

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 489 726 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

45 Date de publication de fascicule du brevet: **30.03.94** 51 Int. Cl.⁵: **C10G 9/00, C10G 9/32, C10G 11/18**

21 Numéro de dépôt: **89910120.8**

22 Date de dépôt: **01.09.89**

86 Numéro de dépôt internationale :
PCT/FR89/00437

87 Numéro de publication internationale :
WO 91/03527 (21.03.91 91/07)

54 **PROCEDE ET DISPOSITIF DE VAPOCRAOUAGE D'HYDROCARBURES EN PHASE FLUIDISEE.**

43 Date de publication de la demande:
17.06.92 Bulletin 92/25

45 Mention de la délivrance du brevet:
30.03.94 Bulletin 94/13

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

56 Documents cités:
EP-A- 26 674
EP-A- 291 408
EP-A- 323 297
FR-A- 2 628 436
US-A- 2 901 418

See also references of **WO9103527**

73 Titulaire: **TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION S.A.**
84, rue de Villiers
F-92538 Levallois Perret Cédex(FR)

72 Inventeur: **SIGAUD, Jean-Bernard**
4, rue Rémi Belleau
F-78598 NOISY-LE-ROI(FR)
Inventeur: **MAULEON, Jean-Louis**
22, avenue de l'Abreuvoir
F-78160 Marly-le-Roi(FR)

74 Mandataire: **Jolly, Jean-Pierre et al**
Cabinet Jolly
54, rue de Clichy
F-75009 Paris (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 489 726 B1

Description

La présente invention concerne un procédé et un dispositif de vapocraquage permettant la conversion de coupes d'hydrocarbures pétroliers, en phase fluidisée de particules caloporteuses et à haute température, en vue de la production d'oléfines et, en particulier, d'oléfines comprenant de 2 à 4 atomes de carbone, de butadiène et de composés monoaromatiques, tels que le benzène, ou pouvant être ramifiés, tels que le toluène, les xylènes, etc...

On sait que les procédés de craquage d'hydrocarbures sont utilisés de façon courante dans les industries pétrolières et parapétrolières ; ils consistent à scinder, par élévation de la température, des molécules d'hydrocarbures en molécules plus petites. Il existe deux types de craquage, le craquage thermique et le craquage catalytique, qui mettent en jeu soit la seule influence de la température, soit les sites actifs d'un catalyseur.

Dans une unité de craquage thermique classique, la charge d'hydrocarbures est chauffée progressivement dans un four tubulaire. La réaction de thermocraquage a lieu principalement dans la partie des tubes recevant le maximum de flux de chaleur, où la température est déterminée par la nature des hydrocarbures à craquer :

- pour les procédés dits de viscoréduction, dans lesquels seules les molécules les plus lourdes sont scindées en molécules plus petites, la température de craquage est comprise entre 450 et 600 °C suivant les cas ;
- lorsque les molécules à thermocraquer sont des molécules plus légères telles que des essences ou des gaz de pétrole liquéfiés (GPL) et que l'on cherche à produire des oléfines légères et des composés monoaromatiques, la température nécessaire est bien supérieure et généralement comprise entre 780 et 850 °C, suivant le type de charge à craquer, mais elle reste cependant limitée par les conditions de mise en oeuvre du procédé et par la complexité de fonctionnement des fours, qui utilisent une énergie annexe de chauffage.

L'obtention et le maintien des niveaux de température requis sont d'autant plus délicats qu'il se dépose progressivement du coke indésirable sur les parois des tubes et que le flux thermique est limité. De plus, la température de paroi plus élevée que celle du procédé est la cause de la formation de coke et de produits de dégradation de type gomme et composés acétyléniques. Le coke nuit à la qualité des échanges thermiques; il entraîne un accroissement de la perte de charge à l'intérieur des tubes et une augmentation de la température de peau imposant une contrainte mécanique excessive, ce qui contribue à diminuer le taux de conversion de la charge d'hydrocarbures pénétrant dans l'unité de thermocraquage et entraîne des arrêts périodiques pour décokage. Il en résulte également, d'une part, que le procédé doit être modulaire, de façon à permettre les opérations de décokage en marche, et, d'autre part, que les charges à traiter doivent être "propres", de façon à ce que la durée des cycles entre deux décokages ne soit pas trop courte. En pratique, ces charges sont limitées aux GPL, aux essences, et à certains gazoles favorables ou hydrotraités.

De plus, le transfert de chaleur dans un tube n'est pas instantané et la réaction de thermocraquage est très endothermique. Il se pose donc des problèmes de régulation et de maintien de température et, par conséquent, de sélectivité, qui sont très difficiles à résoudre.

Pour remédier à ces inconvénients et effectuer un craquage thermique d'hydrocarbures, il a été proposé, depuis fort longtemps, d'utiliser la technique des lits fluidisés. Ainsi, par exemple :

- le brevet US 3.074.878 (Esso) et la demande de brevet européen N° 26.674 (Stone) utilisent un réacteur tubulaire à phase fluidisée à flux descendant de particules caloporteuses, avec un court temps de contact, pour réaliser un craquage thermique de charges pétrolières, grâce à un apport de chaleur fourni par la combustion du coke déposé sur les particules caloporteuses;
- le brevet US 4.427.538 (Engelhard) utilise un réacteur tubulaire pour réaliser un craquage à basse sévérité et une élimination des hydrocarbures les plus lourds contenus dans une charge, à l'aide d'une réaction en phase fluidisée ascendante de particules caloporteuses inertes.

Aucune de ces techniques n'est cependant susceptible de permettre, dans des conditions industrielles satisfaisantes, la conversion simultanée en oléfines légères et en composés monoaromatiques de plusieurs coupes d'hydrocarbures pétroliers telles que les GPL, les essences pétrolières ou, à plus forte raison, les charges résiduelles fortement contaminées.

En effet, pour thermocraquer les coupes d'hydrocarbures pétroliers qui comprennent les paraffines légères telles que les butanes, le propane et surtout l'éthane, ainsi que les coupes pétrolières telles que les essences, les naphthas et les gazoles, il est nécessaire de maintenir la température de la réaction à un niveau très élevé, généralement de l'ordre de 750 à 850 °C, pendant une durée très courte, mais rigoureusement contrôlée. Faute d'un contrôle précis du temps de séjour dans cette zone de température,

des molécules d'oléfines formées au cours de la conversion pourraient se polymériser au détriment de la sélectivité globale de la réaction. Or, il s'avère que les systèmes de séparation utilisés jusqu'à présent pour séparer les effluents réactionnels des particules caloporteuses ne permettent généralement pas une séparation et une trempe suffisamment rapides des effluents, de sorte que certaines molécules formées
5 sont susceptibles de continuer à réagir et à se polymériser

Il en résulte un risque constant de bouchage ou d'encrassement dans la zone de séparation et de strippage, ainsi que dans les canalisations d'hydrocarbures effluents entre ladite zone et celle de fractionnement.

Par ailleurs, le maintien en phase gazeuse, aux températures souhaitées pour le thermocraquage,
10 nécessite un apport de calories instantané et très important, en raison de l'endothermicité élevée de la conversion thermique par vapocraquage et du fait qu'est injectée dans la zone réactionnelle une quantité assez importante de vapeur destinée à abaisser la pression partielle des hydrocarbures et à minimiser la production de coke. De plus, dans le cas du vapocraquage des coupes d'hydrocarbures légers en oléfines et en composés monoaromatiques, la quantité de coke déposée sur les particules caloporteuses serait tout
15 a fait insuffisante pour assurer l'équilibre thermique du système et nécessiterait l'appoint systématique d'énergie externe.

Enfin, cet équilibre et le niveau des températures à atteindre imposent des températures très élevées à la masse caloporteuse. Or, les difficultés technologiques liées en partie à la métallurgie de l'équipement concerné ont fait que seules les techniques les plus récentes permettent de fournir les quantités requises
20 de particules caloporteuses à la température élevée adéquate.

La présente invention vise à remédier à ces inconvénients en proposant un procédé de conversion par vapocraquage à haute température de coupes d'hydrocarbures pétroliers en oléfines telles que de l'éthylène, du propylène et des butènes, du butadiène et des composés monoaromatiques, par introduction des dites coupes dans une phase fluidisée diluée de particules caloporteuses et de vapeur d'eau à haute
25 température, dans des conditions réactionnelles de fluidisation, de température et de durée strictement déterminées.

L'invention a également pour but de permettre une conversion satisfaisante, par craquage des coupes introduites dans le réacteur, avec une sélectivité élevée en oléfines légères, en butadiène et en composés monoaromatiques.

L'invention vise également à permettre un contrôle efficace des réactions de polymérisation des produits de la réaction.

L'invention vise enfin à ne produire du coke qu'en quantité réduite, mais suffisante pour satisfaire le bilan thermique de l'unité.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de conversion par vapocraquage, à haute température et
35 en présence d'une phase fluidisée diluée de particules essentiellement caloporteuses, d'une part, d'au moins une coupe d'hydrocarbures légère peu contaminée par des métaux, dont la température d'ébullition est inférieure à environ 400 °C et, d'autre part, d'une charge d'hydrocarbures plus lourde, constituée essentiellement de composés dont la température d'ébullition est supérieure à environ 400 °C, ce procédé comprenant une étape de mise en contact de ladite coupe, puis de ladite charge, de façon étagée et à
40 sévérité décroissante, avec des particules caloporteuses, catalytiques ou non, dans un réacteur continu de type tubulaire à flux ascendant ou descendant, une étape de séparation et de strippage permettant de séparer, d'une part, au moins 90% des dites particules, que l'on régénère ensuite de préférence par combustion du coke déposé sur celles-ci avant de les recycler à plus haute température vers l'alimentation dudit réacteur continu et, d'autre part, les hydrocarbures effluents, que l'on récupère lors d'une étape de
45 fractionnement par distillation, ce procédé étant caractérisé en ce que au moins une fraction de la charge d'hydrocarbures plus lourde est injectée entre ladite étape de séparation des particules et des hydrocarbures effluents et celle de fractionnement, et en ce que l'on recycle dans la partie aval dudit réacteur au moins une partie du résidu de ladite étape de fractionnement par distillation.

La ou les coupes d'hydrocarbures légères peu contaminées distillant à moins de 400 °C, pourront être
50 avantageusement choisies dans le groupe constitué par les paraffines légères telles que l'éthane, le propane et les butanes, et des hydrocarbures plus lourds tels que les essences, les naphthas et les gazoles, voire certaines coupes à point d'ébullition plus élevé, mais fortement paraffiniques ou naphthéniques, telles que les paraffines ou gatsch ou les recycles d'hydrocarbures. Ces coupes d'hydrocarbures peuvent provenir soit de différentes unités de la raffinerie, telles que les unités de distillation atmosphérique, de viscoréduction, d'hydrocraquage, de fabrication d'huiles ou d'oligomérisation des oléfines, soit des effluents
55 de l'unité de conversion elle-même. Ces diverses coupes peuvent en outre être injectées seules ou en combinaison avec de la vapeur d'eau et éventuellement d'autres gaz de fluidisation tels que l'hydrogène et des gaz légers.

De préférence, selon un mode de mise en oeuvre particulièrement avantageux, le vapocraquage sera réalisé dans le réacteur continu en plusieurs zones de sévérité décroissante, par injections successives en présence de vapeur d'eau et (ou) de fluides gazeux de plusieurs coupes distinctes, la première coupe devant nécessairement avoir une température d'ébullition inférieure à celle de la suivante. Ce profil de température est en effet particulièrement avantageux pour optimiser la sélectivité des réactions mises en jeu. On pourra, par exemple, injecter successivement une première coupe contenant principalement de l'éthane, puis éventuellement du propane et du butane, puis, en phase liquide, une coupe contenant des essences légères, puis éventuellement des naphthas ou des gazoles et enfin la charge d'hydrocarbures plus lourde, ayant une température d'ébullition supérieure à environ 400 °C. Cette dernière pourra avantageusement être choisie dans le groupe constitué par les résidus de distillation atmosphérique ou sous vide, les brais de désasphaltage, les slurries catalytiques, ou des hydrocarbures synthétiques. Ces charges peuvent donc être des charges très lourdes contenant des hydrocarbures dont le point d'ébullition peut aller jusqu'à 750 °C et plus, et dont la densité peut varier entre 0 et 25 ° API. La quantité injectée de ces charges d'hydrocarbures lourds pourra avantageusement, suivant le profil de température recherché et les besoins du bilan thermique, représenter 0,25 à 4 fois la quantité de coupe légère injectée en amont.

Dans sa configuration la plus élaborée, incluant des injections successives de coupes de plus en plus lourdes, par exemple d'éthane ou de GPL (gaz de pétrole liquéfié), puis d'essence ou de gazole et, enfin, de la charge plus lourde, du type résidu de distillation, dans la zone du réacteur continu située en aval, le réacteur continu comprendra donc, en fait, plusieurs zones réactionnelles distinctes, opérant successivement dans des conditions de sévérité décroissante (décroissance de la température, de la durée de contact avec la masse caloporteuse, de l'activité éventuellement catalytique de la masse caloporteuse et du rapport entre le débit de cette masse et celui des hydrocarbures) et adaptées à la nature des charges à traiter et des produits recherchés. On pourra ainsi, par exemple, convertir par vapocraquage de l'éthane, en présence de vapeur d'eau, dans la zone d'injection de particules caloporteuses où la température est la plus élevée (de l'ordre de 850 à 950 °C), c'est-à-dire dans la zone la plus en amont du réacteur continu, puis utiliser la baisse de température qui résulte de l'endothermicité de la réaction pour injecter à une température de l'ordre de 800 à 900 °C une coupe de propane ou de butane, et ainsi de suite jusqu'à l'injection d'une coupe intermédiaire d'hydrocarbures, telle qu'une coupe de type gazole ou une coupe d'essences légères. On pourra enfin utiliser la nouvelle baisse de température qui en résulte pour craquer la charge plus lourde, ainsi que les résidus les plus lourds de la réaction de vapocraquage, par recyclage de tout ou partie du résidu de fractionnement dans la partie aval du réacteur dans des conditions mieux adaptées à sa nature.

Au cours de ses nombreux travaux dans ce domaine, la Demanderesse a en effet observé que, s'il est relativement aisé de contrôler les conditions de durée et de température de réaction dans le réacteur en utilisant chaque zone d'injection comme zone de trempe ("quench") par rapport à la zone précédente, il n'en va pas de même dans la partie de la zone réactionnelle qui précède immédiatement la séparation et le strippage des particules caloporteuses. En effet, aux niveaux de température, toujours très élevés, requis pour le vapocraquage, la séparation des hydrocarbures gazeux et des solides doit être quasi-instantanée, de façon à préserver, d'une part, la production en oléfines souhaitées, tout en minimisant la formation de coke ou de produits lourds par réaction de polymérisation.

On était donc, jusqu'à présent, limité en matière de vapocraquage en lit fluidisé au dilemme suivant :

- ou bien le système de séparation, généralement balistique, souvent constitué de cyclones, est efficace et, dans ce cas, la durée de la séparation est trop longue pour pouvoir optimiser la production et éviter le cokage et la formation de contaminants du type acétylénique;
- ou bien le système de séparation est instantané mais moins efficace, avec cette fois pour conséquence soit une perte excessive d'hydrocarbures par entraînement de ces derniers dans la zone de régénération, soit un entraînement excessif des particules solides avec les effluents gazeux et en particulier de fines, qu'il est très coûteux d'isoler des distillats, ces derniers devenant alors difficiles à valoriser, avec le risque de réactions secondaires indésirables, quand les particules solides ont une certaine activité catalytique.

La présente invention vise à remédier aux problèmes liés à la formation de coke et de produits de dégradation dans les conduites conduisant les effluents réactionnels des unités de vapocraquage vers la zone de fractionnement de ces effluents. En effet, pour pouvoir fractionner par distillation les hydrocarbures effluents des unités de vapocraquage de type classique, la température de ceux-ci doit être abaissée très fortement et surtout très rapidement, de façon à obtenir une température d'entrée de tour de fractionnement inférieure au "point de rosée" de des effluents (c'est-à-dire à une température à laquelle se condensent les fractions les plus lourdes). Or, au cours de cet abaissement brutal de température, il est connu que les composés les plus lourds produits par la réaction de vapocraquage tendent à se déposer sur

la paroi des conduites, ce qui entraîne des arrêts réguliers et coûteux des unités de vapocraquage pour décokage de ces conduites.

La présente invention permet en outre de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus, dans la mesure où l'injection d'une majeure partie de la charge la plus lourde nécessaire à l'équilibre thermique de la réaction de vapocraquage est réalisée après l'étape de séparation d'au moins 90% des particules et des hydrocarbures et avant celle de fractionnement par distillation.

Ce mode particulier d'injection de la charge permet de maîtriser complètement les conditions de température et de durée de la réaction de vapocraquage pour les raisons suivantes :

- l'effet de trempe nécessaire à l'arrêt instantané des réactions thermiques est assuré par pulvérisation de la charge elle-même, qui se trouve par là même préchauffée, ce qui, conjugué avec l'effet de dilution des effluents liquides condensés, permet de désactiver efficacement tous les précurseurs de coke présents dans les effluents de vapocraquage, par dissolution dans la charge pétrolière encore liquide (cet effet de trempe peut éventuellement être complété avant l'étape de fractionnement, soit par passage des hydrocarbures dans un échangeur thermique, soit par une nouvelle injection d'eau, de vapeur ou de toute autre coupe d'hydrocarbures);
- les 0,01 à 10% et, de préférence 0,05 à 5%, de particules caloporteuses entraînées dans les effluents du réacteur permettent à la fois un ramonage permanent des parois, en les préservant ainsi de tout encrassement, et une absorption des gommages en cours de formation dans les conduites de transfert des effluents vers la zone de fractionnement;
- le recycle des résidus de distillation dans la partie aval du réacteur permet non seulement d'assurer l'équilibre thermique de l'unité et la transformation en oléfines et monoaromatiques de charges lourdes jusqu'ici non utilisées en vapocraquage, mais aussi la consommation des produits les plus lourds, souvent difficilement valorisables, jusqu'à épuisement de ceux-ci.

La vaporisation étant alors quasi-instantanée et homogène, le recycle est ainsi préchauffé à une température proche de son point de bulle et donc placé dans d'excellentes conditions pour craquer très sélectivement.

En outre, les particules caloportrices entraînées peuvent être entièrement recyclées et il est alors possible, sans pertes excessives de particules caloporteuses, de favoriser la rapidité de la séparation entre les particules caloporteuses et les effluents gazeux, même si cela doit se faire au détriment de l'efficacité de la séparation.

Selon un mode particulièrement avantageux de mise en oeuvre de la présente invention, on assure un transfert thermique quasi instantané entre la charge d'hydrocarbures plus lourde et les effluents de la réaction de vapocraquage en pulvérisant de façon connue en soi (voir, à cet effet, le brevet européen N° 312 428) ladite charge à l'état liquide. La qualité du transfert thermique étant liée à la surface d'échange entre liquide et gaz, le ou les injecteurs seront adaptés pour permettre une pulvérisation de la charge en gouttes de diamètre inférieur à 200 microns et, de préférence, à 100 microns. Lesdits injecteurs pourront avantageusement être équipés de chambres de mélange permettant d'introduire avec la charge certaines quantités d'eau ou de vapeur, ou d'autres coupes pétrolières. De plus, on pourra avantageusement introduire avec la charge une quantité substantielle de résidu de fractionnement.

Par ailleurs, la qualité de la trempe sera optimum, dans la mesure où la température des hydrocarbures entrant dans la zone de fractionnement et résultant de la dissolution des effluents de vapocraquage dans la charge la plus lourde à vapocraquer sera au-dessous du "point de rosée" de ces hydrocarbures.

Le transfert thermique ainsi effectué permet de ramener les hydrocarbures à une température qui sera de préférence comprise entre 300 et 450 °C en moins de 0,3 seconde et, de préférence, en moins de 0,1 seconde.

En particulier, la charge d'hydrocarbures entrant dans la zone de fractionnement aura une température inférieure de moins de 100 °C et, de préférence, de moins de 50 °C à la température correspondant au "point de bulle" de ladite charge (c'est-à-dire à une température où elle est à l'état liquide, mais à laquelle se forment les premières bulles d'hydrocarbures gazeux).

Selon un mode également avantageux de mise en oeuvre de la présente invention, la production d'oléfines et de composés monoaromatiques pourra être notablement augmentée par une réutilisation judicieuse des hydrocarbures saturés produits pendant la réaction : il suffira, à cet effet, de séparer de chacune des coupes C₂, C₃, C₄ et autres produites, ces hydrocarbures saturés des oléfines et de recycler les hydrocarbures dans la zone correspondante d'injection de la partie amont du réacteur précédemment décrite.

A titre de variante, il sera également possible d'utiliser par exemple le mélange d'éthane et d'éthylène en provenance de la zone de fractionnement et d'envoyer ce mélange dans un réacteur de trimérisation ou d'oligomérisation de l'éthylène, par exemple du type décrit par l'art antérieur (se référer à cet effet aux

brevets européens N° 12 685, 24 971, 215 609 ou au brevet américain N° 4 605 807), pour récupérer, après fractionnement des effluents :

- d'une part, l'éthane n'ayant pas réagi, qui sera recyclé à l'entrée de la partie amont de la zone réactionnelle, conformément à la présente invention ;
- 5 - d'autre part, des essences légères résultant de ladite oligomérisation, qui pourront pour leur part, être éventuellement recyclées avec d'autres essences dans la zone de vapocraquage fonctionnant à plus basse sévérité, ce qui permet la production de propylène et de butènes, si tel est le but recherché.

Un avantage supplémentaire découlant de la présente invention réside dans le fait que l'hydrogène nécessairement produit par le vapocraquage dans la partie amont du réacteur est susceptible de réagir
10 dans les conditions réactionnelles de la partie aval du réacteur, et, donc, d'améliorer la sélectivité des effluents de l'unité de conversion en produits les mieux valorisés et éventuellement plus stables.

Comme il a été exposé plus haut, le dépôt de coke résultant du craquage thermique ou catalytique devra, pour des raisons économiques, être minimisé, mais être néanmoins suffisant pour assurer le bilan thermique dans les parties amont et aval du réacteur tubulaire (à défaut, le bilan thermique peut être assuré
15 grâce à l'introduction d'un combustible d'appoint dans le régénérateur) ; aussi, au moins 50% et, de préférence, 80% en poids de la charge lourde devront de préférence avoir une température d'ébullition supérieure à environ 400 °C. Cette valeur d'environ 400 °C étant liée principalement au point de coupe des résidus de distillation, elle pourra bien entendu évoluer entre 300 et 550 °C sans sortir du domaine de la présente invention.

On peut citer, parmi ces charges, les gazoles sous vide et les huiles hydrocarbonées plus lourdes telles que des pétroles bruts, étêtés ou non, ainsi que les résidus de distillation atmosphérique ou de distillation sous vide, les brais, émulsions de bitumes, extraits aromatiques, slurries catalytiques, ou huiles synthétiques ou usées. Ces charges peuvent, le cas échéant, avoir reçu un traitement préalable tel que, par
20 exemple, un hydrotraitement. Elles pourront, en particulier, contenir des fractions dont le point d'ébullition peut aller jusqu'à 750 °C et plus, pouvant contenir des pourcentages élevés de produits asphalténiques, et présenter une teneur en carbone Conradson élevée (10% et au-delà). Ces charges peuvent être diluées ou non par des coupes plus légères conventionnelles, pouvant inclure des coupes d'hydrocarbures ayant déjà subi une opération de craquage et qui sont recyclées, telles que des L.C.O. ("Light Cycle Oils"), dont l'intervalle d'ébullition est généralement compris entre 160-220 °C (début de coupe) et 320-380 °C (fin de
25 coupe), des huiles lourdes de recyclage ou H.C.O. ("Heavy Cycle Oils"), dont l'intervalle d'ébullition est généralement compris entre 300-380 °C (début de coupe) et 460-500 °C (fin de coupe), ou même des résidus catalytiques (slurries) dont une majeure fraction distille au-dessus de 500 °C. Suivant un mode préféré de mise en oeuvre de l'invention, les charges peuvent être avantageusement préchauffées dans un domaine de température généralement compris entre 100 et 400 °C, de préférence proche du point de
30 bulle, de façon à favoriser une vaporisation instantanée et homogène lors de la mise en contact avec les grains de solide chauds.

On peut utiliser, pour mettre en oeuvre le procédé conforme à la présente invention, des particules caloporteuses inertes de type connu en soi, telles que des microsphères de kaolin ou de silicates ; on peut également utiliser toutes les classes de catalyseurs ayant des capacités de craquage catalytique. Une
40 classe particulièrement avantageuse est constituée par les catalyseurs ayant des structures poreuses dans lesquelles des molécules peuvent être mises en contact avec des sites actifs se trouvant dans les pores ; dans cette classe, on trouve notamment les silicates ou les aluminosilicates. En particulier, des catalyseurs comprenant des zéolites stables sont disponibles dans le commerce avec des supports contenant une diversité d'oxydes métalliques et de combinaisons desdits oxydes, notamment de la silice, de l'alumine, de
45 la magnésie et des mélanges de ces substances, ainsi que des mélanges desdits oxydes avec des argiles. La composition catalytique peut naturellement contenir un ou plusieurs agents favorisant l'une ou l'autre étape du procédé; le catalyseur pourra donc contenir, en particulier, des agents favorisant la combustion du coke, lors de la régénération, ou contenir des agents susceptibles de favoriser la cyclisation des oléfines en aromatiques et vice-versa, si la production d'aromatiques devient un objectif prioritaire.

Etant donné les températures élevées ainsi que la pression opératoire (généralement comprise entre 0,3 et 5 kg/cm²), et la courte durée du temps de séjour des hydrocarbures dans la zone réactionnelle (de l'ordre de quelques centièmes à quelques dixièmes de secondes), ainsi que les conditions de trempe et de recycle de la charge à vapocraquer la mise en oeuvre du procédé nécessite un certain nombre de moyens
50 spécifiques, qui font partie intégrante de la présente invention.

L'invention concerne donc également un dispositif de vapocraquage, par conversion par contact direct, en phase fluidisée de particules caloporteuses et à haute température, de charges d'hydrocarbures pétroliers comprenant, d'une part, au moins une coupe légère peu contaminée par des métaux, dont la température d'ébullition est inférieure à environ 400 °C et, d'autre part, une charge d'hydrocarbures plus
55

lourds constituée essentiellement de composés dont la température d'ébullition est supérieure à 400 °C, ce dispositif comprenant un réacteur continu de mise en contact à haute température de coupes pétrolières avec des particules caloporteuses, catalytiques ou non, le réacteur continu étant de type tubulaire à flux essentiellement ascendant ou descendant, des moyens en particulier balistiques aptes à effectuer la
 5 séparation d'au moins 90% des dites particules et des hydrocarbures craqués, des moyens de strippage des particules séparées, des moyens de régénération dans des conditions de combustion du coke déposé sur ces particules par de l'air ou de la vapeur d'eau, et des moyens de recyclage des particules régénérées à l'alimentation du dit réacteur, ainsi que des moyens de fractionnement des effluents gazeux par
 10 distillation, ledit dispositif étant caractérisé en ce qu'il comporte, d'une part, entre lesdits moyens de séparation et lesdits moyens de fractionnement, des moyens d'injection d'une fraction de ladite charge d'hydrocarbures plus lourde dans les effluents et, d'autre part, des moyens de recycle et d'injection d'une partie au moins du résidu de distillation en phase liquide, mais à une température proche de son point de bulle, dans la section aval du réacteur.

Ce dispositif pourra comprendre des moyens pour injecter successivement dans le réacteur, d'amont
 15 en aval, des gaz légers comprenant de l'éthane, puis éventuellement, du propane et/ou des butanes, en quantité telle que la température du mélange avec les particules caloporteuses soit supérieure à 800 °C et, de préférence, à 825 °C, puis des coupes d'hydrocarbures telles que des essences légères et/ou éventuellement des naphthas et des gazoles, en quantité telle que la température du mélange résultant, immédiatement en aval du point d'injection, soit supérieure à 750 °C et, de préférence, à 800 °C, enfin,
 20 dans la partie aval du réacteur, sous forme de fines gouttelettes liquides de diamètre moyen de préférence inférieur à 100 microns, la ou les charges d'hydrocarbures plus lourds.

De même que les injecteurs de charge dans les effluents, les injecteurs des résidus de fractionnement recyclés dans la partie aval du réacteur continu seront adaptés pour Permettre une pulvérisation de la charge en gouttes de diamètre inférieur à 200 microns et, de préférence, inférieur à 100 microns. Ils seront
 25 de préférence du type venturi à col large (voir brevet européen n° 312 428) pour limiter autant que possible les problèmes d'attrition liés à la présence des particules caloportrices recyclées.

En outre, certains types de dispositifs de séparation des effluents du vapocraquage ayant pour but de limiter la durée du transfert des effluents vers la zone de fractionnement par distillation pourront plus avantageusement être utilisés conformément à la présente invention. En particulier, lorsque le réacteur
 30 fonctionnera en mode ascendant ("riser"), du fait de la production d'une grande quantité d'hydrocarbures gazeux, les particules caloporteuses atteindront la zone réactionnelle à des vitesses élevées (comprises entre 20 et 200 m/s et, de préférence, entre 40 et 100 m/s), et l'on pourra donc utiliser éventuellement un simple dispositif de séparation par centrifugation. L'utilisation généralement coûteuse de systèmes cycloniques pourra ainsi être évitée.

De même, lorsque le réacteur fonctionne en mode descendant ("dropper"), les particules caloporteuses seront collectées dans une enceinte disposée à la base du dropper, où elles seront strippées après avoir été séparées des effluents de vapocraquage par simple effet balistique.

Les dessins annexés, qui n'ont pas de caractère limitatif, illustrent différents modes de mise en oeuvre de l'invention. Sur ces dessins :

40 La figure 1 illustre l'application de l'invention à un ensemble de vapocraquage en lit fluidisé à colonne ascendante ou "riser" et à une seule chambre de régénération à haute température des particules caloporteuses, convenant en particulier à la régénération de masses de contact; dans cette application, le dispositif de séparation balistique est muni d'un simple dispositif centrifuge de séparation balistique ;

45 Les figures 2 et 3 illustrent l'application de l'invention à un ensemble de vapocraquage à zone réactionnelle essentiellement descendante ("dropper").

Le dispositif de vapocraquage en phase fluidisée ascendante représenté schématiquement sur la figure 1 comprend une colonne 1 de réaction, dite élévateur de charge, ou "riser". Celui-ci est alimenté à sa base, par la ligne 2, en particules caloporteuses régénérées, en quantité déterminée par exemple par l'ouverture ou la fermeture d'une vanne 3. Les particules régénérées sont fluidisées par injection à la base du riser, à
 50 l'aide d'un diffuseur 5, de vapeur arrivant par la ligne 4, ou tout autre flux gazeux approprié.

Une première ligne 6 alimente ici un diffuseur 7, permettant d'injecter dans la partie amont du réacteur un gaz léger saturé tel que de l'éthane. Une coupe, qui est ici une coupe de propane, mais qui pourrait aussi bien être une coupe de butane ou un mélange des deux, peut ensuite être injectée de façon identique par la ligne 8 à l'aide du diffuseur 9. Une coupe d'essence ou de gazole peut enfin être ici vaporisée à
 55 l'aide d'un injecteur 11 alimenté par la ligne 10. Une charge de résidu de distillation provenant par la ligne 14 de la zone de fractionnement 12 est introduite, éventuellement en mélange avec un peu de charge fraîche alimentée par la ligne 40, à l'aide d'un injecteur 13, dans la partie aval du réacteur, dans des conditions de température proches du point de bulle dudit résidu, afin d'en faciliter une vaporisation

instantanée et homogène.

La colonne 1 débouche à son sommet dans une enceinte 15, qui lui est par exemple concentrique et dans laquelle s'effectuent, d'une part, grâce au séparateur balistique 16, la séparation entre les effluents réactionnels et les particules caloporteuses et, d'autre part, le strippage des particules cokées. Les hydrocarbures effluents sont évacués du système centrifuge 16 par la ligne d'évacuation 17, dans laquelle la charge froide arrivant par la ligne 18 est pulvérisée à l'aide des injecteurs 19, tandis que au moins 90% des particules caloporteuses redescendent vers la base de l'enceinte 15, où une ligne 20 alimente en gaz de strippage, généralement de la vapeur d'eau, des diffuseurs 21, régulièrement disposés à la base de l'enceinte 15.

L'effet de trempe des effluents de la réaction de vapocraquage, provoqué en 17 par le contact direct entre les gouttelettes de la charge fraîche et lesdits effluents, est ici renforcé du fait de l'injection par la ligne 50 d'un recycle de résidu de la distillation effectuée dans la zone de fractionnement 12. Le résidu de distillation peut être refroidi par passage dans un échangeur thermique 51 et les calories ainsi récupérées pourront servir à former de la vapeur d'eau pour l'ensemble de l'installation, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à une trempe complémentaire, comme c'est le cas avec les procédés conventionnels. En outre, la présence d'une faible quantité de grains ou de fines du solide caloporteur dans les effluents du réacteur permet non seulement un ramonage efficace des parois, mais constitue également un moyen d'adsorption des précurseurs de gommes et de dépôts de coke. A cet effet, il est possible de modifier la teneur en particules circulant dans la ligne 17 en prévoyant un injecteur de particules fraîches arrivant par la ligne 53.

Les particules caloporteuses strippées à la base de l'enceinte 15 sont évacuées vers un régénérateur 22, par l'intermédiaire d'un conduit 23, sur lequel est prévue ici une vanne de régulation 24. Le régénérateur 22 représenté sur cette figure ne comporte qu'une seule zone de combustion du coke déposé sur les particules caloporteuses en présence d'oxygène ou de vapeur d'eau. Cette régénération est réalisée de façon telle qu'une grande partie de la chaleur dégagée par la combustion du coke soit transférée aux particules pour leur permettre d'atteindre les températures élevées nécessaires à la réaction dans la zone 1. Le coke déposé sur les particules est ainsi éliminé, à l'aide d'air injecté à la base du régénérateur par une ligne 25, qui alimente le diffuseur 26. Eventuellement, pour ajuster la température au niveau thermique souhaité, du combustible additionnel peut être injecté. Le gaz de régénération est séparé des particules caloporteuses entraînées dans le cyclone 27, d'où le gaz de régénération est évacué par une ligne 28, tandis que les particules caloporteuses régénérées et chaudes sont extraites du régénérateur, d'où elles sont recyclées par le conduit 2 à l'alimentation de l'élévateur ou riser 1.

Par ailleurs, après la trempe par injection de la charge en 19, les effluents de la réaction et la charge introduite en 19 sont conduits par la ligne 17 dans le dispositif de fractionnement schématiquement représenté en 12, permettant de séparer :

- par la ligne 29, les gaz légers lesquels peuvent être ensuite traités dans un autre dispositif de fractionnement des gaz, également schématique, permettant, de façon connue en soi, de séparer en particulier de l'éthane par la ligne 30, et du propane par la ligne 31;
- par la ligne 36, une coupe d'essence, dont l'intervalle d'ébullition s'étend généralement de la coupe C₅ jusque vers 200-220 ° C;
- par la ligne 37, une coupe de type gazole, dont l'intervalle d'ébullition s'étend généralement depuis 160-220 ° C (début de coupe) jusque vers 320-400 ° C (fin de coupe);
- et, enfin, par la ligne 14, une fraction de la coupe de résidu de distillation, qui contient les produits les plus lourds en provenance tant de la charge que des effluents réactionnels et des quantités relativement importantes de fines (ce résidu, a un point d'ébullition compris entre 300 et 550 ° C et généralement de l'ordre de 400 ° C).

Une partie de ce résidu de fractionnement est donc injectée en 13 dans le réacteur de vapocraquage, conformément à la présente invention ; suivant les cas et après récupération de la chaleur par passage dans l'échangeur 51, une autre partie peut être soit recyclée pour la trempe, par la ligne 50, en mélange avec la charge à vapocraquer, soit soutirée du dispositif par la ligne de purge 52.

En outre, l'éthane, le propane, la coupe d'essence, issus de ce dispositif de fractionnement peuvent être recyclés dans la section réactionnelle par les lignes 30, 31, 36, puis 6, 8 et 10, tandis que les oléfines en C₂, C₃ produites par vapocraquage sont isolées respectivement par les lignes 33 et 34.

Un avantage essentiel de ce dispositif de vapocraquage en phase fluidisée réside dans le fait qu'une bonne utilisation du profil de température dans la zone réactionnelle 1 permet de craquer sélectivement plusieurs coupes pétrolières. En particulier:

- dans la zone d'introduction des particules caloporteuses, où règne une température maximale de l'ordre de 800 ° C et plus, la vapeur peut être introduite par la ligne 4, ainsi que l'éthane par la ligne 6,

- provenant soit du dispositif de fractionnement par la ligne 31, soit d'une autre unité de la raffinerie;
- étant donné la forte demande d'énergie de cette réaction (3 à 6 fois plus élevée que dans une réaction de craquage catalytique), la température de la zone réactionnelle décroît sensiblement, et il est alors possible d'injecter en aval des hydrocarbures saturés plus lourds, tels que le propane (en 8) ou le butane (en 11) ou encore des essences légères (en 11) ou des naphthas, avec appoint éventuel de vapeur d'eau par les lignes 38, 39 et 40.

Des systèmes de régulation, 41 à 44, peuvent en outre permettre, de façon connue en soi, de moduler les quantités injectées dans la zone réactionnelle, pour maintenir les profils de température souhaités grâce à des sondes de températures placées à cet effet dans lesdites zones.

On notera que, par rapport à un vapocraquage de type conventionnel, toute l'énergie nécessaire à la réaction est apportée en une seule fois par la masse caloporteuse, au moment du mélange avec les charges, c'est-à-dire au début de la réaction. La température atteint donc son maximum à ce moment là et décroît ensuite sous l'effet de l'endothermicité des réactions, provoquant ainsi un effet naturel de trempe progressive et donc de sévérité décroissante, contrairement aux procédés conventionnels.

Le profil de température qui en résulte, joint au temps de réaction extrêmement bref permis par ce dispositif, conduit à une sélectivité de la réaction significativement supérieure à celle obtenue avec les procédés traditionnels et à l'élimination du coke ou des goudrons formés sur les parois, où la température de peau est plus élevée.

Les dispositifs de vapocraquage en phase fluidisée représentés sur les figures 2 et 3 sont des variantes de celui de la figure 1, dans lesquelles la zone réactionnelle fonctionne cette fois en mode descendant. Le réacteur sera donc appelé "dropper", par référence au terme anglais. Les parties de ce dispositif identiques à celles de la figure 1 y sont désignées par les mêmes chiffres de références, affectés de l'indice ' pour la figure 2 et de l'indice '' pour la figure 3.

Selon la figure 2, on utilise un type différent de régénérateur, susceptible de mieux résister aux températures élevées requises par le vapocraquage. Les fumées de régénération sortent de l'unité en 28' après passage dans un cyclone 27' externe à la chambre de régénération 22'. Afin de permettre de placer le puits de soutirage 54' des particules caloporteuses régénérées au-dessus du dropper, la chambre de régénération 22' est située dans la partie supérieure de l'unité, et les particules à régénérer provenant de la zone de strippage par la ligne 23' doivent être transportées par une colonne ascendante 55'. Ce transport est réalisé par fluidisation avec un gaz diffusé en 26' par la ligne 25'. Au cours de ce transport, une combustion primaire du coke déposé sur les particules de catalyseur peut avoir lieu dans des conditions connues en soi avec un gaz de fluidisation contenant de l'air ou de l'oxygène. Les particules du catalyseur et le gaz de fluidisation sont alors séparés balistiquement grâce au dispositif 56' et les particules du catalyseur sont régénérées de façon connue en soi dans la chambre 22', où les particules sont brûlées à contre-courant du flux d'oxygène amené par la ligne 45' au diffuseur 46'.

Les particules régénérées du catalyseur peuvent être introduites sans pertes thermiques dans la partie amont du réacteur 1' en quantité déterminée par le débit du diffuseur 57' ; l'homogénéité de la répartition des grains est assurée par un dispositif de type connu en soi et non représenté ici. A la sortie du dropper 1', les particules plongent directement dans la zone fluidisée dense de strippage 15', tandis que les vapeurs d'hydrocarbures ainsi que la vapeur de strippage provenant du diffuseur 21' alimenté par la ligne 20' et les hydrocarbures strippés sont évacués de façon pratiquement instantanée par la ligne 17', où elles sont immédiatement trempées par dissolution dans la charge lourde qui entre dans l'unité par la ligne 18'.

Dans la variante de la figure 3, afin de permettre un fonctionnement en mode dropper sans nécessiter une surélévation coûteuse de la zone de régénération 22'', les particules régénérées et chaudes provenant de la ligne 2'' sont d'abord transportées à l'intérieur d'une colonne ascendante 58'' par injection d'un fluide tel que de la vapeur d'eau arrivant par la ligne 4''. Après passage dans les deux coudes 59'' et 60'', à angle droit, les particules se déversent de façon homogène dans le dropper 1'', où sont par exemple injectés successivement, en 7'' et 8'', de l'éthane et des essences. Puis, la trempe des effluents est réalisée par la charge lourde en 19'', et le résidu de distillation de la zone de fractionnement 12'' est injecté en 13'' à une température proche de son point de bulle.

A la sortie du dropper, les particules sont strippées et quittent la zone 15'' par la ligne 23'', en bas de laquelle une injection de fluide, tel que de la vapeur d'eau ou de l'air, permet de les transférer par la ligne 55'' vers la chambre de régénération 22''. Dans celle-ci, un dispositif de séparation balistique 56'' permet de les déverser dans la zone de combustion en lit fluidisé.

EP 0 489 726 B1

EXEMPLE

Cet exemple montre les avantages d'un dispositif conforme à la présente invention, du type représenté sur la figure 3. Les essais ont été réalisés à partir d'éthane, d'une coupe d'essence (coupe straight-run) et de deux charges A et B, qui sont respectivement un résidu de distillation atmosphérique et un résidu de distillation sous vide d'un brut de type SHENGLI.

Les charges présentent les caractéristiques suivantes:

		ESSENCE	CHARGE A	CHARGE B
- densité (à 15 °C)		0,675	0,955	0,985
- % en volume distillé	à 50 °C	20	-	-
	à 70 °C	70	-	-
	à 100 °C	99	-	-
- % en poids distillé	à 450 °C	-	20	-
	à 550 °C	-	45	10
	à 650 °C	-	70	55
- P/N/A (% en poids)		77/17/6	-	-
- H ₂ (% en poids)		15,4	12,1	11,7
- S (% en poids)		-	1,0	1,3
- Azote total (% en poids)		-	0,6	0,8
- Carbone (% en poids)		-	8,1	14,2
- Ni + V (ppm)		-	40	70

On utilise comme particules caloporteuses des particules de masse de contact composées de microsphères, principalement de kaolin, de surface spécifique d'environ 10 m²/g, de diamètre moyen d'environ 70 microns. Les injecteurs de charge dans la zone de trempe et dans le réacteur sont du type décrit dans la demande de brevet européen N° 312 428.

Les conditions des deux essais effectués successivement avec la charge A, puis la charge B, sont les suivantes (extrapolées pour 100 t/H de charge totale):

		<u>CHARGE A</u>	<u>CHARGE B</u>
5	<u>Zone amont du réacteur :</u>		
	- Température du catalyseur régénéré (°C)	880	880
10	- Débit de catalyseur régénéré (t/h)	2000	2160
	- Débit de vapeur à 320°C (t/h)	15	15
15	- Débit d'éthane (t/h)	10	10
	- Température de mélange (°C)	862	868
20	<u>Zone centrale du réacteur :</u>		
	- Débit de vapeur à 320°C (t/h)	-	3
25	- Débit d'essence à 150°C (t/h)	-	30
	- Température de mélange	-	825
30			
35			
40			
45			
50			
55			

	<u>CHARGE A</u>	<u>CHARGE B</u>
<u>Zone aval du réacteur:</u>		
5	- Débit de vapeur à 320°C (t/h)	: 9 6
	- Débit de charge A ou B à 380°C (t/h)	: 90 60
10	- Température de mélange(°C)	: 785 780
	- Température en fin de réaction (°C)	: 740 750
15	<u>Zone de trempe:</u>	
	- Température des effluents après séparation balistique (°C)	: 730 740
20	- Température de la charge(°C):	80 90
	- Température de mélange (°C) :	450 470
25	- Concentration en particules dans les effluents (% en poids)	: 3,2 2,2
30	- Température de coupe du résidu de fractionnement(°C):	420 440

Après récupération des effluents de la réaction de vapocraquage, on analyse la nature de ces effluents.
35 Les résultats d'analyse(en % en poids), qui sont rassemblés ci-après, démontrent à eux seuls les avantages de la présente invention par rapport aux procédés de type conventionnel:

	CHARGE A	CHARGE B
40	H ₂ S + NH ₃	0,90 0,80
	H ₂	0,90 0,70
	C ₁	7,90 9,70
	C ₂	5,60 5,90
	C ₂ (oléfiniques)	20,50 25,30
45	C ₃	0,5 0,60
	C ₃ (oléfiniques)	11,00 11,00
	C ₄ (oléfiniques)	3,20 3,10
	C ₄ (dioléfiniques)	2,80 3,10
	C ₅ -220 ° C	13,90 14,80
50	220 - 360 ° C	14,40 7,80
	>360 ° C	4,9 3,70
	Coke	13,50 13,50

55 On constate donc, sur cet exemple, que l'invention présente de nombreux avantages sur les procédés de vapocraquage utilisés jusqu'à présent. En effet, avec des rendements en oléfines au moins équivalents à ceux des unités les plus performantes, il permet :

- Une utilisation dans la charge de résidus de distillation jusqu'ici exclus du vapocraquage;
- Une flexibilité opératoire inégalée (débit, nature des charges, etc...);

- Et un fonctionnement continu (sans arrêt pour décokage) et sans appoint d'énergie (puisque la production de coke permet de satisfaire au bilan thermique de l'unité).

Revendications

5

1. Procédé de conversion par vapocraquage, à haute température et en présence d'une phase fluidisée diluée de particules essentiellement caloporteuses, d'une part, d'au moins une coupe d'hydrocarbures légère, peu contaminée par des métaux, dont la température d'ébullition est inférieure à environ 400 ° C et, d'autre part, d'une charge d'hydrocarbures plus lourde, constituée essentiellement de composés dont la température d'ébullition est supérieure à environ 400 ° C, ce procédé comprenant une étape de mise en contact de ladite coupe puis de ladite charge, de façon étagée et à des conditions de sévérité décroissante, avec des particules caloporteuses, catalytiques ou non, dans un réacteur continu de type tubulaire à flux ascendant ou descendant, une étape de séparation et de strippage permettant de séparer, d'une part, au moins 90% desdites particules, que l'on régénère ensuite de préférence par réaction du coke déposé sur celles-ci avant de les recycler à plus haute température vers l'alimentation dudit réacteur continu et, d'autre part, les hydrocarbures effluents, que l'on récupère lors d'une étape de fractionnement par distillation, ce procédé étant caractérisé en ce que au moins une fraction de la charge d'hydrocarbures plus lourde est injectée entre ladite étape de séparation des particules et des hydrocarbures effluents et celle de fractionnement, et en ce que l'on recycle dans la partie aval dudit réacteur au moins une partie du résidu de ladite étape de fractionnement par distillation.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge d'hydrocarbures plus lourde est injectée à l'état liquide par pulvérisation en gouttes de diamètre inférieur à 200 microns et de préférence inférieur à 100 microns.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les effluents de la réaction de vapocraquage sont ramenés par injection de la charge plus lourde à une température inférieure au point de rosée.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les hydrocarbures entrant dans la zone de fractionnement contiennent entre 0,01 et 10% en poids et, de préférence, entre 0,05 et 5% en poids de particules caloporteuses.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, préalablement à l'étape de fractionnement par distillation des effluents de la réaction de vapocraquage, ces effluents sont ramenés à une température comprise de préférence entre 300 et 450 ° C.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les effluents de la zone de vapocraquage sont ramenés à l'état liquide à une température comprise entre 300 et 450 ° C en moins de 0,3 seconde et, de préférence, en moins de 0,1 seconde.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la charge d'hydrocarbures plus lourde est choisie dans le groupe constitué par les résidus de distillation atmosphérique ou sous vide, les slurries catalytiques, les brais de désasphaltage, ou les huiles synthétiques ou usées.
8. Procédé selon l'une des revendication 1 à 7, caractérisé en ce que la fraction du résidu de distillation recyclée dans le réacteur est à une température supérieure de moins de 100 ° C et, de préférence, de moins de 50 ° C à la température de point de bulle de cette coupe.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite charge lourde liquide est constituée au moins en partie par une fraction au moins du résidu de distillation de ladite étape de fractionnement.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le résidu de distillation de ladite étape de fractionnement est refroidi par échange thermique à sa sortie de la tour de fractionnement.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la ou les coupes légères d'hydrocarbures sont choisies dans le groupe comprenant les paraffines légères telles que l'éthane, le

propane, les butanes, et les essences, les naphthas et les gazoles.

- 5 12. Procédé selon la revendication 11 comprenant l'injection d'une pluralité de coupes légères d'hydrocarbures dans la partie amont du réacteur, caractérisé en ce que cette injection est effectuée de façon étagée par ordre de sévérité décroissante desdites coupes.
- 10 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on injecte successivement dans le réacteur, d'amont en aval, des gaz légers comprenant de l'éthane, puis, éventuellement, du propane et des butanes, en une quantité telle que la température du mélange avec les particules caloporteuses reste supérieure à 800 °C et, de préférence, à 825 °C, puis des coupes d'hydrocarbures telles que des essences légères, et/ou éventuellement des naphthas ou des gazoles, en quantité telle que la température du mélange immédiatement en aval soit supérieure à 750 °C et, de préférence, à 800 °C, et enfin une fraction du résidu de distillation pour ramener la température réactionnelle à une température comprise entre 650 et 750 °C.
- 15 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on recycle au réacteur une partie au moins de l'éthane et/ou du propane et/ou du butane produits par vapocraquage.
- 20 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la pression opératoire de la zone réactionnelle est comprise entre 0,3 et 5 kg/cm².
- 25 16. Dispositif de vapocraquage, par conversion par contact direct, en phase fluidisée de particules caloporteuses et à haute température, de charges d'hydrocarbures pétroliers comprenant, d'une part, au moins une coupe légère peu contaminée par des métaux, dont la température d'ébullition est inférieure à environ 400 °C et, d'autre part, une charge d'hydrocarbures plus lourds constituée essentiellement de composés dont la température d'ébullition est supérieure à 400 °C, ce dispositif comprenant un réacteur continu (1) de mise en contact à haute température de coupes pétrolières avec des particules caloporteuses, catalytiques ou non, le réacteur continu (1) étant de type tubulaire à flux essentiellement ascendant ou descendant, des moyens en particulier balistiques (16) aptes à effectuer la séparation d'au moins 90% des dites particules et des hydrocarbures craqués, des moyens (20,21) de strippage des particules séparées, des moyens (22) de régénération dans des conditions de combustion du coke déposé sur ces particules par de l'air ou de la vapeur d'eau, et des moyens (2) de recyclage des particules régénérées à l'alimentation du dit réacteur (1), ainsi que des moyens (12) de fractionnement des effluents gazeux par distillation, ledit dispositif étant caractérisé en ce qu'il comporte, d'une part, entre lesdits moyens de séparation (16) et lesdits moyens de fractionnement (12), des moyens d'injection (18,19) d'une fraction de ladite charge d'hydrocarbures plus lourde dans les effluents et, d'autre part, des moyens de recycle (14) et d'injection (13) d'une partie au moins du résidu de distillation en phase liquide, mais à une température proche de son point de bulle, dans la section aval du réacteur (1).
- 30 35 40 17. Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que lesdits moyens d'injection (18,19;14,13) de ladite charge d'hydrocarbures la plus lourde entre les moyens de séparation balistique (16) et les moyens de fractionnement (12), d'une part, et dans la section aval du réacteur (1), d'autre part, sont alimentés à partir du résidu issu des moyens (12) de fractionnement par distillation des effluents de la zone réactionnelle.
- 45 50 55 18. Dispositif selon l'une des revendications 16 et 17, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens (7, 9, 11) pour injecter successivement dans le réacteur, d'amont en aval, des gaz légers comprenant de l'éthane, puis éventuellement, du propane et/ou des butanes, en quantité telle que la température du mélange avec les particules caloporteuses soit supérieure à 800 °C et, de préférence, à 825 °C, puis des coupes d'hydrocarbures telles que des essences légères et/ou éventuellement des naphthas et des gazoles, en quantité telle que la température du mélange résultant, immédiatement en aval du point d'injection, soit supérieure à 750 °C et, de préférence, à 800 °C, enfin, dans la partie aval du réacteur, sous forme de fines gouttelettes liquides de diamètre moyen de préférence inférieur à 100 microns, la ou les charges d'hydrocarbures plus lourds.
19. Dispositif selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens d'injection (53) de grains de particules caloporteuses fraîches dans les effluents de vapocraquage.

Claims

- 5 1. A process for the conversion by steam cracking, at high temperature and in the presence of a dilute fluidised phase of substantially heat-conducting particles, on the one hand, of at least one light hydrocarbon fraction which has low contamination by metals and the boiling temperature of which is lower than about 400 °C and, on the other hand, of a heavier hydrocarbon charge composed substantially of compounds having a boiling temperature which is higher than about 400 °C, said process comprising a stage for bringing said fraction and then said charge, by stages and under conditions of decreasing severity, into contact with the heat-conducting particles, which are catalytic or non-catalytic, in a continuous reactor of tubular type with ascending or descending flow, a separation and stripping stage making it possible to separate, on the one hand, at least 90% of said particles, which are then regenerated preferably by reaction of the coke deposited on them before recycling them at a higher temperature to the feed of said continuous reactor and, on the other hand, the effluent hydrocarbons which are recovered during a fractional distillation stage, said process being characterised in that at least one fraction of the heavier hydrocarbon charge is injected between said stage for the separation of the particles and the effluent hydrocarbons and the fractionating stage, and in that at least one portion of the residue of said fractional distillation stage is recycled into the downstream part of said reactor.
- 10 2. A process according to claim 1, characterised in that the heavier hydrocarbon charge is injected in a liquid state by atomisation in the form of droplets of a diameter of less than 200 microns and, preferably, less than 100 microns.
- 25 3. A process according to either of claims 1 and 2, characterised in that the effluents of the steam-cracking reaction are brought to a temperature below the condensation point by injection of the heavier charge.
- 30 4. A process according to any one of claims 1 to 3, characterised in that the hydrocarbons entering the fractionating zone contain between 0.01 and 10% by weight and, preferably, between 0.05 and 5% by weight of heat-conducting particles.
- 35 5. A process according to any one of claims 1 to 4, characterised in that, prior to the stage for fractional distillation of the effluents of the steam-cracking reaction, said effluents are brought to a temperature of preferably between 300 and 450 °C.
- 40 6. A process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the effluents from the steam-cracking zone are brought to the liquid state at a temperature of between 300 and 450 °C in less than 0.3 of a second and, preferably, in less than 0.1 of a second.
- 45 7. A process according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the heavier hydrocarbon charge is selected from the group comprising the residues of atmospheric or vacuum distillation, catalytic slurries, pitches from deasphalting or synthetic or used oils.
- 50 8. A process according to any one of claims 1 to 7, characterised in that the fraction of the distillation residue recycled into the reactor is at a temperature which is less than 100 °C and, preferably, less than 50 °C higher than the bubble point of this fraction.
- 55 9. A process according to any one of claims 1 to 8, characterised in that said heavy liquid charge is composed at least partly of at least one fraction of the distillation residue of said fractionating stage.
10. A process according to claim 9, characterised in that the distillation residue of said fractionating stage is cooled by heat exchange at its outlet from the fractionating column.
11. A process according to any one of claims 1 to 10, characterised in that the light hydrocarbon fraction or fractions are selected from the group comprising the light paraffins, such as ethane, propane, the butanes and motor fuels, the naphthas and gas oils.

12. A process according to claim 11 comprising injecting a plurality of light hydrocarbon fractions into the upstream part of the reactor, characterised in that said injection is carried out by stages in decreasing order of severity of said fractions.

5 13. A process according to claim 12, characterised in that there are successively injected into the reactor, from upstream to downstream, light gases comprising ethane then, optionally, propane and butanes, in a quantity such that the temperature of the mixture with the heat-conducting particles remains above 800 °C and, preferably, above 825 °C, then hydrocarbon fractions, such as light motor fuels and/or, optionally, naphthas or gas oils in a quantity such that the temperature of the mixture immediately
10 downstream is above 750 °C and, preferably, above 800 °C and, finally, a fraction of the distillation residue so as to bring the reaction temperature to a temperature of between 650 and 750 °C.

14. A process according to any one of claims 1 to 13, characterised in that at least one part of the ethane and/or propane and/or butane produced by steam cracking are recycled to the reactor.

15 15. A process according to any one of claims 1 to 14, characterised in that the operating pressure of the reaction zone is between 0.3 and 5 kg/cm².

16. An apparatus for the steam cracking, by conversion by direct contact, in the fluidised phase, of heat-conducting particles and at high temperature, of petroleum hydrocarbon charges comprising, on the one hand, at least one light fraction which has low contamination by metals and the boiling temperature of which is lower than about 400 °C and, on the other hand, a charge of heavier hydrocarbons composed substantially of compounds having a boiling temperature which is higher than 400 °C, said apparatus comprising a continuous reactor (1) for bringing petroleum fractions into contact at high temperature with heat-conducting particles, which are catalytic or non-catalytic, the continuous reactor (1) being of tubular type with substantially ascending or descending flow, means (16), in particular ballistic, adapted to effect the separation of at least 90% of said particles and cracked hydrocarbons, means (20,21) for stripping the separated particles, means (22) for regenerating under combustion conditions the coke deposited on said particles by air or steam, and means (2) for recycling the regenerated particles to the feed of said reactor (1), and also means (12) for the fractional distillation of the gaseous effluents, said apparatus being characterised in that it comprises, on the one hand, between said separating means (16) and said fractionating means (12), means (18, 19) for injecting a fraction of said heavier hydrocarbon charge into the effluents and, on the other hand, means (14) for recycling and means (13) for injecting at least one part of the distillation residue in the liquid phase, but
35 at a temperature close to its bubble point, into the downstream section of the reactor (1).

17. An apparatus according to claim 16, characterised in that said injection means (18,19; 14,13) for said heaviest hydrocarbon charge between the ballistic separation means (16) and the fractionating means (12), on the one hand, and in the downstream section of the reactor (1), on the other hand, are supplied from the residue originating from the means (12) for the fractional distillation of the effluents from the reaction zone.

18. An apparatus according to either of claims 16 and 17, characterised in that it comprises means (7,9,11) for injecting successively into the reactor, from upstream to downstream, light gases comprising ethane then, optionally, propane and/or butanes, in a quantity such that the temperature of the mixture with the heat-conducting particles is above 800 °C and, preferably, above 825 °C, then hydrocarbon fractions, such as light motor fuels and/or, optionally, naphthas and gas oils in a quantity such that the temperature of the resultant mixture, immediately downstream of the injection point, is above 750 °C and, preferably, above 800 °C, finally, into the downstream part of the reactor, in the form of fine liquid droplets of a mean diameter of preferably less than 100 microns, the heavier hydrocarbon charges.

19. An apparatus according to any one of claims 16 to 18, characterised in that it comprises means (53) for injecting grains of fresh heat-conducting particles into the steam-cracking effluents.

55 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Umwandlung mindestens einer durch Metalle wenig verunreinigten leichten Kohlenwasserstofffraktion mit einer Siedetemperatur unter etwa 400°C einerseits und einer im wesentlichen aus

- Verbindungen mit einer Siedetemperatur über etwa 400°C bestehenden schwereren Kohlenwasserstoffcharge andererseits durch Dampfkracken bei hoher Temperatur und in Gegenwart einer verdünnten Wirbelschicht im wesentlichen wärmeleitenden Teilchen, wobei ein Schritt vorgesehen ist, um die Fraktion und dann die Charge stufenweise und unter Bedingungen abnehmender Härte mit den katalytischen oder nicht katalytischen wärmeleitenden Teilchen in einem kontinuierlichen Reaktor vom rohrförmigen Typ mit steigender oder fallender Strömung in Berührung zu bringen, und ein Trenn- und Strippschritt, welcher es ermöglicht, einerseits wenigstens 90 % der Teilchen, die anschließend vorzugsweise durch Reaktion des auf ihnen abgelagerten Koks vor ihrer Rückführung mit höherer Temperatur zur Speisung des kontinuierlichen Reaktors regeneriert werden, und andererseits die abgehenden Kohlenwasserstoffe, die während eines Schrittes zum Fraktionieren durch Destillation gewonnen werden, zu trennen, dadurch **gekennzeichnet**, daß mindestens ein Teil der schwereren Kohlenwasserstoffcharge zwischen dem Schritt zur Trennung der Teilchen und der abgehenden Kohlenwasserstoffe und dem Fraktionierschritt eingespritzt wird und daß wenigstens ein Teil des Rückstandes des Schrittes zum Fraktionieren durch Destillation in den stromabwärts gelegenen Teil des Reaktors rückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die schwerere Kohlenwasserstoffcharge in flüssigem Zustand durch Zerstäubung in Tropfen mit einem Durchmesser kleiner als 200 Mikron, vorzugsweise kleiner als 100 Mikron, eingespritzt wird.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß die abgehenden Produkte der Dampfkrackreaktion durch Einspritzen der schwereren Charge auf eine Temperatur unter dem Taupunkt gebracht werden.
 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß die in die Fraktionierzone eintretenden Kohlenwasserstoffe zwischen 0,01 und 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 Gewichtsprozent, wärmeleitende Teilchen enthalten.
 5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß die abgehenden Produkte der Dampfkrackreaktion vor dem Schritt zu ihrer Fraktionierung durch Destillation auf eine Temperatur vorzugsweise zwischen 300 und 450°C gebracht werden.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß die von der Dampfkrackzone abgehenden Produkte in flüssigen Zustand auf eine Temperatur zwischen 300 und 450°C in weniger als 0,3 Sekunde, vorzugsweise in weniger als 0,1 Sekunde, gebracht werden.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch **gekennzeichnet**, daß die schwerere Kohlenwasserstoffcharge aus der Gruppe ausgewählt wird, welche aus den Rückständen der Destillation bei Atmosphärendruck bzw. bei Unterdruck, den katalytischen Schlämmen, den Entasphaltierungspechen, den synthetischen Ölen und den Altölen besteht.
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch **gekennzeichnet**, daß der in den Reaktor rückgeführte Teil des Destillationsrückstandes sich auf einer Temperatur befindet, welche um weniger als 100°C, vorzugsweise um weniger als 50°C, über der Blasenpunktemperatur des Teils liegt.
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch **gekennzeichnet**, daß die flüssige schwere Charge wenigstens teilweise aus wenigstens einem Teil des Destillationsrückstandes des Fraktionierschrittes besteht.
 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Destillationsrückstand des Fraktionierschrittes durch Wärmeaustausch beim Verlassen der Fraktionierkolonne abgekühlt wird.
 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch **gekennzeichnet**, daß die leichte Kohlenwasserstofffraktion bzw. die leichten Kohlenwasserstofffraktionen aus der Gruppe ausgewählt wird bzw. werden, welche aus den leichten Paraffinen, wie Äthan, Propan, den Butanen, und den Benzinen, den Naphthen und den Gasölen besteht.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei mehrere leichte Kohlenwasserstofffraktionen in den stromaufwärts gelegenen Teil des Reaktors eingespritzt werden, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Einspritzen stufenweise im Sinne abnehmender Härte der Fraktionen erfolgt.
- 5 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch **gekennzeichnet**, daß in den Reaktor von stromaufwärts nach stromabwärts nacheinander leichte Gase, welche Äthan umfassen, und dann gegebenenfalls Propan und Butane, in einer solchen Menge, daß die Temperatur der Mischung mit den wärmeführenden Teilchen über 800°C, vorzugsweise über 825°C, bleibt, dann Kohlenwasserstofffraktionen, wie leichte Benzine und/oder gegebenenfalls Naphthas oder Gasöle, in einer solchen Menge, daß die Temperatur
10 der Mischung unmittelbar stromabwärts über 750°C, vorzugsweise über 800°C, liegt, und schließlich ein Teil des Destillationsrückstandes eingespritzt werden, um durch letzteres die Reaktionstemperatur auf eine Temperatur zwischen 650 und 750°C zu bringen.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch **gekennzeichnet**, daß wenigstens ein Teil des durch Dampfkracken erzeugten Äthans und/oder Propans und/oder Butans zum Reaktor rückgeführt wird.
15
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Arbeitsdruck der Reaktionszone zwischen 0,3 und 5 kg/cm² liegt.
20
16. Einrichtung zur Umwandlung von Erdölkohlenwasserstoffchargen, welche einerseits mindestens eine durch Metalle wenig verunreinigte leichte Fraktion mit einer Siedetemperatur unter etwa 400°C und andererseits eine im wesentlichen aus Verbindungen mit einer Siedetemperatur über 400°C bestehende Charge schwererer Kohlenwasserstoffe umfassen, durch Dampfkracken infolge direkter Berührung mit
25 einer Wirbelschicht wärmeführender Teilchen bei hoher Temperatur, wobei ein kontinuierlicher Reaktor (1) vom rohrförmigen Typ mit im wesentlichen steigender oder fallender Strömung vorgesehen ist, um Erdölfractionen mit katalytischen oder nicht katalytischen wärmeführenden Teilchen bei hoher Temperatur in Berührung zu bringen, ferner Mittel (16), insbesondere solche ballistischer Art, welche zur Abtrennung von Wenigstens 90 % der Teilchen aus den gekrackten Kohlenwasserstoffen in der Lage
30 sind, Mittel (20, 21) zum Strippen der abgetrennten Teilchen, Mittel (22) zum Regenerieren unter Bedingungen, bei denen der auf den Teilchen abgelagerte Koks mit Luft oder Wasserdampf verbrennt, Mittel (2) zum Rückführen der regenerierten Teilchen zur Speisung des Reaktors (1) und Mittel (12) zum Fraktionieren der abgehenden gasförmigen Produkte durch Destillation, dadurch **gekennzeichnet**, daß einerseits zwischen den Abtrennmitteln (16) und den Fraktioniermitteln (12) Mittel (18, 19) zum
35 Einspritzen eines Teils der schwereren Kohlenwasserstoffcharge in die abgehenden Produkte und andererseits Mittel (14, 13) zum Rückführen und Einspritzen wenigstens eines Teils des Destillationsrückstandes in flüssiger Phase, jedoch mit einer Temperatur in der Nähe seines Blasenpunktes, in den stromabwärts gelegenen Abschnitt des Reaktors (1) vorgesehen sind.
- 40 17. Einrichtung nach Anspruch 16, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Mittel (18, 19; 14, 13) zum Einspritzen der schwersten Kohlenwasserstoffcharge zwischen den ballistischen Abtrennmitteln (16) und den Fraktioniermitteln (12) einerseits und in den stromabwärts gelegenen Abschnitt des Reaktors (1) andererseits auf der Grundlage des von den Mitteln (12) zum Fraktionieren der von der Reaktionszone abgehenden Produkte durch Destillation stammenden Rückstandes gespeist werden.
45
18. Einrichtung nach Anspruch 16 oder 17, **gekennzeichnet** durch Mittel (7, 9, 11, 13), um in den Reaktor von stromaufwärts nach stromabwärts nacheinander leichte Gase, welche Äthan umfassen, und dann gegebenenfalls Propan und/oder Butane, in solcher Menge, daß die Temperatur der Mischung mit den wärmeführenden Teilchen über 800°C, vorzugsweise über 825°C, liegt, dann Kohlenwasserstofffraktionen,
50 wie leichte Benzine und/oder gegebenenfalls Naphthas und Gasöle, in solcher Menge, daß die Temperatur der resultierenden Mischung unmittelbar stromabwärts von der Einspritzstelle über 750°C, vorzugsweise über 800°C, liegt, und schließlich die schwerere Kohlenwasserstoffcharge oder die schwereren Kohlenwasserstoffchargen in Form kleiner flüssiger Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser vorzugsweise kleiner als 100 Mikron in den stromabwärts gelegenen Teil des Reaktors einzuspritzen.
55
19. Einrichtung nach Anspruch 16, 17 oder 18, **gekennzeichnet** durch Mittel (53) zum Einspritzen von frischen körnigen wärmeführenden Teilchen in die vom Dampfkracken abgehenden Produkte.

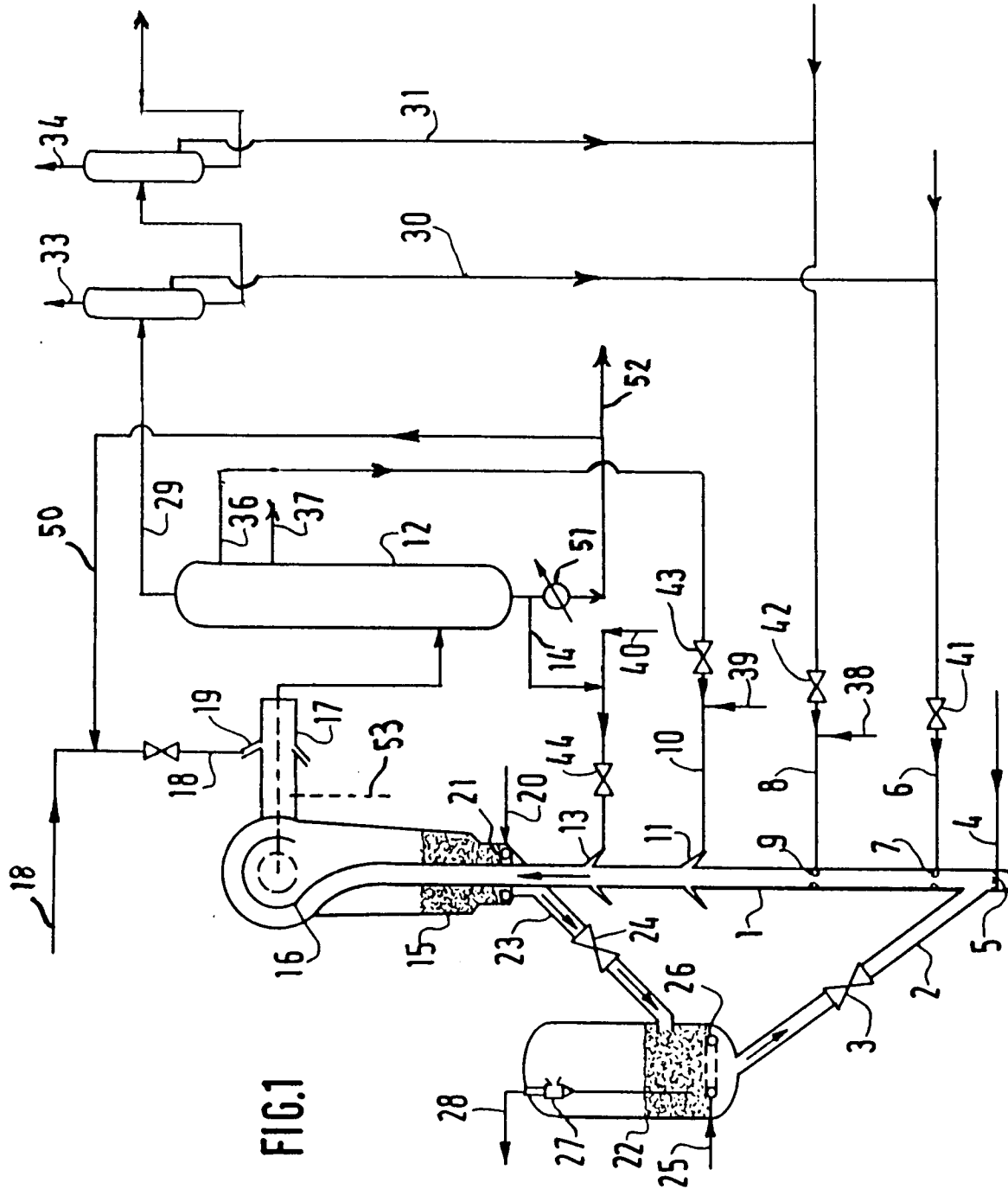
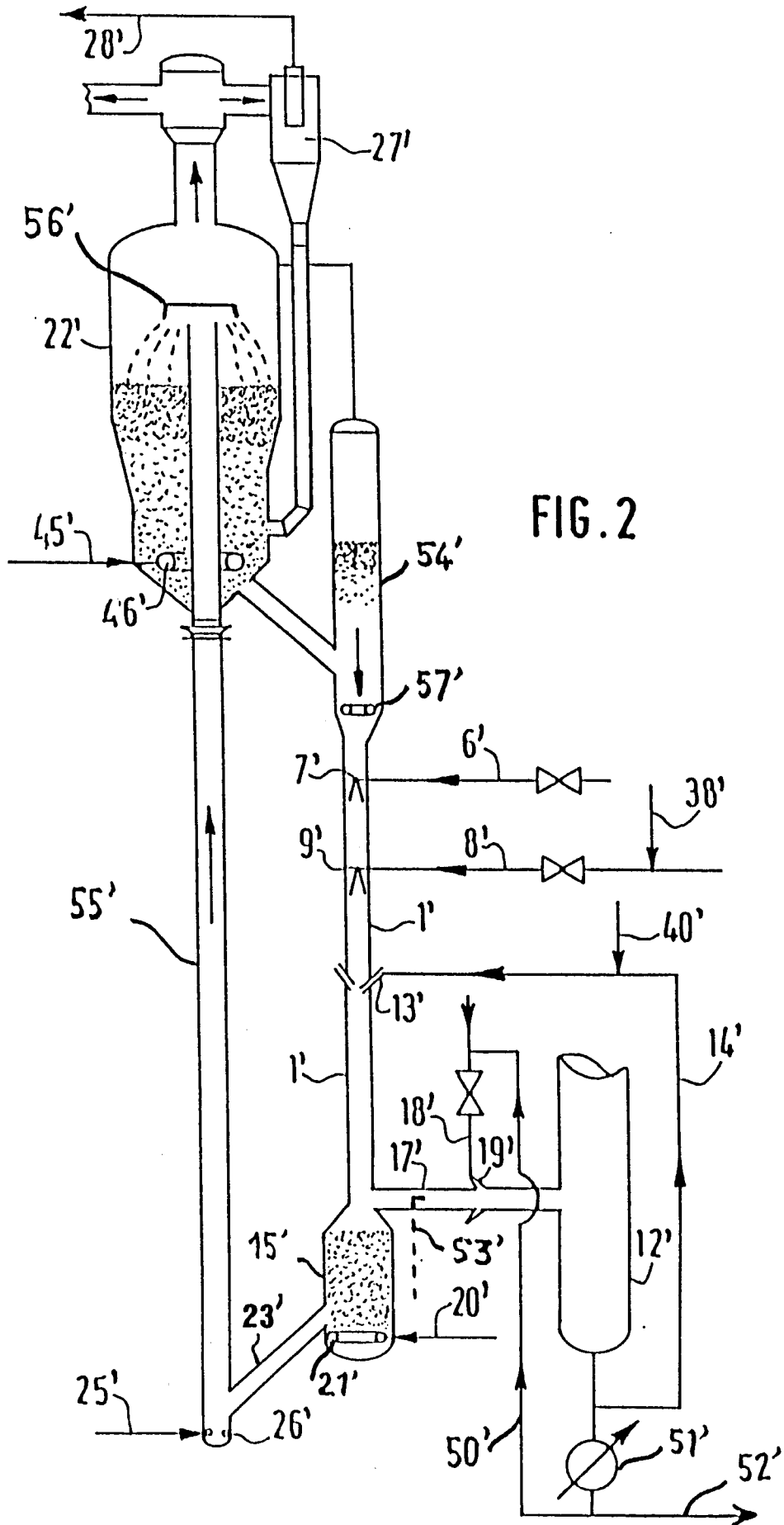


FIG.1



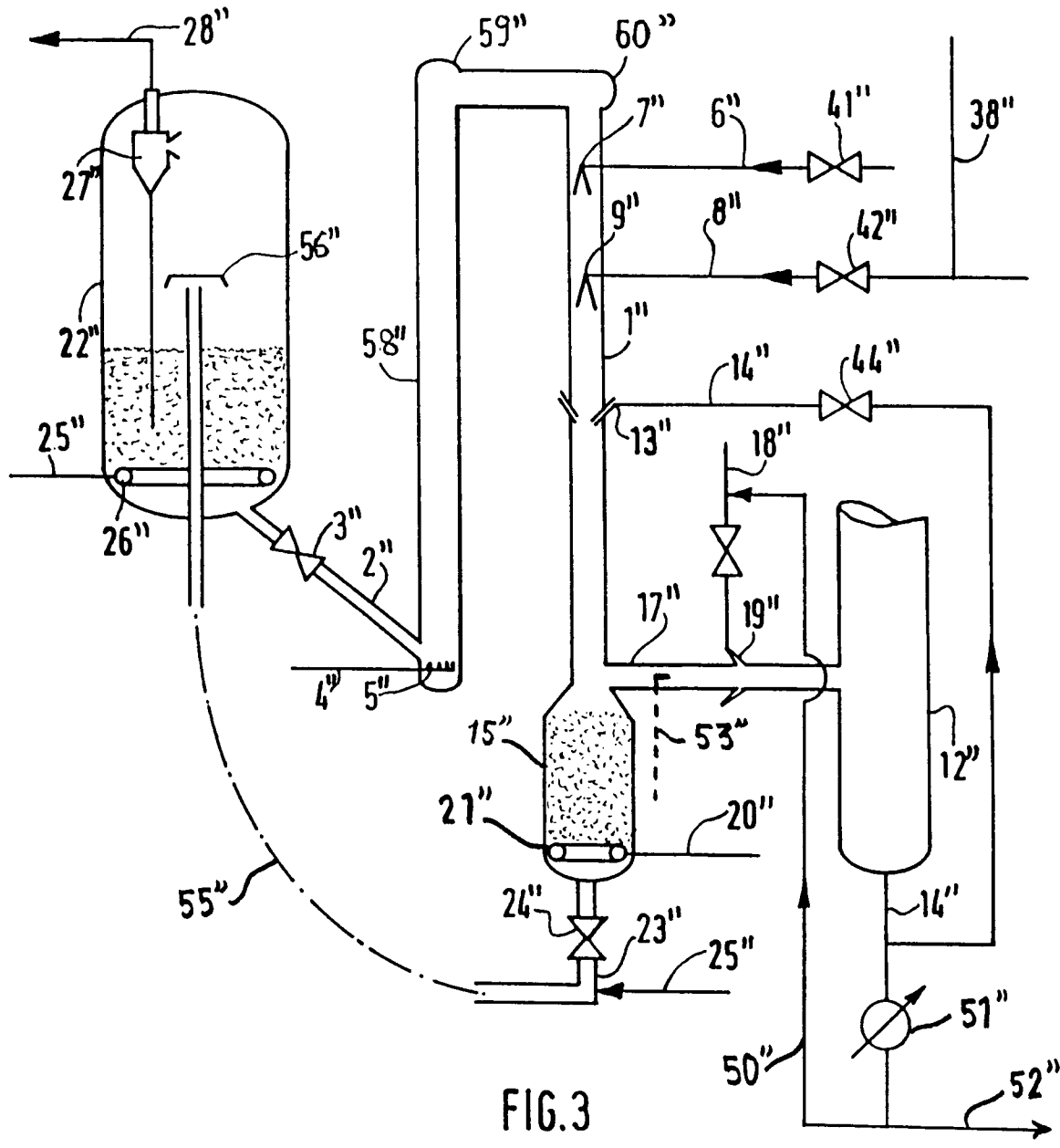


FIG. 3