustrert i patentene EP-A-0 542 597 og FR-A-1 501 836.

Det har blitt anvendt pyrolysereaktorer av keramisk materiale hvor gjennomtrengelige vegger, som fortrinnsvis er av et keramisk materiale, danner
30 kanaler hvor det sirkuleres utgangsmateriale og avløp fra reaksjonen. Disse veggene har fortrinnsvis en form som er tilpasset for å skape turbulens og som for eksempel omfatter celler eller hulrom rundt oppvarmingsanordningen. Disse sistnevnte er vanligvis hylser som inneholder et elektrisk varmeelement eller en gassbrenner.

Disse høytteknologireaktorene krever imidlertid høye investeringskostnader, og deres høye krav til energitilførsel, spesielt av elektrisk energi, resulterer i høye driftskostnader. Europeisk patentsøknad EP-A-0 733 609 beskriver muligheten for å anvende et vanndampkrakkings-avløp, med en temperatur som allerede er 850°C, som tilførsel til pyrolysereaktoren siden den allerede inneholder umettede hydrokarboner. Energитilførselen som er nødvendig for å omvandle det tilførte materialet til acetylenisk forbindelse vil da reduseres sterkt.

Industriell vanndampkrakking må imidlertid stanses hver andre eller tredje måned for avkoksing. En pyrolyseovn som drives ved en høyere temperatur må avkokses oftere, for eksempel hver fjerde eller femte dag. Under avkoknings-trinnet må ovnen isoleres. Stengningsventiler som drives mellom 800°C og 900°C eksisterer desverre ikke. Et alternativ består således i å sende avløpsgassen fra vanndampkrakkeren til pyrolyseovnen, etter avkjøling ved gjennomløp gjennom en overføringsrørveksler, men fordelen ved å anvende varm gass forsvinner og gevinsten er således liten. Dødvolumet i overføringsrørveksleren fremmer videre sekundære reaksjoner på bekostning av utbyttet av etylen.

En ytterligere ulempe er knyttet til hyppigheten av rør-avkoksing, hver andre eller tredje måned. Ved enden av cyklusen er innsiden av rørene dekket av et tykt kokslag. Koksen har en tilbøyelighet til å løsrives til tider og dras med av gass-strømmen med hastigheter som er av størrelsesorden 200 m/s, hvilket utgjør en risiko for skade på hylsene av keramisk materiale i pyrolyseovnen nedstrøms for vanndampkrakkingsovnen.

Et mål ved foreliggende oppfinnelse er å frembringe en fremgangsmåte som kan pyrolysere en hydrokarbon-tilførsel uten å avstenge enheten, men som kan avkokse enheten.

Et ytterligere mål er å redusere enhetens investerings- og driftskostnader.

Nok et ytterligere mål ved foreliggende oppfinnelse er å opprettholde temperaturen i anordningen tilnærmet konstant under driften for å unngå termiske spenninger som ellers vil opptre, spesielt under anvendelse av en gass som inneholder oksygen for avkoksingstrinnet, hvilket er en eksoterm reaksjon, mens pyrolysetrinnet anvender en endoterm reaksjon.

På grunn av nærværet av gjennomtrengelige (og derfor billige) vegger i pyrolysesonen, er det blitt observert at det er mulig å utføre en kontinuerlig

pyrolyseringsprosess for et hydrokarbon-utgangsmateriale og en avkoksingsprosess i reaksjonssone uten skadelige effekter.

Det er blitt observert at ved å kombinere en vanndampkrakkingsovn som drives med en høy fortynning av tilførselen med vanndamp og minst én pyrolyse-
5 ovn med svært høy temperatur, uten overføringsrørveksler mellom vanndampkrakkingsovnen og pyrolyseovnen, oppnås det en utmerket selektivitet mot de ønskede produktene for et redusert totalt entalpikrav.

Mer spesifikt angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for kontinuerlig pyrolyse og avkoksing som utføres i en reaksjonssone som omfatter
10 en pyrolysesone (40) som består av ildfast materiale, idet denne sonen er langstrakt i én retning (én akse), og som omfatter en oppvarmingssone og en avkjølingssone som etterfølger oppvarmingssonen, hvor oppvarmingssonen omfatter minst to rader (1,2) som er tilnærmet parallelle med aksen og atskilt av en vegg (70), som fortrinnsvis ikke er ugjennomtrengelig, av ildfast materiale og
15 plassert mellom to suksessive rader, hvor minst én av de nevnte rader (1) mottar hydrokarboner og vanndamp og hvor minst én annen (2) av de nevnte rader hovedsaklig mottar vanndamp, idet de nevnte rader omfatter oppvarmingsanordninger (8) omgitt av hylser (7) som er parallelle og står vinkelrett på reaktoraksen, hvor det avsettes koks i reaksjonssonen, idet prosessen er
20 karakterisert ved at en hydrokarbon-tilførsel som omfatter minst ett hydrokarbon som inneholder minst to karbonatomer sirkuleres ved en temperatur som er tilstrekkelig for vanndampkrakking i en vanndampkrakkingssone som inneholder minst to vanndampkrakkingsrør, idet minst ett av nevnte rør kommuniserer med en kilde for tilførsel og vanndamp og varmes opp for å krakke tilførselen, og
25 minst ett annet av nevnte rør kommuniserer med en kilde for et fluid som hovedsaklig består av vanndamp og som varmes opp for å avkokse nevnte rør hvor det har blitt avsatt koks, hvor vanndampens strømningshastighet i vanndampkrakkingsrøret er slik at vanndamp/tilførsel-vektforholdet ligger i intervallet mellom 0,5 og 20, idet en vanndampkrakkings-gassstrøm som omfatter hydro-
30 karboner og vanndamp og en avkoksingsgass-strøm som i all hovedsak omfatter vanndamp oppnås, og vanndampkrakkingsstrømmen sirkuleres i minst én rad i oppvarmingssonen i pyrolysesonen (40) som grenser til vanndampkrakkingssonen, for å pyrolysere vanndampkrakkingsstrømmen og for å frembringe en temperatur på minst 850°C ved utgangen fra nevnte oppvarmingssone, og av-

koksingsstrømmen sirkuleres i minst én annen rad i oppvarmingssonen for ihvertfall delvis å avkokse nevnte rad, og for å frembringe en temperatur på 850°C ved utgangen fra nevnte oppvarmingssone, og hvor hydrokarboner som omfatter minst én acetylenisk forbindelse, for eksempel acetylen, utvinnes,
5 sammen med avløpet fra avkoksing.

I én utførelsesform av oppfinnelsen er temperaturen ved utgangen fra vanndampkrakkingssonen vanligvis lavere enn temperaturen ved utgangen fra oppvarmingssonen i pyrolysesonen.

Temperaturen i vanndampkrakkingsrøret eller -rørene hvor vanndamp-
10 krakking av tilførselene utføres holdes fortrinnsvis tilnærmet lik temperaturen i rørene hvor det utføres avkoksing. Tilsvarende holdes temperaturen i raden eller radene hvor det utføres pyrolyse av gass-strømmen som forlater vanndampkrakkingssonen fortrinnsvis lik temperaturen i raden eller radene hvor det utføres avkoksing.

15 Ifølge en annen spesielt foretrukket utførelsesform er utgangstemperaturen fra oppvarmingssonen for hydrokarbonene og utgangstemperaturen fra oppvarmingssonen for avkokningsavløpet ca. 1000°C til 1400°C.

I en ytterligere utførelsesform er mengden av vanndamp som tilføres vanndampkrakkingssonen, i forhold til den av tilførsel, med andre ord i forhold til
20 vanndamp-tilførsel-vektforholdet, høyere for en gitt tilførsel enn den som svarer til konvensjonell vanndampkrakking av den samme tilførselen. Generelt er forholdet som anvendes det som er det mest hensiktsmessige for pyrolyseaksjonen som etterfølger vanndampkrakkingsreaksjonen.

For en tilførsel som hovedsaklig består av etan, er dette forholdet større
25 enn 0,5, mens det normalt er ca. 0,2. For en tilførsel som omfatter nafta er forholdet større enn 0,7, mens det normalt er ca. 0,5. Eksempelvis er forholdet for en gassolje større enn 1, f.eks. 2, mens det normalt er større enn 1.

Utmerkede selektivitetsresultater er oppnådd med et vanndamp-tilførsel-
forhold som ligger i intervallet 1,5 til 6, idet den høyeste verdien fortrinnsvis an-
30 vendes for de tyngste utgangsmaterialene.

Valget av disse forholdene kombinert med en høy reaksjonstemperatur, både i vanndampkrakkingssonen og i oppvarmingssonen i pyrolysesonen, letter avkoksing av rørene og radene siden disse utgjør tilstrekkelige oksyderings-

betingelser ved disse temperaturene til å omdanne koksen og produsere karbonmonoksyd og hydrogen.

Dette er spesielt fordelaktig med en keramisk reaktor med ikke-ugjennomtrengelige vegger. Vanndamp og hydrogen kan da overføres gjennom veggene i raden hvor det utføres avkoksing til raden hvor pyrolysen utføres.

Det har blitt observert at overføring av oksygen til pyrolyseraden sakker avsetningen av koks på denne.

Overføring av vanndamp fra raden hvor det utføres avkoksing til raden hvor det utføres pyrolyse er videre ikke noe problem siden pyrolyseaksjonen utføres i nærvær av vanndamp. I den andre retning, dersom hydrokarbonet går fra pyrolyseraden til raden der det utføres avkoksing, befinner de seg i nærvær av en stor andel vann og pyrolyseres til de ønskede produkter uten å produsere ytterligere koks.

Til slutt har valget av et høyt forhold vanndamp/utgangsmateriale den fordel at det reduserer koksavsetning. Dette siste kan ikke økes i betydelig utstrekning siden det er ment at avkoksing utføres hver fjerde eller femte dag, dvs. med en hyppighet som svarer til den for avkoksing av pyrolyseaktoren, i stedet for avkoksing hver andre eller tredje måned som tilfellet er med industrielle vanndampkrakkere.

Reduksjonen i koksavsetninger på grunn av høyt vanndampinnhold og hyppighet av avkoksing fremmer varmeoverføring gjennom rørene (koksavsetninger danner en varmebarriere), og veggtemperaturen i rørene er således lavere enn den i industrielle vanndampkrakkere, hvilket resulterer i en bedret selektivitetsevne overfor etylen enn de sistnevnte.

Siden vanndampkrakkeren er forbundet med pyrolyseovnen via et veldig kort rør, er det praktisk talt ikke noe dødvolum, mens det at en, når avløpsgassen fra en industriell vanndampkrakker anvendes som tilførsel til pyrolyseaktoren, må avkjøle gassen i en varmeveksler skaper et stort dødvolum hvor det dannes sekundære produkter ved nedbrytning av etylen og acetylen ved høye temperaturer.

Det har blitt vist at ved å anvende en strømningshastighet for vanndampen i røret hvor det utføres avkoksing som er 1,1 til 4 ganger større enn strømningshastigheten til vanndampen som tilføres røret hvor det opptrer vanndampkrakking, oppnås veldig god avkoksing i disse rørene. Avkokshastigheten i

oppvarmingsradene som grenser mot avkokningsrørene vil naturligvis også økes siden denne overskytende vanndampen også sirkulerer i radene hvor det utføres avkokning.

For å utføre dette avkokningstrinnet stanses tilføringen av hydrokarbonet
5 til røret som skal avkokses og strømningshastigheten på vannet som tilføres økes for ikke å forårsake et for stort termisk sjokk i gass-forvarmingsovnen oppstrøms for vanndampkrakkingssonen.

Vanndampkrakkingsovnens varmes vanligvis opp ved anvendelse av konvensjonelle gassbrennere av strålingstype. Tilførselen forvarmes normalt opp til
10 mellom 300°C og 400°C. Temperaturen i vanndampkrakkingssonen er vanligvis maksimalt 900°C.

Oppvarmingsanordningene i pyrolysereaktoren kan være elektriske motstander som befinner seg i hylser, så som de som er beskrevet i patentene nevnt ovenfor eller de kan være hylser som inneholder en gassbrenner, så som den
15 som er beskrevet i vår franske patentsøknad (FR-A-2 715 583).

Hver rad kan omfatte minst ett sjikt med oppvarmingsanordninger, idet dette sjiktet er tilnærmet parallelt med reaksjonssonens akse, omgitt av hylser som står tilnærmet vinkelrett på denne aksens.

Egenskapene til varmeelementene, enten de er elektriske eller omfatter
20 gassbrennere, antallet, avstanden mellom disse og konfigurasjonen, er beskrevet i patentene nevnt ovenfor.

Det samme gjelder hylsene som beskytter dem og isolerer dem fra fluidene som sirkulerer i reaktoren.

De samme varmeelementer og hylser med de samme egenskaper og
25 konfigurasjoner kan finne seg både i pyrolysesonen og i sonen (eller raden) hvor det utføres vanndampavkokning.

Det har blitt observert at det med nærvær av elektriske varmeelementer inneholdt i relativt porøse og billige keramiske hylser som ikke er fullstendig ugjennomtrengelige, kan anvendes en hylsegass som inneholder hydrogen
30 og/eller vanndamp og/eller karbonmonoksyd og/eller en inert gass og som videre kan diffundere fra innsiden til utsiden av hylsene uten å perturbere pyrolysereaksjonen og avkokningsreaksjonen.

I en første utførelsesform blandes de utvunnede hydrokarbonene og avkokningsavløpet før de tilføres avkjølingssonen.

I en andre utførelsesform blir de utvunnede hydrokarbonene og avkoksings-avløpet avkjølt adskilt i sine respektive rader, plassert i avkjølingssonen, og de kan deretter eventuelt blandes.

Avkjølingssonen er vanligvis en direkte kjølevannssone hvor det anvendes en kjølevæske, og er kjent av fagfolk, fortrinnsvis etterfulgt av en overføringsrørveksler (TLE) som generer vanndamp.

Enheten har fordelen at den er sikker, pålitelig og enkel å drive. I pyrolyse-sonen anvendes ildfast materiale, helst keramisk materiale kjent av fagfolk, så som cordieritt, mullitt, silikonnitrid eller silisiumkarbid.

Ikke begrensende eksempler på hydrokarbon-tilførsel som kan anvendes er:

- Mettede alifatiske hydrokarboner, så som etan, alkanblandinger (LPG), petroleumfraksjoner så som naftaer, atmosfæriske gassoljer og vakuumgassoljer, idet de sistnevnte har et sluttkokepunkt omkring 570°C;
- Umettede hydrokarboner så som etylen, propylen og butadien, blandinger av alkaner og alkener så som etan + etylen, og C₃, C₄ og C₅ vanndamp- og katalytiske krakkingsfraksjoner.

Foreliggende oppfinnelse angår også en kontinuerlig pyrolyse- og avkoksingsenhet, spesiallaget for å gjennomføre fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, som omfatter en pyrolysereaktor (40) som er langstrakt i én retning (én akse) og som omfatter minst to rader (1,2) som tilnærmet er parallelle med aksene og atskilt av en vegg (70), som fortrinnsvis ikke er ugjennomtrengelig, av ildfast materiale og plassert mellom to suksessive rader, idet hver rad omfatter et mangfold av oppvarmingsanordninger (8) innrettet i minst ett sjikt av varmeelementer omgitt av hylser (7) av keramisk materiale som er tilnærmet parallelle med hverandre og står tilnærmet vinkelrett på reaktoraksen, hvor minst én av de nevnte rader (1) er tilpasset for å motta hydrokarboner og vanndamp og hvor minst én annen (2) av de nevnte rader er tilpasset for å motta vanndamp, idet nevnte pyrolysereaktor omfatter anordninger for varmeregulering og modulering forbundet med oppvarmingsanordningene, og pyrolysereaktoren omfatter videre avkjølingsanordninger (47) for avløpsgassene som produseres i hver rad, hvor nevnte enhet er karakterisert ved at den omfatter en vanndampkrakkingsreaktor (30) som omfatter minst to vanndampkrakkingsrør (31,32), hvor hvert av nevnte

rør (31,32) er forbundet med enden av et tilførringsrør for en tilførrsel (11,12) og som omfatter en reguleringsventil (V1,V2) og et tilførringsrør (22,21) for vann-
damp som omfatter en reguleringsventil (V12,V11), hvor den andre enden av
røret (31) er forbundet med raden (1) som mottar hydrokarboner og vanndamp,
5 og den andre enden av røret (32) er forbundet med raden (2) som mottar vann-
damp, og vanndampkrakkingsreaktoren omfatter videre anordninger for alter-
nerende å aktivere nevnte ventiler slik at ett rør (31) er i vanndampkrakkings-
fasen og det andre røret (32) er i avkoksingsfasen, og varmereguleringsanord-
ningen slik at temperaturen i vanndampkrakkingsreaktoren er lavere enn i pyro-
10 lysereaktoren.

Oppfinnelsen vil forstås bedre gjennom beskrivelsen av en utførrelsesform
og som gis med referanse til den vedføyde figuren som viser et transversalt
tverrsnitt av en vanndampkrakker etterfulgt av et longitudinalt tverrsnitt av en
pyrolyseraktor i et plan som er parallelt med reaktorens akse (sett ovenfra).

15 Tilførringsrørrene for hydrokarbon 11, 12, 13 14, 15, og 16 reguert av
ventilene V1, V2, V3, V4, V5 og V6 tilførrer hydrokarbonene, for eksempel etan, til
en vanndampkrakker 30 og deretter til en pyrolyse og avkoksingsreaktor for
hydrokarbon 40 via et rør 10 blandet med vann, vanligvis i form av vanndamp,
tilførrt via rør 60. Dette røret fordeler vanndampen til rørrene 17, 18, 19, 20, 21 og
20 22 som hhv. reguleres av ventilene V7, V8, V9, V10, V11 og V12.

Ventilene V1 til V12 er tilpasset for å gi sirkulasjon av en blanding av
hydrokarboner og vanndamp i et visst antall vanndampkrakkingsrør 30 og
pyrolyserader som grenser til reaktor 40 og bare vanndamp til andre rør
forbundet med vanndampkrakker 30 og andre rader som grenser til av-
25 koksingsreaktor 40 for å fjerne koks som er avsatt under hhv. pyrolyse- og
avkoksingsreaksjonene.

Vanndampkrakkingsrørrene 31, 32, 33, 34, 35 og 36 transporterer
blandingen av hydrokarboner og vann, eller bare vann, og er forbundet hhv. med
rørrene 11 og 22, 12 og 21, 13 og 20, 14 og 19, 15 og 18, og 16 og 17. Disse
30 rørrene varmes i vanndampkrakker 30 til en temperatur på 850°C til 900°C for å
krakke en andel av hydrokarbon-tilførrselen og forbindes hhv. med radene 1, 2, 3,
4, 5 og 6 i pyrolyseraktoren 40.

Eksempelvis, siden ventil V1 lukker rør 11, mottar rør 31 kun vanndamp
tilførrt via rør 22 som reguleres av ventil V12. Til motsetning mottar rørrene 32, 33,

34, 35 og 36 blandingen av hydrokarboner og vann, idet alle de andre nevnte ventiler er åpne.

Røranordningene forvarmes i den første ovnen til omtrent 400°C, hovedsaklig ved konveksjon, og deretter til omtrent 900°C i den andre ovnen, hovedsaklig ved strålingsvarme, ved å anvende en rekke brennere.

Vanndampkrakkingsavløpet tilføres pyrolysereaktoren 40 via svært korte tilføringsrør som ikke har noen kjølingsfunksjon.

Pyrolysereaktoren 40, ved siden av vanndampkrakkingsreaktoren 30, deles inn i longitudinale rader (1,2,3,4,5 og 6) som er tilnærmet parallelle med dens akse. Disse radene er adskilt fra hverandre med ikke-ugjennomtrengelige vegger 70 som er av keramisk materiale, idet formen på disse inkluderer celler for å skape turbulens inne i raden for således å hjelpe reaksjonen. Disse radene inneholder hylser av keramisk materiale 7 som danner et sjikt som er tilnærmet parallelt med reaktoraksen. Disse hylsene er tilnærmet parallelle og står tilnærmet vinkelrett på reaktoraksen. De inneholder for eksempel en rekke elektriske motstander 8 badet i en hylsegass som velges fra gruppen som dannes av vanndamp, hydrogen, karbonmonoksyd, en inert gass og en blanding av to eller flere av disse gassene.

Rør 31 som inneholder vanndamp er forbundet med rad 1 i reaktor 40 av et oppvarmet rør som er så kort som mulig. Vanligvis økes strømningshastigheten til vanndampen som tilføres røret og raden hvor det utføres avkoksing, for eksempel til 2 eller 3 ganger den i de andre rørene 32, 33, 34 og 35, og radene 2, 3, 4, 5 og 6 hvor det utføres pyrolyse. Temperaturen ved utgangen fra pyrolysereaktoren 40 varmes opp til omtrent 1200°C.

Utgangsdelen fra de forskjellige radene i reaktor 40, ment for pyrolyse eller avkoksing, mottar pyrolyse- eller avkoksingsavløp og hver rad er forbundet med et direkte kjølerør 47, som omfatter en regulerbar injektor, for eksempel for etan, dersom tilførselen er etan, for å kjøle ned avløpene. Når de for eksempel er kjølt ned til 800°C, blander rørene 41, 42, 43, 44, 45 og 46, som hhv. er forbundet med radene 1, 2, 3, 4, 5 og 6, de forskjellige avløpene som tømmes via et rør 50.

I en ytterligere utførelsesform, som ikke er illustrert, kan avløpene avkjøles ved sirkulasjon gjennom lufttette ledningsrør plassert i utgangsdelen av radene ved indirekte kjøling og deretter blandes som beskrevet ovenfor.

I nok en ytterligere utførelsesform som ikke er illustrert, blir pyrolyse-avløpsene og avkoksingsavløpene fra radene 1, 2, 3, 4, 5 og 6 tatt opp i rørene 41, 42, 43, 44, 45 og 46 og deretter blandet og sendt til en direkte eller indirekte bråkjølingssone og, når de er avkjølt, tømt ut via rør 50.

5 Varmeelementer 8 i pyrolysereaktoren blir uavhengig tilført elektrisk energi ved hjelp av elektroder som ikke er vist på figuren, pyrometriske termoelementer med sensor, som ikke er illustrert, er plassert i rom hvor tilførselen sirkulerer og temperaturen i hver varmeseksjon kan reguleres automatisk ved å anvende en konvensjonell regulerings- og moduleringsanordning som ikke er vist i figuren,
10 avhengig av den valgte temperaturprofilen. Dette gjelder både pyrolysereaksjonen og den for avkoksing av hylseveggene.

En temperaturreguleringsanordning, som kan være den samme, kan regulere temperaturen til brennerne i vanndampkrakkeren slik at denne temperaturen er lavere enn utgangstemperaturen til de utvunnede hydro-
15 karbonene og det endelige avkoksingsavløpet fra pyrolysereaktoren.

EKSEMPEL

En vanndampkrakker- pyrolysereaktoranordning som beskrevet i figur 1 ble anvendt for å krakke en blanding av etan og vanndamp for å fremstille en
20 blanding av etylen og acetylen. Vektforholdet vanndamp/etan var 1,8.

Blandingen (etan-vann) og avkoksingsvanndamp ble varmet opp til 900°C i vanndampkrakkingsreaktor 30 og varmet opp tilnærmet lineært til 1200°C i pyrolysereaktoren ved et absolutt trykk på 1,3 bar.

Vanndampkrakkeren omfattet seks oppvarmede rør.

25 Reaktoren hadde seks oppvarmingsrader som var tilnærmet parallelle med dens akse og adskilt av vegger med celleliknende vegger av et keramisk materiale så som silisiumkarbid. Hver rad omfattet et sjikt av elektriske varmelementer parallelt med aksene. Hylsene, som stod vinkelrett på reaktoraksen og omga de elektriske motstandene, var laget av silisiumkarbid og inneholdt en
30 hylsegass, nitrogen.

I fem vanndampkrakker-oppvarmingsrør (nr. 31, 33, 34, 35 og 36) og i fem rader av pyrolysereaktoren (nr. 1, 3, 4, 5 og 6) ble det utført pyrolyse, mens det i ett enkelt oppvarmingsrør (nr. 32) og i én enkelt rad (nr. 2) ble utført avkoksing.

258 kg/t etan og 464 kg/t vanndamp ble tilført hvert vanndampkrakkingsrør. 979 kg/t vanndamp ble tilført røret som ble anvendt til avkoksing, via ventil V11. Hydrokarbonventilen V2 var stengt.

Vanndampkrakkingsavløpsgassen som inneholdt hydrokarboner,
5 hydrogen og vanndamp ble direkte tilført de riktige radene i pyrolysereaktoren. Avkoksingsavløpet fra røret ble direkte tilført raden i pyrolysereaktoren hvor det ble utført avkoksing. Ved utgangen fra pyrolysereaktoren ble pyrolyseavløpet avkjølt til 800°C ved direkte kontakt med 91 kg/t etan med temperatur 16°C, mens avkoksingsavløpet ble avkjølt til 800°C ved direkte kontakt med 85 kg/t
10 etan med temperatur 16°C.

Etter 72 timer med pyrolyse i rad 1, ble det satt i gang avkoksing av denne. Etanstrømmen ble stengt av ventil V1, og for å unngå endring av de termiske forholdene i vanndampkrakkeren og pyrolyseovnen, ble vanndampens strømningshastighet (ventil V12) økt til 979 kg/t. Samtidig ble rør 32 og rad nr. 2
15 tilført 258 kg/t etan og 464 kg/t vanndamp ved å åpne ventilene V2 og V11.

Fullførelse av avkoksing ble bestemt ved at karbonmonoksydet var forsvunnet, hvilket ble analysert direkte, for eksempel med infrarød stråling, ved utgangen fra pyrolyseovnen.

Avkoksing ble funnet å være nesten fullført etter 14 timer i hvert rør og
20 hver rad den ble utført, hvorefter vanndampkrakkingsreaksjonen umiddelbart ble satt igang i røret som var blitt avkokset og pyrolyse umiddelbart ble satt igang i den avkoksede raden.

Fem rør i vanndampkrakkingsmodus ble således forbundet med fem rader i pyrolysemodus, og ett rør i vanndampkrakkingsreaktoren som var forbundet med én rad i pyrolysereaktoren var i avkoksingsmodus. 536 kg/t etylen og
25 450 kg/t acetylen ble fremstilt kontinuerlig uten lange opphold. Avløpsgassene fra de seks radene i reaktor 40 ble blandet og sendt via rør 50 til produktbearbeiding og separasjonsprosesser.

Det er klart, avhengig av avkoksingsperioden for den valgte tilførselen, at
30 det kan anvendes en reaktor som omfatter ti pyrolyserader og to avkoksingsrader, som kan ligge ved siden av hverandre eller være adskilt, forbundet med en vanndampkrakkingsovn som omfatter totalt tolv rør, hvor to avkokses samtidig.

SAMMENLIKNENDE EKSEMPEL

Hydrokarbontilførselen for pyrolyse var et avløp fra en industriell etan-
 vandampkrakker som var blitt drevet ved 900°C, hvor avløpsgassen ble avkjølt
 til 450°C ved en overføringsrørveksler. Denne tilførselen, tilført via rør 10, ble
 5 fordelt mellom fem rør (nr. 11, 13, 14, 15 og 16), svarende i eksempelet over til
 fem rader som ble drevet i pyrolysemodus (nr. 1, 3, 4, 5 og 6).

Til hver rad i pyrolysesonen ble det tilført 258 kg/t hydrokarboner og
 hydrogen, og 86 kg/t vann fra en konvensjonell vandampkrakker og 378 kg/t
 med vann ble tilført fra hvert av rørene 17, 18, 19, 20 og 22.

10 Med hydrokarbonventil V2 lukket, ble 979 kg/t med vandamp sendt til rad
 nr. 2 i pyrolysesonen som ble drevet i avkoksingsmodus, gjennom ventil V11 og
 rør 21.

I denne reaktoren eksisterte det selvfølgelig ingen reaktor 30, og rørene
 11 til 16 ble direkte forbundet med radene 1 til 6.

15 De samme cyklusene som beskrevet over ble anvendt. Det ble fremstilt
 510 kg/t etylen og 440 kg/t acetylen.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for kontinuerlig pyrolyse og avkoksing som utføres i en
 20 reaksjonssone som omfatter en pyrolysesone (40) bestående av ildfast
 materiale, hvor denne sonen, som er langstrakt i én retning (én akse), og som
 omfatter en oppvarmingssone og en avkjølingssone som etterfølger opp-
 varmingssonen, idet oppvarmingssonen omfatter minst to rader (1,2) som
 tilnærmet er parallelle med aksens og atskilt av en vegg (70) av ildfast materiale
 25 og plassert mellom to suksessive rader, hvor minst én av nevnte rader (1) mottar
 hydrokarboner og vandamp og minst én annen (2) av nevnte rader hovedsaklig
 mottar vandamp, idet de nevnte rader omfatter oppvarmingsanordninger (8)
 omgitt av hylser (7) som er tilnærmet parallelle og står tilnærmet vinkelrett på
 reaktoraksen, hvor det avsettes koks i reaksjonssonen,
 30 k a r a k t e r i s e r t v e d a t en hydrokarbon-tilførsel som omfatter minst ett hyd-
 rokarbon som inneholder minst to karbonatomer sirkuleres ved en temperatur
 som er tilstrekkelig for vandampkrakking i en vandampkrakkingssone som
 inneholder minst to vandampkrakkingsrør, idet minst ett av nevnte rør kommuni-
 serer med en kilde for tilføring og vandamp og varmes opp for å krakke til-

førselen, og hvor minst ett annet av nevnte rør kommuniserer med en kilde for et fluid som i all hovedsak består av vanndamp og som varmes opp for å avkokse nevnte rør hvor det har blitt avsatt koks, hvor vanndampens strømningshastighet i vanndampkrakkingsrøret er slik at strøm/tilførsel-vektforholdet ligger i intervallet mellom 0,5 og 20, idet en strøm av vanndampkrakkingsgass som omfatter hydrokarboner og vanndamp og en strøm av avkoksingsgass som i all hovedsak omfatter vanndamp oppnås, og vanndampkrakkingsstrømmen sirkuleres i minst én rad i oppvarmingssonen i pyrolysesonen (40) som ligger ved siden av vanndampkrakkingssonen for å pyrolysere vanndampkrakkingsstrømmen og for å frembringe en temperatur på minst 850°C ved utgangen fra nevnte oppvarmingssone, og avkoksingsstrømmen sirkuleres i minst én annen rad i oppvarmingssonen for ihvertfall delvis å avkokse nevnte rad, og for å frembringe en temperatur på 850°C ved utgangen fra nevnte oppvarmingssone, og hvor hydrokarboner som omfatter minst én acetylenisk forbindelse utvinnes, sammen med et avkoksingsavløp.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

karakterisert ved at temperaturen ved utgangen fra vanndampkrakkingssonen er lavere enn temperaturen ved utgangen fra oppvarmingssonen i pyrolysesonen.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,

karakterisert ved at forholdet vanndamp/tilførsel for en gitt tilførsel er høyere enn nevnte forhold ved konvensjonell vanndampkrakking av nevnte tilførsel.

4. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 3,

karakterisert ved at forholdet vanndamp/tilførsel er større enn 0,5 for en tilførsel som i all hovedsak består av etan.

5. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 3,

karakterisert ved at forholdet vanndamp/tilførsel er større enn 0,7 for en tilførsel som i all hovedsak består av nafta.

6. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 3, karakterisert ved at forholdet vanndamp/tilførsel er større enn 1 for en tilførsel som i all hovedsak består av en gassolje.

7. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 6, karakterisert ved at vanndampens strømningshastighet i røret hvor det utføres avkoksing er 1,1 til 4 ganger høyere enn vanndampens strømningshastighet i røret hvor det utføres vanndampkrakking.

8. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 7, karakterisert ved at de utvunnede hydrokarbonene og avkoksingsavløpet blandes før de tilføres avkjølingssonen.

9. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 7, karakterisert ved at de utvunnede hydrokarbonene og avkoksingsavløpet avkjøles separat i sine respektive rader i avkjølingssonen og deretter eventuelt blandes.

10. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 9, karakterisert ved at de utvunnede hydrokarbonene og avkoksingsavløpet avkjøles direkte.

11. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 10, karakterisert ved at temperaturen ved utgangen fra oppvarmingssonen for hydrokarboner og temperaturen ved utgangen fra oppvarmingssonen for avkoksings-avløpet er ca. 1000°C til 1400°C.

12. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 11, karakterisert ved at temperaturen i vanndampkrakkingssonen maksimalt er 900°C.

13. Pyrolyse og avkoksingsenhet for å gjennomføre fremgangsmåten ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 12, ved at den omfatter en pyrolysereaktor (40) som er langstrakt i én retning (én akse) og omfatter minst to rader (1,2) som er

tilnærmet parallele med aksen og atskilt av en vegg (70) av ildfast materiale plassert mellom to suksessive rader, hvor hver rad omfatter et mangfold av oppvarmingsanordninger (8) innrettet i minst ett sjikt av varmeelementer omgitt av hylser (7) av keramisk materiale som er tilnærmet parallele med hverandre og

5 står tilnærmet vinkelrett på reaktoraksen, hvor minst én av de nevnte rader (1) mottar hydrokarboner og vanndamp, og minst én annen (2) av nevnte rader mottar hovedsaklig vanndamp, idet nevnte pyrolysereaktor omfatter anordninger for varmeregulering og modulering forbundet med oppvarmingsanordningene, hvor pyrolysereaktoren videre omfatter avkjølingsanordninger (47) for avløps-

10 gassene som produseres i hver rad, idet nevnte enhet er k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter en vanndampkrakkingsreaktor (30) som omfatter minst to vanndampkrakkingsrør (31,32) hvor hvert av nevnte rør (31,32) er forbundet med enden av et tilføringsrør for en tilførsel (11,12) som omfatter en reguleringsventil (V1,V2) og et tilføringsrør (22,21) for vanndamp som omfatter en regulerings-

15 ventil (V12,V11), hvor den andre enden av røret (31) er forbundet med raden (1) som mottar hydrokarboner og vanndamp, og den andre enden av røret (32) er forbundet med raden (2) som mottar vanndamp; vanndampkrakkingsreaktoren omfatter videre anordninger for alternerende å aktivere nevnte ventiler slik at ett rør (31) er i vanndampkrakkingsfasen og det andre røret (32) er i avkoksings-

20 fasen, og varmereguleringsanordningen slik at temperaturen i vanndampkrakkingsreaktoren er lavere enn den i pyrolysereaktoren.

