

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4251303号  
(P4251303)

(45) 発行日 平成21年4月8日(2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月30日(2009.1.30)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O G 9/36 (2006.01)

C 1 O G 9/16 (2006.01)

C 1 O G 9/36

C 1 O G 9/16

請求項の数 14 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平9-115896	(73) 特許権者	591007826
(22) 出願日	平成9年5月6日(1997.5.6)		イエフベ
(65) 公開番号	特開平10-279507		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(43) 公開日	平成10年10月20日(1998.10.20)		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
審査請求日	平成16年4月30日(2004.4.30)		ワーブレオ 1エ4
(31) 優先権主張番号	9605760	(73) 特許権者	597072567
(32) 優先日	平成8年5月6日(1996.5.6)		ガズ ドゥ フランス
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国 ラ プレン サン ドゥニ
			セデックス アヴニユー デュ プレジダ
			ーン ウィルソン 3 6 1
		(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100024418
			弁理士 岸本 守一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 出発物質よりも不飽和である脂肪族炭化水素への水蒸気クラッキング工程と熱分解工程とを組合わせる炭化水素熱転換方法およびその装置

(57) 【特許請求の範囲】  
【請求項 1】

一方向（すなわち軸）に沿って長く伸びた形態を有しかつ加熱帯域と該加熱帯域に隣接する冷却帯域とを有する耐火物製熱分解帯域(40)を備える反応帯域内での熱分解および脱コークス化連続方法であって、該加熱帯域が、該軸に対して実質的に平行でありかつ並列する2つの列の間にある耐火物製隔壁（70）により別々に隔てられる少なくとも2つの列（1、2）と、炭化水素および水蒸気を収容する前記列の少なくとも一方（1）と、主として水蒸気を収容する前記列の少なくとも他方（2）とを備えており、前記列が、互いに実質的に平行でありかつ反応器の軸に対して実質的に垂直である導管（7）に囲まれた加熱手段（8）を備えており、コークスが反応帯域内に堆積する方法において、少なくとも炭素原子数2を有する少なくとも1つの炭化水素を含む炭化水素仕込原料を、少なくとも2つの水蒸気クラッキング管を含む水蒸気クラッキング帯域内に水蒸気クラッキング温度で流通させ、前記管の少なくとも一方が、仕込原料と水蒸気との供給管に連通しておりかつ仕込原料をクラッキングするように加熱されており、前記管の少なくとも他方が、主として水蒸気からなる流体の供給管に連通しておりかつコークスが堆積した前記管を脱コークス化するように加熱されており、水蒸気クラッキング管内の水蒸気流量は、水蒸気／仕込原料重量比0.5～2.0であり、炭化水素と水蒸気とを含む水蒸気クラッキングガス流と、主として水蒸気を含む脱コークス化ガス流とを得るものであり、水蒸気クラッキング流を、水蒸気クラッキング帯域に隣接する熱分解帯域(40)の加熱帯域の少なくとも一方の列内に、該水蒸気クラッキング流を熱分解して前記加熱帯域の出口温度少なくとも850を有するよ

うに流通させて、次いで脱コークス化流を、該加熱帯域の少なくとも他方の列内に、前記列の少なくとも一部を脱コークス化して前記加熱帯域の出口温度少なくとも850を有するように流通させて、少なくとも1つのアセチレン化合物を含む炭化水素と脱コークス化流出物とを回収し、さらに水蒸気クラッキング反応器は前記弁を交互に作用させるための手段と加熱調節手段とを備え、弁を交互に作用させるための手段により、一方の管(31)が水蒸気クラッキング段階になるように、また他方の管(32)が脱コークス化段階になるようにし、加熱調節手段により、水蒸気クラッキング反応器の温度が熱分解反応器の温度より低くなるようにすることを特徴とする、熱分解および脱コークス化連続方法。

【請求項2】

水蒸気クラッキング帯域の出口温度が、熱分解帯域の加熱帯域の出口温度より低い、請求項1による方法。

10

【請求項3】

仕込原料に対する水蒸気比が、主としてエタンからなる仕込原料については0.5以上である、請求項1または2項による方法。

【請求項4】

仕込原料に対する水蒸気比が、主としてナフサからなる仕込原料については0.7以上である、請求項1～3のいずれか1項による方法。

【請求項5】

仕込原料に対する水蒸気比が、1.5～6である、請求項1～4のいずれか1項による方法。

20

【請求項6】

仕込原料に対する水蒸気比が、主としてガスオイルからなる仕込原料については1以上である、請求項1～3のいずれか1項による方法。

【請求項7】

脱コークス化が行われる管内の水蒸気流量が、水蒸気クラッキングが行われる管内に導入された水蒸気流量よりも1.1～4倍以上である、請求項1～6のいずれか1項による方法。

【請求項8】

回収された炭化水素と脱コークス化流出物とが、冷却帯域に導入される前に混合される、請求項1～7のいずれか1項による方法。

30

【請求項9】

回収された炭化水素と脱コークス化流出物とが、冷却帯域レベルの各々の列内で別々に冷却される、請求項1～7のいずれか1項による方法。

【請求項10】

回収された炭化水素と脱コークス化流出物とが、冷却帯域レベルの各々の列内で別々に冷却され、次いで混合される、請求項1～7のいずれか1項による方法。

【請求項11】

回収された炭化水素と脱コークス化流出物との直接冷却を行う、請求項1～10のいずれか1項による方法。

【請求項12】

40

炭化水素についての加熱帯域出口温度と脱コークス化流出物についての加熱帯域出口温度とが、1000～1400である、請求項1～11のいずれか1項による方法。

【請求項13】

水蒸気クラッキング帯域内の温度が、高くとも900である、請求項1～12のいずれか1項による方法。

【請求項14】

一方向(すなわち軸)に沿って長く伸びた形態を有しかつ軸に対して実質的に平行である並列する2つの列の間にある耐火物製隔壁(70)により別々に隔てられる少なくとも2つの列(1、2)を有する熱分解反応器(40)を備える熱分解および脱コークス化装置であって、各列が、互いに実質的に平行でありかつ反応器の軸に対して実質的に垂直であるセラミ

50

ック製導管(7)に囲まれた加熱素子の少なくとも1つの薄層状で配置される複数の加熱手段(8)を備えており、該列の少なくとも一方(1)が、炭化水素と水蒸気とを収容するのに適用され、前記列の少なくとも他方(2)が、水蒸気を収容するのに適用され、前記熱分解反応器が、加熱手段に連結された加熱制御・調節手段を備えており、該熱分解反応器が、さらに各列内で生成された流出物の冷却手段(47)を備えている装置において、該装置が、少なくとも2つの水蒸気クラッキング管(31)(32)を有する水蒸気クラッキング反応器(30)を備えており、管(31)(32)の各々が、一方の端部において調節弁(V1)(V2)を有する仕込原料供給管路(11)(12)と、調節弁(V11)(V12)を有する水蒸気供給管路(22)(21)とに連結されており、管(31)の他方の端部が炭化水素と水蒸気とを収容する列(1)に連結されており、管(32)の他方の端部が水蒸気を収容する列(2)に連結されており、水蒸気クラッキング反応器が、さらに一方の管(31)が水蒸気クラッキング段階になるように、また他方の管(32)が脱コークス化段階になるように前記弁を交互に作用させるための手段と、水蒸気クラッキング反応器の温度が、熱分解反応器の温度より低くなるように加熱調節手段とを備えることを特徴とする、請求項1～13のいずれか1項による方法を実施するための熱分解および脱コークス化装置。

10

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、少なくとも炭素原子数2を有する炭化水素仕込原料の熱分解方法と、同時に反応器の内壁に堆積されたコークスの脱コークス化方法とに関する。

20

**【0002】**

本発明は、特にアセチレンまたはメチルアセチレンのようなアセチレン化合物の連続的製造に適用される。

**【0003】****【従来の技術】**

少なくとも炭素原子数1を有する炭化水素の高温での熱転換方法、例えば900～1500の熱分解または加熱帯域の終りに約850である水蒸気クラッキングを有する方法においては、コークスが形成しかつ反応器の内壁の表面に堆積する。この場合、反応器の脱コークス化が行われる。該脱コークス化は、通常ほとんどの場合、900未満の温度で空気/蒸気混合物を用いて、金属製炉の場合には、あらゆる過熱または炉の金属製管の良好な管理に有害であるホットスポットを避けるようにして行われる。従って、この発熱性脱コークス化は、装置全体の停止と、特に下流の熱交換器からの炉の断絶とを結果的にもたらすものであり、これにより、装置の総生産高が減少される。さらに、安全規定は、炭化水素導入管路の取り外しと、空気導入管路によるその代用を強要し、これにより、装置の非常に長い停止がもたらされる。

30

**【0004】**

熱分解段階についての装置の再組立の場合、同様の不都合は、反応帯域と管路とを不活性ガスを用いてパージする必要性が付け加えられる不都合にある。

**【0005】**

オレフィン系またはアセチレン系炭化水素化合物の製造を可能にする少なくとも炭素原子数2を有する炭化水素の熱分解は、特に本出願人の特許出願FR2715583(USP-5554347)、EP-A-733609およびFR95/15527を参照として加えられて記載されていた。

40

**【0006】**

技術背景は特許EP-A-542597およびFR1501836により例証される。

**【0007】**

特にセラミック製熱分解反応器が使用された。該反応器において、有利にはセラミック製である非気密性隔壁により流路が画定されて、該流路内を、仕込原料と反応性流出物とが流通する。該隔壁は、有利には乱流を創り出すのに適合した形態を有しかつ例えば加熱手段レベルに多数の空洞または窪みを有する。加熱手段は、一般に電気ボイラまたはガスバーナを含む導管である。

50

## 【 0 0 0 8 】

しかしながら、これらのハイテク（高技術）反応器は、投資費がコスト高であり、特に電気エネルギーの供給は、多大な運転費用の原因となる。

## 【 0 0 0 9 】

既に欧州特許出願EP-A-733609 において、水蒸気クラッキング流出物が既に不飽和炭化水素を含んでいるので、既に温度約 8 5 0 を有する該水蒸気クラッキング流出物を、熱分解反応器の仕込原料として用いる手段が記載されていた。この場合、仕込原料のアセチレン系炭化水素への転換に必要なエネルギーは、それだけにより一層減少されるものである。

## 【 0 0 1 0 】

しかしながら、工業用水蒸気クラッキング反応器は、該反応器を脱コークス化するために 2 か月または 3 か月毎に停止されねばならない。より高温で作動する熱分解炉は、より頻繁に、例えば 4 日～ 5 日毎に脱コークス化されねばならない。脱コークス化工程の際、該炉は隔離されねばならない。残念ながら、8 0 0 ～ 9 0 0 で機能する気密弁は存在しない。この場合、一変形例は、冷却器内を通過した後に冷却された水蒸気クラッキング流出物を、熱分解炉内に搬送することからなる。しかしながら、熱ガスを利用する利点を失い、この場合、利得は少なくなる。さらに、冷却器の死容量が、エチレンの収率を犠牲にして二次反応を促進させる。

## 【 0 0 1 1 】

別の不都合は、2 か月または 3 か月毎に行われる管の脱コークス化の頻繁性に関連する。実際、サイクルの終りに、管の内部はコークスの厚い層で覆われる。コークスは時々離れ得るものでありかつ速度 2 0 0 m / 秒程度のガス流により引き起こされる。該コークスは、水蒸気クラッキング炉の下流にある熱分解炉のセラミック製導管に損傷を与える危険性がある。

## 【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、装置を停止しないで、該装置の脱コークス化を可能にする、炭化水素仕込原料の熱分解を可能にする方法を提案することである。

## 【 0 0 1 3 】

別の目的は、投資費および装置の運転費を削減することである。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の別の目的は、運転中において実質的に一定である装置温度を維持することである。これは、熱分解工程が吸熱性反応を用いるのに、発熱性反応を用いる脱コークス化工程については、特に酸素を含むガスの使用の際に必ず生じるものである熱応力を回避するためである。

## 【 0 0 1 5 】

従って、熱分解帯域内の良好な経路である非気密性隔壁の存在を考慮にいれると、炭化水素仕込原料の熱分解方法と、反応帯域の脱コークス化方法とを連続して行うことは可能であり、これらの方法が不利益をもたらさないことが注目された。

## 【 0 0 1 6 】

## 【発明の構成】

水蒸気クラッキング炉と熱分解炉との間における冷却器の不存在下に、水蒸気による仕込原料の高希釈率を伴って作動する水蒸気クラッキング炉と、非常に高温での少なくとも 1 つの熱分解炉とを組合わせることにより、減少された全体エンタルピー需要に対する所望の物質の優れた選択率が認められた。

## 【 0 0 1 7 】

より正確には、本発明は、一方向（すなわち軸）に沿って長く伸びた形態を有しかつ加熱帯域と該加熱帯域に隣接する冷却帯域とを有する耐火物製熱分解帯域(40)を備える反応帯域内での熱分解および脱コークス化連続方法であって、該加熱帯域が、該軸に対して実質的に平行でありかつ並列する 2 つの列の間にある有利には非気密性である耐火物製隔壁（70）により別々に隔てられる少なくとも 2 つの列(1)(2)と、炭化水素および水蒸気を収容

10

20

30

40

50

する前記列の少なくとも一方(1)と、主として水蒸気を収容する前記列の少なくとも他方(2)とを備えており、前記列が、互いに実質的に平行でありかつ反応器の軸に対して実質的に垂直である導管(7)に囲まれた加熱手段(8)を備えており、コークスが反応帯域内に堆積する方法において、少なくとも炭素原子数2を有する少なくとも1つの炭化水素を含む炭化水素仕込原料を、少なくとも2つの水蒸気クラッキング管を含む水蒸気クラッキング帯域内に水蒸気クラッキングの適切な温度で流通させ、前記管の少なくとも一方が、仕込原料と水蒸気との供給管に連通しておりかつ仕込原料をクラッキングするように加熱されており、前記管の少なくとも他方が、主として水蒸気からなる流体の供給管に連通しておりかつコークスが堆積した前記管を脱コークス化するように加熱されており、水蒸気クラッキング管内の水蒸気流量は、水蒸気/仕込原料重量比0.5~20であり、炭化水素と水蒸気とを含む水蒸気クラッキングガス流と、主として水蒸気を含む脱コークス化ガス流とを得るものであり、水蒸気クラッキング流を、水蒸気クラッキング帯域に隣接する熱分解帯域(40)の加熱帯域の少なくとも一方の列内に、該水蒸気クラッキング流を熱分解して前記加熱帯域の出口温度少なくとも850を有するように流通させて、次いで脱コークス化流を、該加熱帯域の少なくとも他方の列内に、前記列の少なくとも一部を脱コークス化して前記加熱帯域の出口温度少なくとも850を有するように流通させて、次いで少なくとも1つのアセチレン化合物、例えばアセチレンを含む炭化水素と脱コークス化流出物とを回収することを特徴とする熱分解および脱コークス化連続方法に関する。

10

**【0018】**

本発明の特徴によれば、水蒸気クラッキング帯域の出口温度は、一般に熱分解帯域の加熱帯域の出口温度より低い。

20

**【0019】**

仕込原料の水蒸気クラッキングが行われる1つまたは複数の水蒸気クラッキング管内の温度は、有利には脱コークス化が行われる1つまたは複数の管内の温度に実質的に等しく維持される。同様に、水蒸気クラッキング帯域から出たガス流の熱分解が行われる1つまたは複数の列内の温度は、有利には脱コークス化が行われる1つまたは複数の列内の温度に実質的に等しく維持される。特に有利な別の特徴によれば、炭化水素に対する加熱帯域の出口温度および脱コークス化流出物に対する加熱帯域の出口温度は、約1000~1400である。

**【0020】**

別の特徴によれば、仕込原料量に対して、水蒸気クラッキング帯域内に導入された水蒸気量は、換言すれば特定の仕込原料に関して、仕込原料に対する水蒸気重量比は、同じ仕込原料の従来すなわち通常の水蒸気クラッキングに対応する重量比よりも大きい。一般に最も適当な重量比を、水蒸気クラッキング反応の次に続く熱分解反応に適合させる。

30

**【0021】**

従って、主としてエタンからなる仕込原料については、この比は従来すなわち通常約0.2であるのに、0.5以上である。ナフサ仕込原料については、該比は従来すなわち通常約0.5であるのに、0.7以上である。さらに、ガスオイル仕込原料については、該比は従来すなわち通常約1であるのに、1以上、例えば2である。

**【0022】**

選択率の面で、仕込原料に対する水蒸気比1.5~6を用いて優れた結果を得た。最も大きな値は、好ましくは重質仕込原料に適用される。

40

**【0023】**

熱分解帯域についてと同様に水蒸気クラッキング帯域についても、これらの比を高い反応温度と組合わせて選択することにより、これらの比がこれらの温度でコークスを転換するための、また一酸化炭素および水素を生成するための十分な酸化条件であるので、管および列の脱コークス化が促進される。

**【0024】**

これは、非気密性隔壁を備えるセラミック製熱分解反応器の場合において特に有利である。従って、水蒸気および水素の移送は、隔壁を通して脱コークス化が行われる列から熱分

50

解が行われる列に向けて行われる。

【 0 0 2 5 】

熱分解の列に向かう水素の移送は、該列におけるコークスの堆積を抑制することも認められた。

【 0 0 2 6 】

さらに、熱分解反応が水蒸気の存在下に行われるので、脱コークス化が行われる列から熱分解が行われる列への水蒸気の移送は不利益をもたらすものではない。別の観点からすれば、炭化水素が熱分解の列から脱コークス化が行われる列へと通過する場合、該炭化水素は大量の水の存在下にあることになりかつ余分なコークスを形成しないで所望の物質に熱分解されることになる。

10

【 0 0 2 7 】

結局、仕込原料に対する水蒸気の大きい比を選択することは、コークスの堆積を減少させるのに有利である。さらに、工業用水蒸気クラッキング反応器の場合2か月～3か月毎に脱コークス化を行う代わりに、例えば4日または5日毎に、すなわち熱分解反応器の脱コークス化の度合に対応する度合で脱コークス化が予定されているので、該コークスの堆積は大量には増加し得ないものである。

【 0 0 2 8 】

水蒸気の高含有量と脱コークス化の度合とが原因でコークスの堆積が減少されることにより、管を通る熱移送が促進される（コークスの堆積は熱障害を生み出すものである）。従って、管の表面温度は工業用水蒸気クラッキング反応器の温度より低い。これにより、水蒸気反応器に比して、エチレン選択率の利得がもたらされる。

20

【 0 0 2 9 】

他方では、水蒸気クラッキング反応器は非常に短い導管により熱分解炉に連結されていることから、実質上死容量すなわち流れ滞留は存在しない。熱分解反応器の仕込原料として工業用水蒸気クラッキング反応器の流出物を用いる場合、熱交換器内でガスを冷却しなければならないことは、大きな死容量すなわち流れ滞留を創り出し、該死容量において、高温でのエチレンおよびアセチレンの劣化により、望ましくない二次生成物が生じるので。

【 0 0 3 0 】

さらに、水蒸気クラッキングが行われる管に導入される水蒸気流量よりも1.1～4倍多い水蒸気流量を脱コークス化が行われる管内に適用することにより、これらの管の脱コークス化の非常に良好な結果を得た。当然、該蒸気過剰物もまた脱コークス化が行われる列内を流通するので、脱コークス化された管に隣接する加熱用列の脱コークス化割合もまた改善される。

30

【 0 0 3 1 】

この脱コークス化工程を行うために、脱コークス化される管内への炭化水素の供給を中断し、水蒸気クラッキング帯域の上流にあるガス予備加熱炉内で非常に大きな熱乱流を誘発しないようにして、導入された水の流量を実質的に増加させる。

【 0 0 3 2 】

水蒸気クラッキング炉は、通常、放射状バーナ型の従来ガスバーナにより加熱される。一般に仕込原料は、300～400 で予備加熱される。水蒸気クラッキング帯域の温度は、通常高くとも900 である。

40

【 0 0 3 3 】

熱分解反応器の加熱手段は、先の特許に記載されているように導管内に含まれる電気抵抗であってもよく、あるいは該加熱手段は、本出願人の特許出願(FR2715583)に記載されているようにガスバーナを含む導管で構成されてもよい。

【 0 0 3 4 】

各列は、反応帯域の軸に実質的に平行な薄層(nappe)であり、かつ、導管に囲まれた加熱手段の少なくとも1つの薄層を有しており、該導管は前記軸に対して実質的に垂直である。電気性あるいはガスバーナを有する加熱素子の特徴、それらの数、それらを隔てる距離およびそれらの形態は、前述の特許に記載されている。

50

## 【 0 0 3 5 】

該加熱手段を保護しかつそれらを反応器内を流通する流体から単離する導管についても同様である。

## 【 0 0 3 6 】

これらの同じ加熱素子およびこれらの同じ導管は、同じ特徴および同じ形態を有して、水蒸気での脱コークス化が行われる帯域（すなわち列）内でと同様に熱分解帯域内にも存在する。

## 【 0 0 3 7 】

さらに、完全ではない気密性を有する、比較的多孔質でありかつ余り経費のかからないセラミック製導管内に含まれた電気加熱素子の存在下に、水素および／または水蒸気および／または一酸化炭素および／または不活性ガスを含む導管ガスが使用されてよいことが認められた。さらに該ガスは、熱分解反応を妨害しないで、また脱コークス化反応を妨害しないで、導管の内部から外部に向けて拡散し得ることが認められた。

10

## 【 0 0 3 8 】

第一変形例によれば、回収された炭化水素と脱コークス化流出物とは、冷却帯域に導入される前に混合されてよい。

## 【 0 0 3 9 】

第二変形例によれば、回収された炭化水素と脱コークス化流出物とは、冷却帯域のレベルに位置する各々の列内で別々に冷却されて、次いで場合によっては混合される。

## 【 0 0 4 0 】

冷却帯域は、通常当業者に周知の冷却流体による直接冷却帯域であり、有利には蒸気から生じる間接接触熱交換器(TLE:transfer line exchanger) が後に続く。

20

## 【 0 0 4 1 】

装置は、確実性、信頼性および使用の容易性における利点を示す。該装置では、熱分解帯域内において、耐火性物質、より詳しくは当業者に周知のセラミック物質、例えばコーディエライト、ムライト(mullite)、窒化シリシウムまたは炭化シリシウムが使用される。

## 【 0 0 4 2 】

使用可能な炭化水素仕込原料は、限定されない例として次の通りである：

・飽和脂肪族炭化水素、例えばエタンおよびアルカン混合物(LPG)、並びに石油留分、例えばナフサ、常圧ガスオイルおよび減圧ガスオイル。後者は蒸留の終留点 5 7 0 程度を示す。

30

## 【 0 0 4 3 】

・不飽和炭化水素、例えばエチレン、プロピレンおよびブタジエン、並びにアルカンとアルケンとの混合物、例えばエタン＋エチレン、接触クラッキングの C<sub>3</sub> 留分、C<sub>4</sub> 留分および C<sub>5</sub> 留分。

## 【 0 0 4 4 】

本発明は、一方向（すなわち軸）に沿って長く伸びた形態を有しかつ軸に対して実質的に平行である並列する 2 つの列の間にある有利には非気密性耐火物製隔壁（70）により別々に隔てられる少なくとも 2 つの列(1)(2)を有する熱分解反応器(40)を備える連続的熱分解および脱コークス化装置であって、各列が、互いに実質的に平行でありかつ反応器の軸に対して実質的に垂直であるセラミック製導管(7)に囲まれた加熱素子の少なくとも 1 つの薄層状で配置される複数の加熱手段(8)を備えており、該列の少なくとも一方(1)が、炭化水素と水蒸気とを収容するのに適用され、前記列の少なくとも他方(2)が、水蒸気を収容するのに適用され、前記熱分解反応器が、加熱手段に連結された加熱制御・調整手段を備えており、さらに該熱分解反応器が、各列内で生成された流出物の冷却手段(47)を備える装置において、該装置が、少なくとも 2 つの水蒸気クラッキング管(31)(32)を有する水蒸気クラッキング反応器(30)を備えており、管(31)(32)の各々が、一方の端部において調節弁(V1)(V2)を有する仕込原料供給管路(11)(12)と、調節弁(V12)(V11)を有する水蒸気供給管路(22)(21)とに連結されており、管(31)の他方の端部が炭化水素と水蒸気とを収容する列(1)に連結されており、管(32)の他方の端部が水蒸気を収容する列(2)に連結され

40

50

ており、さらに水蒸気クラッキング反応器が、一方の管(31)が水蒸気クラッキング段階になるように、また他方の管(32)が脱コークス化段階になるように前記弁を交互に作用させるための手段と、水蒸気クラッキング反応器の温度が、熱分解反応器の温度より低くなるように加熱調節手段とを備えることを特徴とする、特に本発明による方法を実施するための連続的熱分解および脱コークス化装置にも関する。

【0045】

本発明は、単に例証的であるが限定的ではないものとして記載される、実施の形態の説明により、より良く理解される。該説明は、後述において添付図面を用いて行われる。該図面は、水蒸気クラッキング反応器の横断面と、該反応器の後に続く、熱分解反応器の反応器の軸に対する平行面（表面図）に沿う縦断面とを表す。

10

【0046】

炭化水素供給管路(11)(12)(13)(14)(15)(16)は、各々弁(V1)(V2)(V3)(V4)(V5)(V6)により調節されており、該管路により、一般に管路(60)を経て供給される蒸気形態の水との混合物状態で管路(10)から来る炭化水素、例えばエタンが水蒸気クラッキング装置(30)内に導入され、次いで熱分解および脱コークス化反応器(40)に導入される。該管路(60)は、水蒸気を管路(17)(18)(19)(20)(21)(22)内に分散し、該管路(17)(18)(19)(20)(21)(22)は、各々弁(V7)(V8)(V9)(V10)(V11)(V12)により調節される。

【0047】

これら種々の弁(V1)～弁(V12)は、相当数の水蒸気クラッキング反応器(30)の管および熱分解反応器(40)の隣接する列内への炭化水素と水蒸気との混合物の流通、並びに他の水蒸気クラッキング反応器(30)の管および脱コークス化反応器(40)の隣接する他の列内への水蒸気のみとの流通とを可能にするのに適用される。該脱コークス化反応器内では、水蒸気クラッキングおよび熱分解の各々の反応の際に堆積したコークスを取り除くようにする。

20

【0048】

炭化水素および水の混合物を輸送する、あるいは水のみを輸送する水蒸気クラッキング反応器管(31)(32)(33)(34)(35)(36)は、各々管路((11)および(22))((12)および(21))((13)および(20))((14)および(19))((15)および(18))((16)および(17))に連結されており、かつ炭化水素仕込原料の一部をクラッキングするように温度850～900で水蒸気クラッキング反応器(30)内で加熱され、かつ熱分解反応器(40)の列(1)(2)(3)(4)(5)(6)の各々に連結される。

30

【0049】

例えば、弁(V1)が管路(11)を閉じることにより、管(31)は弁(V12)により調節された管路(22)を経て運搬される水蒸気のみを収容する。その代わりに、管(32)(33)(34)(35)(36)は、炭化水素と水との混合物を収容し、前述の他のあらゆる弁は開かれる。

【0050】

管全体は、加熱炉の第一部分において、主として対流加熱により約400で予備加熱され、次いで炉の第二部分において、複数のバーナを用いる主として輻射加熱により約900で予備加熱される。

【0051】

水蒸気クラッキング流出物は、非常に短い接続管路を経て熱分解反応器(40)内に導入される。該管路は冷却作用を行わない。

40

【0052】

水蒸気クラッキング反応器(30)に隣接する熱分解反応器(40)は、該反応器の軸に実質的に平行である縦方向列(1)(2)(3)(4)(5)(6)に分割される。これらの列は、多数の空洞を有する形態の非気密性セラミック製隔壁(70)により互いに隔離されている。従って、該多数の空洞は、列の内部に乱流を促進させて、反応を促進させるのに適用される。これらの列は、反応器の軸に対して実質的に平行である薄層（流れの層）を形成するセラミック製導管(7)を含む。これらの導管は、互いに実質的に平行でありかつ反応器の軸に対して実質的に垂直である。該導管は、例えば導管ガスに包まれる複数の電気抵抗(8)を含み、該導管ガスは、水蒸気、水素、一酸化炭素、不活性ガスおよびこれらのガスの2つまたはいくつ

50



かの混合物からなる群から選ばれる。

【 0 0 5 3 】

水蒸気を含む管(31)は、可能な限り短い加熱管路を経て反応器(40)の列(1) に連結される。一般に該管内と脱コークス化が行われる列内とに導入された水蒸気の流量を、他の管(32)(33)(34)(35)内と熱分解が行われる他の列(2)(3)(4)(5)(6) 内とで使用される流量の例えば2～3倍に増加させる。熱分解反応器(40)の出口温度は、約1200 で加熱される。

【 0 0 5 4 】

反応器(40)の種々の列の最終部分は、熱分解または脱コークス化用であり、熱分解流出物または脱コークス化流出物を収容する。各列は、直接冷却管路(47)に連結される。該直接冷却管路(47)は、仕込原料がエタンである場合、調節された流量での例えばエタンの注入器を備えており、これにより、該流出物を冷却することが可能になる。ひとたび例えば約800 で冷却されると、列(1)(2)(3)(4)(5)(6)に各々連結された管路(41)(42)(43)(44)(45)(46)は、種々の流出物を混合する。該流出物は管路(50)を経て排出される。

【 0 0 5 5 】

例証されない他の様式によれば、流出物は、間接冷却により列の最終部分内に配置された気密性導管を通して流れて冷却され、次いで上述のように混合されてよい。

【 0 0 5 6 】

例証されない他の様式によれば、列(1)(2)(3)(4)(5)(6)から生じた熱分解流出物および脱コークス化流出物は、管路(41)(42)(43)(44)(45)(46)を経て回収され、次いで混合され、直接または間接冷却帯域内に搬送され、次いで一度冷却され、管路(50)を経て排出される。

【 0 0 5 7 】

熱分解反応器の加熱素子(8) は、図面に表されない電極対を用いて独立して電気エネルギーを供給される。図面に表されないサーモカップルを有する高温測定用温度センサは、仕込原料が流通する空間内に置かれる。該温度センサにより、導管内壁の脱コークス化反応と同じく熱分解反応にも適用される選ばれた温度曲線に応じて、図面に表されない従来の温度調節装置を経て加熱用各セクションの温度を自動的に調節することが可能になる。

【 0 0 5 8 】

温度調節装置は、同じものであってよく、該装置により、さらに水蒸気クラッキング反応器のバーナ温度が、回収された炭化水素と熱分解反応器の脱コークス化の最終流出物との出口温度よりも低いものであるように、該バーナ温度を制御することが可能になる。

【 0 0 5 9 】

【 発明の実施の形態 】

[ 実施例 ]

水蒸気クラッキング反応器および熱分解反応器の一式を用いた。この一式を、エチレンとアセチレンとの混合物を製造するためのエタンと水蒸気との混合物のクラッキングのために、図1により記載した。エタンに対する水蒸気重量比は1．8であった。

【 0 0 6 0 】

混合物(エタンおよび水)と、脱コークス化水蒸気とを水蒸気クラッキング反応器(30)内で900 に維持して、1．3バールの絶対圧力下に熱分解反応器内で1200 まで実質的に直線的に加熱した。

【 0 0 6 1 】

水蒸気クラッキング反応器は加熱用管数6を有している。

【 0 0 6 2 】

熱分解反応器は、該反応器の軸に対して実質的に平行でありかつ多数の空洞を有する形態の例えば炭化ケイ素のようなセラミック製隔壁により隔離された加熱用列数6を有している。各列は、電気加熱素子の軸に対して平行である薄層を備えている。反応器の軸に対して垂直である導管は、電気抵抗を囲んでおり、炭化ケイ素製である。該導管は、窒素である導管ガスを含んでいる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 3 】

水蒸気クラッキング反応器の加熱用管数 5 ( 番号(31)(33)(34)(35)および(36) ) 並びに熱分解反応器の列数 5 ( (1)(3)(4)(5)および(6) ) が熱分解クラッキングで作用する一方で、加熱用単独管(32)および単独列(2) は、脱コークス化で作用した。

## 【 0 0 6 4 】

各水蒸気クラッキング管内に、エタン 2 5 8 k g / 時および水蒸気 4 6 4 k g / 時を導入する一方で、脱コークス化を行う管内に、炭化水素の弁(V2) を閉じて、弁(V11)を経て水蒸気 9 7 9 k g / 時を導入した。

## 【 0 0 6 5 】

炭化水素と水素と水蒸気とを含む水蒸気クラッキング反応器の流出物を、熱分解反応器の適当な列内に直接導入した。管の脱コークス化流出物を、脱コークス化に付した熱分解反応器の列内に直接導入した。熱分解反応器の出口で、熱分解流出物を、1 6 のエタン 9 1 k g / 時との直接接触により 8 0 0 に冷却する一方で、脱コークス化流出物を、1 6 のエタン 8 5 k g / 時との直接接触により 8 0 0 に冷却した。

10

## 【 0 0 6 6 】

列(1) 内での 7 2 時間の熱分解後に、該列の脱コークス化を行なうことに決めた。このために、弁(V1)の制御によりエタンの流れを中断した。水蒸気クラッキング反応器および熱分解炉の熱状態の乱流を避けるために、水蒸気流量( 弁V12)を 9 7 9 k g / 時を得るまで増加させた。それと同時に、弁(V2)および弁(V11) を開いて、新たに管(32)および列(2) にエタン 2 5 8 k g / 時および水蒸気 4 6 4 k g / 時を供給した。

20

## 【 0 0 6 7 】

一酸化炭素の消滅により脱コークス化の終末を調整した。該一酸化炭素を、例えば熱分解炉の出口で赤外線により直接分析した。

## 【 0 0 6 8 】

脱コークス化を行った各管および各列内での 1 4 時間終了時の脱コークス化はほぼ完全であることが証明された。脱コークス化を終えた管については水蒸気クラッキング反応の状態にすぐに戻り、また脱コークス化を終えた列については熱分解反応の状態にすぐに戻った。

## 【 0 0 6 9 】

従って、熱分解列数 5 に連結した水蒸気クラッキング管数 5 と、脱コークス化の熱分解反応器内の 1 つの列に連結した水蒸気クラッキング反応器内の 1 つの管とを有している。このようにして、エチレン 5 3 6 k g / 時とアセチレン 4 5 0 k g / 時とを、装置を長く中断させないで一定に製造した。反応器(40)の 6 列の流出物を混合して、管路(50)を経て生成物の処理および分離に向けて搬送した。

30

## 【 0 0 7 0 】

当然、選択した仕込原料に適用した脱コークス化期間を考慮に入れば、全体で 1 2 管を有し、その内の 2 管で同時に脱コークス化を行う管を有する水蒸気クラッキング炉に連結し、かつ隣接あるいは隔離した、熱分解用 1 0 列と脱コークス化用 2 列とを備える反応器を利用することも可能であった。

## 【 0 0 7 1 】

40

## 〔 実施例 ( 比較 ) 〕

熱分解の炭化水素仕込原料として、温度 9 0 0 で作用したエタンの工業用水蒸気クラッキング流出物を使用した。該流出物を間接冷却により 4 5 0 に冷却した。管路(10)を経て導入した該仕込原料を、上記の実施例でのように、熱分解で作用する 5 列 ( (1)(3)(4)(5)(6) ) に対応する 5 つの管路 ( (11)(13)(14)(15)(16) ) に分配した。

## 【 0 0 7 2 】

熱分解帯域の各列内に、炭化水素 2 5 8 k g / 時および水素と、各管路(17)(18)(19)(20)または(22)を経て従来の水蒸気クラッキング反応器から来る水 8 6 k g / 時と、水 3 7 8 k g / 時とを導入した。

## 【 0 0 7 3 】

50

脱コークス化を行う熱分解帯域の列(2)内に、炭化水素の弁(V2)を閉じて、弁(V11)と管路(21)とを経て水蒸気 9 7 9 k g / 時を搬送した。

【 0 0 7 4 】

当然、この説明では、反応器(30)は存在しない。管路(11)～管路(16)を各々直接列(1)～列(6)に連結した。

【 0 0 7 5 】

先行実施例と同じサイクルを用いた。エチレン 5 1 0 k g / 時とアセチレン 4 4 0 k g / 時とを製造した。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明を示すフローシートである。

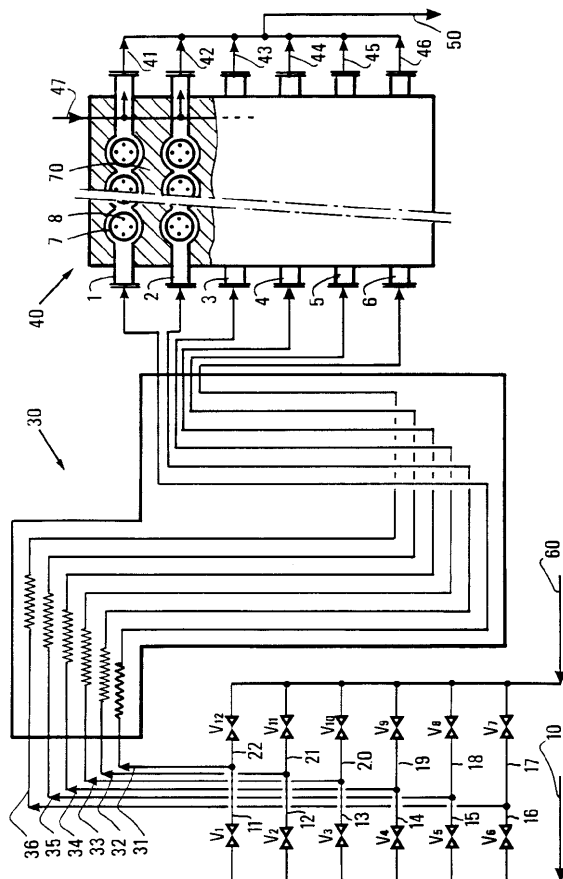
10

【符号の説明】

4 0 : 熱分解反応器  
 7 : セラミック製導管  
 8 : 加熱手段  
 1、2、3、4、5、6 : 列  
 4 7 : 冷却手段  
 3 1、3 2 : 水蒸気クラッキング管  
 3 0 : 水蒸気クラッキング反応器  
 V1、V2 : 調節弁  
 1 1、1 2 : 仕込原料供給管路  
 2 1、2 2 : 水蒸気供給管路

20

【図 1】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100079038

弁理士 渡邊 彰

(74)代理人 100083149

弁理士 日比 紀彦

(72)発明者 クリスチャン ブゾン

フランス国 シャルボニエール アヴニュー ベルジュロン 47

(72)発明者 ジャン ピエール プルズィンスキ

フランス国 サント フォワ レ リヨン リュ デュ ブリュレ 25

(72)発明者 ピエール マラシュ

フランス国 リイル マルメゾン リュ ピエール プロスレット 70

(72)発明者 クリスチャン デュボワ

フランス国 アルジャントゥーユ リュ デュ コマンダン ドゥエ 11

審査官 木村 敏康

(56)参考文献 特開平05-222379(JP,A)

特開平08-268926(JP,A)

特開平07-308571(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 9/36