



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **92402951.5**

(51) Int. Cl.⁵ : **C10G 9/24**

(22) Date de dépôt : **30.10.92**

(30) Priorité : **08.11.91 FR 9113976**

(43) Date de publication de la demande :
19.05.93 Bulletin 93/20

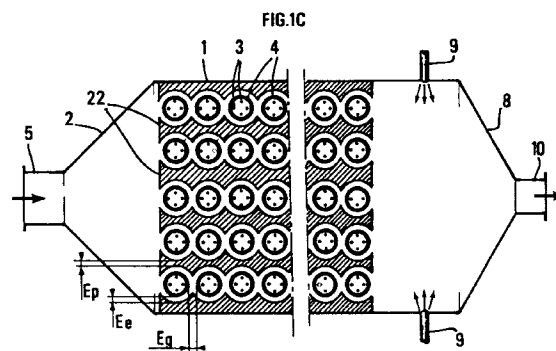
(84) Etats contractants désignés :
BE DE GB IT NL

(71) Demandeur : **INSTITUT FRANCAIS DU
PETROLE**
4, avenue de Bois Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeur : **Alagy, Jacques**
24, Chemin Beckensteiner
F-69260 Charbonnières (FR)
Inventeur : **Broutin, Paul**
6, rue des Bouvreils
F-69630 Chaponost (FR)
Inventeur : **Busson, Christian**
47, Avenue Bergeron
F-69260 Charbonnière (FR)
Inventeur : **Weill, Jérôme**
18, Route des Tourelles
F-69005 Lyon (FR)

(54) **Procédé de pyrolyse thermique d'hydrocarbures utilisant un four électrique.**

(57) Procédé de pyrolyse thermique d'hydrocarbures dans un réacteur (1) de forme allongée, comportant à une première extrémité des moyens d'alimentation (5) en mélange gazeux, renfermant au moins un hydrocarbure, à l'extrémité opposée des moyens d'évacuation (10) des effluents produits et entre ces deux extrémités des moyens d'alimentation (9) en fluide de refroidissement des effluents, le réacteur comprenant dans une première partie (côté première extrémité) une pluralité de moyens de chauffage électrique (3) entourés de gaines (4) disposés en nappes sensiblement parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe du réacteur de façon à définir, entre les gaines et/ou les gaines et les parois (22), des espaces ou passages pour la circulation des mélanges gazeux et/ou des effluents. Ces moyens de chauffage sont adaptés à chauffer les passages par sections transversales successives, indépendantes et sensiblement perpendiculaires à l'axe du réacteur. Le réacteur comprend des moyens d'introduction, d'un gaz G dit gaz de gaine, contenant de préférence de la vapeur d'eau et/ou de l'hydrogène, à l'intérieur des gaines (4). Les gaines ont une perméabilité suffisante pour permettre, au moins en certains points, la diffusion d'au moins une partie de ce gaz G depuis l'intérieur des gaines vers l'extérieur des gaines, ce gaz G se diluant alors dans le mélange gazeux.



L'invention concerne un procédé de pyrolyse thermique d'hydrocarbures utilisant un four électrique. Ce procédé est notamment destiné à produire des oléfines légères, et plus particulièrement de l'éthylène et du propylène.

De nombreux brevets décrivent des procédés et des réacteurs pour la mise en oeuvre de ces procédés. On peut en particulier citer le brevet US-A-4780196 au nom de la demanderesse qui décrit un procédé de pyrolyse thermique en présence de vapeur d'eau, dit procédé de vapocraquage, mis en oeuvre dans un réacteur multicanaux en matière céramique. Ce procédé fournit de bons rendements en éthylène et en propylène. Cependant la conception du réacteur est délicate, les céramiques employées pour sa réalisation sont des céramiques relativement chères et il est difficile de maintenir une température constante tout au long de la zone réactionnelle, ce qui pénalise le procédé.

L'art antérieur est notamment illustré par les brevets EP-A-323 287, EP-A-457 643, FR-A-1 305 287 et US-A-1 407 339.

L'un des problèmes les plus importants que l'on rencontre dans la mise en oeuvre de la pyrolyse thermique et en particulier du vapocraquage d'hydrocarbures est lié à la formation du coke. Cette formation est due en grande partie à des réactions secondaires telles que la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés, ainsi qu'à la polymérisation des oléfines formées. Cette dernière réaction provient de la tendance que présentent les oléfines à se polymériser lorsque la température est de l'ordre de 500 °C à 600 °C ; aussi est-on amené, pour diminuer l'importance de cette réaction secondaire, à procéder à un refroidissement rapide (souvent nommé trempe) des effluents de la réaction, de façon à les amener rapidement de la température à laquelle s'effectue la pyrolyse à une température inférieure à environ 500 °C, généralement grâce à un échangeur indirect de chaleur.

Les études thermodynamiques et cinétiques des réactions de pyrolyse d'hydrocarbures conduisent donc, afin d'augmenter la sélectivité de la réaction vers la production d'oléfines, à intervenir sur les paramètres suivants :

- augmentation rapide de la température de la charge jusqu'à la température optimale de pyrolyse pour une charge donnée, et maintien de cette température la plus constante possible dans la zone réactionnelle,
- diminution du temps de séjour de la charge dans la partie réactionnelle,
- diminution de la pression partielle de la charge hydrocarbonée,
- trempe rapide et efficace des effluents de réaction.

Il est donc particulièrement important de minimiser le temps de contact entre les produits de la réaction

et les parois chaudes du réacteur.

Sur le plan de la technologie, ces impératifs ont rapidement conduit à un schéma général de procédé consistant en :

- a) un préchauffage de la charge éventuellement diluée par de la vapeur d'eau,
- b) un chauffage à haute température de cette charge ou du mélange charge-vapeur d'eau, dans des fours tubulaires afin de limiter le temps de séjour des hydrocarbures au cours de cette phase de pyrolyse,
- c) une trempe rapide des effluents de réaction.

L'évolution des fours de pyrolyse thermique et notamment de vapocraquage a essentiellement été axée vers l'obtention de temps de séjour plus réduits et de diminution de la perte de charge, ce qui a conduit les constructeurs à réduire la longueur des réacteurs tubulaires, donc à augmenter la densité de flux thermique.

L'accroissement de ce dernier facteur peut être essentiellement obtenu en augmentant la température de peau des réacteurs tubulaires et/ou en diminuant le diamètre des tubes (ce qui permet d'augmenter le rapport s/v, s étant la surface d'échange et v le volume réactionnel).

Les progrès réalisés en métallurgie sur des alliages spéciaux résistant à des températures de plus en plus élevées (INCOLOY 800H, HK 40, HP 40 par exemple) ont permis aux constructeurs de fours de pyrolyse notamment pour vapocraquage d'augmenter les températures de fonctionnement de ces fours tubulaires, les limites actuelles de la métallurgie étant situées vers environ 1300 °C.

Par ailleurs, la technique a également évolué vers l'utilisation de tubes de diamètre plus réduit, placés en parallèle afin de maintenir une capacité satisfaisante, et de rester dans un domaine de perte de charge convenable.

On a également proposé plusieurs modèles de four de pyrolyse, tendant tous à augmenter la densité de flux thermique vers le début du tube de pyrolyse et à la réduire par la suite, soit en utilisant des réacteurs tubulaires de diamètre croissant, soit en rassemblant au moins deux tubes de pyrolyse en un seul après une certaine longueur de zone réactionnelle (voir par exemple l'article de F. WALL et al publié dans Chemical Engineering Progress, décembre 1983, pages 50 à 55) ; on a également décrit des fours tubulaires non cylindriques, tendant à augmenter le rapport s/v ; c'est ainsi que le brevet US-A-3572999 décrit l'utilisation de tubes de section ovale et que le brevet US-A-3964873 décrit celle de tubes dont la section est en forme d'haltère.

La technologie des réacteurs de pyrolyse thermique et notamment de vapocraquage a ainsi évolué, depuis l'utilisation de tubes horizontaux de 100 mètres (m) de long environ et de diamètres intérieurs de l'ordre de 90 à 140 millimètres (mm), jusqu'à la tech-

nique classique de tubes suspendus verticalement de 40 m de longueur environ et de diamètre de l'ordre de 60 mm fonctionnant avec des temps de résidence de l'ordre de 0,3 à 0,4 seconde (s), et enfin la technique dite milliseconde proposée par PULLMAN-KELLOG (brevet US-A-3671198) qui utilise des tubes de 10 m environ de longueur, verticaux et rectilignes, de diamètre intérieur de 25 à 35 mm, ces tubes étant portés à des températures de l'ordre de 1100 °C (température le plus souvent très voisine de celle de la limite d'utilisation du métal). Le temps de résidence des charges est, dans ce type de four, de l'ordre de 0,07 s ; la perte de charge observée est de l'ordre de 0,9 à 1,8 bar (1 bar est égal à 0,1 mégapascal), et le calcul du rapport de la surface d'échange s au volume réactionnel v conduit à des valeurs de l'ordre de 120 m⁻¹.

Un des objets de l'invention est de remédier aux inconvénients décrits ci-avant. Les objectifs que l'on se propose d'atteindre et qui répondent aux problèmes soulevés par l'art antérieur sont essentiellement les suivants :

- limiter au maximum la formation de coke, en particulier sur les surfaces chaudes telles que par exemple les parois des gaines entourant les résistances,
- utiliser comme gaz dans l'espace des résistances un gaz ou un mélange de gaz comprenant de préférence un gaz déjà présent dans le mélange de gaz circulant dans l'espace process, ce qui permet d'employer des gaines dont l'étanchéité n'a pas besoin d'être très grande,
- améliorer les échanges thermiques entre le mélange gazeux, contenant au moins un hydrocarbure comprenant au moins deux atomes de carbone ou un mélange d'hydrocarbures contenant au moins deux hydrocarbures dont l'un au moins est un hydrocarbure ayant au moins deux atomes de carbone, et les surfaces chaudes en contact avec ce mélange,
- augmenter la fiabilité du dispositif,
- augmenter les rendements en éthylène et propylène par rapport aux procédés existants.

La présente invention propose un procédé et un dispositif pour sa mise en oeuvre apportant des améliorations notables par rapport aux réalisations selon l'art antérieur telles que par exemple une mise en oeuvre plus facile, plus souple et mieux contrôlée et un coût moins élevé, aussi bien au niveau des investissements qu'au niveau des utilités. La souplesse d'utilisation est liée à l'emploi de l'électricité qui permet de réguler à souhait le flux thermique et donc le profil de température du gaz process.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de pyrolyse thermique d'hydrocarbures dans une zone de réaction, de forme allongée selon une direction (un axe), comprenant une zone de chauffage et une zone de refroidissement, faisant suite à ladite zone de chauffage, dans lequel on fait cir-

culer, dans la zone de chauffage, un mélange gazeux renfermant au moins un hydrocarbure à au moins deux atomes de carbone, selon une direction d'écoulement sensiblement parallèle à la direction (à l'axe) de la zone de réaction, ladite zone de chauffage comportant une pluralité de moyens de chauffage électrique disposés en nappes, sensiblement parallèles entre elles, formant en projection transversale un faisceau à pas triangulaire, carré ou rectangulaire, lesdits moyens de chauffage étant regroupés par sections successives transversales sensiblement perpendiculaires à la direction (à l'axe) de la zone de réaction, indépendantes entre elles et alimentées en énergie électrique de façon à déterminer au moins deux parties dans la zone de chauffage, la première partie permettant de porter la charge jusqu'à une température au plus égale à environ 1300°C et la deuxième partie, subséquente de la première partie, permettant de maintenir la charge à une température sensiblement égale à la température maximum à laquelle elle a été portée dans ladite première partie, et dans lequel on refroidit les effluents de la zone de chauffage, puis on recueille les produits formés à l'extrémité de la zone réactionnelle, ledit procédé étant caractérisé en ce que les moyens de chauffage électrique sont isolés du contact direct avec le mélange gazeux renfermant au moins un hydrocarbure par des gaines dans lesquelles on introduit un gaz G dit gaz de gaine ou gaz d'étanchéité, lesdites gaines ayant une perméabilité appropriée et le gaz étant introduit à l'intérieur desdites gaines à une pression telle qu'il y a diffusion, au moins en certains points, d'au moins une partie de ce gaz G depuis l'intérieur desdites gaines vers l'extérieur desdites gaines, ce gaz G pouvant se diluer alors dans ledit mélange gazeux.

Dans la réalisation de ce procédé, on définit au sein du réacteur deux espaces :

- d'une part, l'espace de réaction ou espace process, à l'extérieur des gaines protégeant les résistances, dans lequel circule le mélange gazeux contenant au moins un hydrocarbure à au moins deux atomes de carbone,
- d'autre part, l'espace des résistances formé par le volume compris entre les résistances proprement dites et les gaines d'isolement, dans lequel on introduit le gaz G.

Le mélange gazeux circulant dans l'espace de réaction peut également contenir jusqu'à 20 % en volume de méthane. Ce mélange contiendra de préférence moins de 10 % en volume de méthane.

Le procédé de pyrolyse thermique de la présente invention s'applique en particulier à la pyrolyse thermique de l'éthane ou d'un mélange d'hydrocarbures contenant de l'éthane, en présence d'hydrogène.

Dans le procédé de pyrolyse thermique de la présente invention le mélange gazeux, circulant dans l'espace de réaction, peut en outre contenir de la vapeur d'eau. Dans ce dernier cas le procédé de pyro-

lyse thermique est habituellement décrit sous le terme de vapocraquage. La suite de la description du procédé de la présente invention est faite en liaison avec ce cas.

La zone de chauffage est chauffée par apport d'énergie électrique à travers des moyens de chauffage tels que des résistances électriques, la chaleur dégagée par effet Joule dans ces résistances est transmise principalement par radiation aux gaines disposées autour des résistances de façon non jointive. Ces gaines sont habituellement en matériau céramique ou en tout matériau réfractaire supportant les températures requises et les atmosphères réductrices et/ou oxydantes du milieu, comme par exemple certains nouveaux alliages métalliques de la firme KANTHAL SA comme le KANTHAL AF, ou le KANTHAL APM. Le mélange gazeux, contenant au moins un hydrocarbure, qui circule dans la zone de chauffage de manière sensiblement perpendiculaire à l'axe des gaines, est chauffé essentiellement par convection et par radiation.

Le vapocraquage d'hydrocarbures, à au moins deux atomes de carbone, est une réaction fortement endothermique et nécessite l'obtention, à un niveau élevé de température, de l'ordre de 800 à 1300°C, d'une densité de flux thermique très importante. Il est nécessaire que l'apport maximum de chaleur soit effectué dans la zone où s'effectuent les réactions endothermiques de craquage et de déshydrogénation ; par ailleurs, compte tenu de la réactivité des produits formés, comme l'éthylène et/ou le propylène, il est nécessaire d'avoir un temps de contact contrôlé, relativement court, suivi d'une trempe rapide, de façon à obtenir un profil de température de type 'carré' et à éviter une trop grande formation de coke.

Les échanges thermiques sont l'un des éléments clé pour ce type de réaction très endothermique où il est nécessaire de transférer des quantités d'énergie très importantes depuis les résistances vers le mélange gazeux contenant au moins un hydrocarbure à au moins deux atomes de carbone dénommé ci-après gaz process. Au cours de l'étude préliminaire effectuée par la demanderesse sur les échanges thermiques dans un four à pyrolyse construit selon le modèle utilisé dans la présente invention, on s'est aperçu que l'échange de chaleur depuis la résistance vers la gaine est un échange essentiellement radiatif, mais par contre il n'y a que peu d'échange radiatif entre la gaine et le gaz process. En effet, celui-ci est habituellement essentiellement constitué d'un mélange hydrocarbures-eau, mélange qui absorbe peu le rayonnement émis par les gaines. Le transfert thermique, entre le gaz process et les gaines, est donc dans le cas envisagé dans la présente invention principalement un transfert par convection. Dans un tel cas, la qualité des échanges thermiques sera directement liée à la surface d'échange disponible et au rapport surface/volume.

Ainsi, si la surface d'échange est relativement faible, il sera nécessaire, pour obtenir une température de gaz process donnée correspondant à un taux de conversion préalablement choisi, d'augmenter la température des gaines dans des proportions d'autant plus importantes que cette surface est faible, ce qui implique un risque accru de formation de coke et également la nécessité d'augmenter la température des résistances, ce qui entraîne un vieillissement plus rapide de ces résistances ou même, si le taux de conversion préalablement choisi est très élevé, la quantité d'énergie à transférer devient très grande et le risque de détérioration des résistances augmente très fortement.

Les parois participent de manière importante à l'échange thermique, puisqu'elles sont capables d'absorber le rayonnement émis par les gaines et par conséquent les températures des gaines et des parois ont tendance à s'équilibrer. Il est alors possible d'augmenter notablement la surface d'échange et pratiquement de la doubler en modifiant la conception du dispositif de la manière suivante :

alors que, dans la conception initiale, les gaines protégeant les résistances et permettant le transfert de chaleur au gaz process étaient de préférence disposées en quinconce, selon une forme préférée de mise en oeuvre de la présente invention elles seront alignées, ce qui permet de constituer n rangées ou nappes de m résistances dans le sens de la longueur (pour un nombre total de résistances égal à $n \times m$), on formera ainsi au moins une zone longitudinale et le plus souvent au moins deux zones longitudinales comprenant chacune au moins une et souvent plusieurs nappes d'éléments chauffants, chaque zone étant séparée de la suivante par une paroi en matériau réfractaire. Par radiation, la température de ces parois augmente et a tendance à atteindre la même valeur que celle des gaines entourant les résistances. Ces parois participeront donc également au chauffage par convection du gaz process. Ainsi, dans cette forme de réalisation, la surface d'échange étant notablement augmentée on pourra obtenir la même température de gaz process avec une température des gaines et des parois relativement plus faible, ce qui permet en conséquence une diminution de la formation de coke. Dans la présente description, le terme élément chauffant désigne l'ensemble constitué d'une gaine de protection et d'au moins une résistance à l'intérieur de ladite gaine.

Dans une forme particulière de réalisation de l'invention, chaque zone comprendra une seule nappe d'éléments chauffants.

Selon ces deux formes de réalisation, les échanges convectifs entre le gaz process et les parois sont largement augmentés et ils peuvent être encore améliorés en imposant au gaz process des vitesses importantes et en créant des zones de turbulence. L'augmentation de la vitesse du gaz process peut par

exemple être obtenue en utilisant des parois dont la forme favorise cette augmentation de vitesse et l'apparition de zones de turbulence. Des parois de forme particulière sont représentées à titre non limitatif sur la figure 1C.

Les parois sont habituellement en matériau réfractaire. Tout matériau réfractaire peut être utilisé pour réaliser les parois et on peut citer à titre d'exemples non limitatifs la zircone, le carbure de silicium, la mullite et divers bétons réfractaires.

Etant donné qu'il n'est nullement nécessaire d'avoir une étanchéité au niveau des parois, puisque la composition du gaz est pratiquement identique de chaque côté des parois, cette réalisation n'induit qu'une augmentation minime du coût du four. En effet, d'une part il n'est pas nécessaire d'avoir des parois spécialement épaisses, ni une réalisation particulièrement complexe, d'autre part les dimensions globales du four augmentent peu car l'essentiel de la largeur de ce four est due à la largeur des gaines. A titre d'exemple, les gaines peuvent avoir une largeur de l'ordre de 150 mm, pour une épaisseur de paroi ayant une valeur de l'ordre de 50 mm, ce qui ne provoque qu'une augmentation de largeur globale du four de l'ordre de 30 %.

Un avantage supplémentaire de cette réalisation comportant des parois est de permettre une réalisation plus simple du four, les parois verticales permettant, outre l'amélioration du transfert thermique par convection, de supporter la voûte du four.

Par ailleurs il est préférable que chaque paroi comporte au moins un moyen permettant d'équilibrer les pressions dans les zones longitudinales situées de part et d'autre de la paroi. A titre d'exemple de moyen simple mais efficace permettant d'équilibrer les pressions, on peut citer la création de zones comportant une ou plusieurs perforations ou de zones poreuses.

Selon l'une des caractéristiques de l'invention, les résistances électriques qui fournissent de la chaleur à la zone de chauffage sont alimentées de façon indépendante en énergie électrique, soit isolément, soit par rangées transverses, soit encore par petits groupes, de façon à définir des sections de chauffage le long de la zone de chauffage et à pouvoir ainsi moduler la quantité d'énergie fournie tout au long de cette zone.

La zone de chauffage est habituellement composée de 2 à 20 sections de chauffage, de préférence de 5 à 12 sections. Dans la première partie de cette zone, le mélange gazeux renfermant au moins un hydrocarbure, préalablement chauffé à environ 600°C, est habituellement porté à une température au plus égale à environ 1300°C, et avantageusement entre 800 et 1100°C (le début de la zone de chauffage est situé à l'endroit où la charge est introduite).

La modulation de ces sections de chauffage est réalisée de façon classique ; les éléments chauffants

correspondant aux sections précitées sont en général alimentés par des ensembles modulateurs à thyristors. Des transformateurs permettent éventuellement d'adapter les tensions à priori, alors que les modulateurs permettent le réglage fin et continu de la puissance injectée.

Afin de permettre la régulation de l'ensemble, chaque section de chauffage peut être munie d'une canne pyrométrique à thermocouple adaptée au niveau de température ; ces cannes sont disposées dans les espaces où circule la charge, les informations sont transmises au régulateur qui commande le modulateur à thyristor.

La longueur de la première partie de la zone de chauffage représente habituellement de 5 à 50 % de la longueur totale de la zone de chauffage, avantageusement de 10 à 20 %.

L'énergie électrique fournie à cette première partie de la zone de chauffage est telle qu'elle génère un fort gradient de température qui permet d'avoir une température moyenne de la charge, sur l'ensemble de la zone de chauffage, relativement élevée, ce qui est favorable à la sélectivité en oléfines légères.

Dans la deuxième partie de la zone de chauffage, on module l'énergie électrique fournie aux différentes sections de chauffage de cette zone de façon à ce que la variation de température tout au long de cette zone soit faible, habituellement inférieure à environ 50°C (+ ou - 25 °C autour de la valeur de la consigne) et avantageusement inférieure à environ 20 °C (+ ou - 10 °C autour de la valeur de la consigne).

Par ailleurs, l'utilisation de différentes sections transversales de chauffage, indépendantes les unes des autres, permet d'apporter, au niveau de la deuxième partie de la zone de chauffage, le maximum d'énergie thermique à l'endroit où s'effectue la plus grande partie des réactions endothermiques, et de maintenir dans le reste de la zone de chauffage une température quasi uniforme.

La longueur de la zone de chauffage est habituellement d'environ 50 à environ 90 % de la longueur totale de la zone réactionnelle.

On obtient, notamment dans les conditions de chauffage ci-dessus, un flux thermique très important à un niveau de température élevé. Ceci implique habituellement un choix particulier pour le matériau constitutif des résistances qui doit, outre le fait d'être résistant à l'atmosphère dans laquelle baignent les résistances dans les conditions de température du fonctionnement, être capable de délivrer une puissance par unité de surface relativement importante. A titre d'exemple de matériau utilisable pour la réalisation des résistances, on peut citer le carbure de silicium, le nitrure de bore, le nitrure de silicium et le bisiliciure de molybdène (MoSi₂). On préfère habituellement employer des résistances en bisiliciure de molybdène qui présentent de nombreux avantages lors de leur utilisation à haute température :

- elles acceptent une charge (puissance émise par unité de surface) importante qui peut aller jusqu'à 20 W/cm²,
- elles peuvent travailler à très haute température,
- elles accusent dans le temps un vieillissement négligeable,
- elles supportent facilement des atmosphères réductrices à des températures élevées.

Dans le procédé de l'invention, la zone de chauffage est suivie d'une zone de refroidissement (ou trempe) de façon à abaisser très rapidement la température des effluents de la zone de chauffage vers environ 300 °C par exemple. Les zones de chauffage et de trempe peuvent être incorporées ou non dans une même enceinte dénommée par la suite réacteur.

Selon un mode de réalisation, on procède à une trempe directe ; les effluents de réaction quittent la zone de chauffage et sont très rapidement refroidis par une mise en contact direct avec un fluide de refroidissement qui est injecté dans les effluents au moyen d'au moins un injecteur, habituellement en matériau céramique, disposé à la périphérie du réacteur. On peut utiliser, comme fluide de refroidissement, des huiles hydrocarbonées ou de l'eau. Les effluents totaux résultant du mélange sont ensuite recueillis et séparés.

Selon un mode de réalisation préféré, les effluents de réaction issus de la zone de chauffage sont refroidis par mise en contact indirect avec un fluide de refroidissement, par exemple en faisant circuler ledit fluide dans des conduits étanches à l'intérieur de la zone de refroidissement.

L'ensemble de ces caractéristiques permet d'obtenir, grâce à ce procédé, un craquage des hydrocarbures en éthylène et en propylène s'effectuant avec un bon taux de conversion et une sélectivité, en ces produits, élevée.

Les charges hydrocarbonées utilisables dans le cadre général de la présente invention comprennent des hydrocarbures aliphatiques saturés, tel que l'éthane, des mélanges d'alcanes, ou des coupes pétrolières telles que les naphthas, les gazoles atmosphériques et les gazoles sous vide, ces derniers pouvant présenter un point final de distillation de l'ordre de 570 °C. Les coupes pétrolières peuvent avoir, le cas échéant, subi un prétraitement tel que, par exemple, un hydrotraitement. Ces charges peuvent également contenir de l'hydrogène en une quantité pouvant aller par exemple jusqu'à 90 % en volume. Ces charges comprennent le plus souvent au moins un hydrocarbure ayant deux atomes de carbone dans sa molécule. On utilise très souvent des charges comprenant en majorité (plus de 50 % en volume) des hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone dans leur molécule.

A titre d'illustration, il est possible d'envisager comme coupe pétrolière, une coupe de GPL issue de

la distillation du brut ou une coupe issue du vapocraquage de naphtha ou de gas oil telles que par exemple les coupes C4.

Parmi ces coupes, il est intéressant de craquer thermiquement, en vue d'obtenir entre autres de l'acétylène, du méthylacétylène, et du propadiène, les coupes suivantes :

- la coupe C4 riche en n-butane et isobutane issue de la distillation atmosphérique du brut,
- la coupe C4 totale issue du vapocraqueur,
- la coupe butadiène 1-3 issue de la distillation extractive du butadiène de la coupe C4 totale du vapocraqueur,
- le raffinat issu de la distillation extractive du butadiène de la coupe C4 totale du vapocraqueur, raffinat qui est riche en n-butènes et en isobutène,
- une coupe riche en isobutène.

Vu le niveau élevé de la température réactionnelle (comprise le plus souvent entre 900 et 1200 °C) qui est requis pour maximiser les rendements en hydrocarbures acétyléniques, le craquage thermique de ces coupes se fait de préférence en utilisant de l'hydrogène comme diluant. De ce fait, le gaz G d'étanchéité que l'on introduit dans les gaines entourant les résistances sera de préférence de l'hydrogène sensiblement pur ; vu l'emploi d'un tel gaz d'étanchéité, les gaines seront réalisées dans un matériau de préférence non poreux, la fuite de gaz G vers le gaz process résultera de l'étanchéité sur chaque gaine qui sera réalisée volontairement de façon imparfaite.

Le rapport pondéral de la vapeur d'eau de dilution à la charge hydrocarbonée varie suivant les charges à traiter. Il peut être d'environ 0,2 : 1 à environ 1,5 : 1, généralement, le rapport utilisé est de l'ordre de 1 : 1 lorsque l'on utilise du gazole sous vide et de l'ordre de 0,5 : 1 pour effectuer le vapocraquage de naphtha. Une partie de la vapeur d'eau de dilution peut être introduite avec le gaz G. Cette fraction introduite avec le gaz G peut alors représenter jusqu'à 100 % de la quantité d'eau nécessaire au vapocraquage. De préférence, cette fraction représente de 0 à 50 % de cette quantité.

Les charges à traiter ont un temps de séjour dans la zone réactionnelle habituellement d'environ 2 millisecondes à environ 1 seconde et de préférence d'environ 30 à environ 400 millisecondes.

Le gaz G que l'on introduit dans les gaines entourant les résistances est habituellement un gaz exempt de tout hydrocarbure susceptible d'une réaction de conversion thermique conduisant à la formation de coke. Ce gaz est également choisi de manière à ce qu'il n'endommage pas les résistances utilisées et ne provoque pas un vieillissement accéléré de ces résistances. Ce gaz peut être de la vapeur d'eau seule, de l'hydrogène seul, un mélange de gaz contenant de la vapeur d'eau et de l'hydrogène. Ce gaz G peut également être un gaz inerte tel que l'azote ou un gaz rare

tel que l'hélium ou l'argon. Ce gaz G peut aussi être un mélange de gaz contenant outre de la vapeur d'eau et/ou de l'hydrogène, un gaz inerte ou un gaz rare tel que par exemple ceux cités ci-avant.

On préfère habituellement employer un gaz G contenant de la vapeur d'eau et/ou de l'hydrogène et le plus souvent un gaz contenant une proportion de vapeur d'eau et/ou d'hydrogène en volume supérieure à environ 50 %. Le plus souvent, il est recommandé d'utiliser un gaz G contenant de la vapeur d'eau.

La perméabilité des gaines doit être suffisante pour permettre, au moins en certains points, la diffusion d'au moins une partie du gaz G introduit dans l'espace des résistances vers l'espace process. On ne sortirait pas du cadre de l'invention dans le cas où la perméabilité des gaines serait telle qu'elle permette la diffusion de l'ensemble des composés gazeux, contenu dans le gaz G introduit dans l'espace des résistances, vers l'espace process. Cette perméabilité peut résulter d'une étanchéité sur chaque gaine réalisée volontairement de façon imparfaite et/ou de l'utilisation d'un matériau constitutif des gaines ayant une porosité ouverte permettant le passage d'au moins une partie du gaz G, c'est-à-dire en d'autres termes un matériau perméable. Le plus souvent, il est recommandé d'utiliser un matériau perméable.

Ainsi, selon une réalisation préférée de l'invention, les gaines, isolant les moyens de chauffage électrique du contact direct avec le mélange gazeux renfermant au moins un hydrocarbure, sont constituées d'un matériau poreux dont la porosité est suffisante pour permettre la diffusion d'au moins une partie du gaz G à travers lesdites gaines. Ces gaines sont ainsi, de préférence, fabriquées en une matière poreuse présentant une porosité ouverte d'au moins environ 1 % et d'au plus environ 40 % en volume par rapport au volume de la paroi, et habituellement d'environ 5 % à environ 30 %.

L'utilisation du gaz G, contenant de la vapeur d'eau et/ou de l'hydrogène, qui diffuse au moins en partie vers l'espace process, procure plusieurs avantages. Il ne complique pas les séparations en aval du four à pyrolyse puisque la vapeur d'eau est un composé présent dans l'espace process et l'hydrogène peut être un composé présent dans l'espace process en tant que produit de la réaction de craquage et éventuellement également en tant que composant de la charge.

Par ailleurs, selon la présente invention, étant donné qu'il n'est plus souhaitable de rechercher des étanchéités aussi parfaites que possible entre l'espace process et l'espace des résistances, on diminue le coût de réalisation du four tout en diminuant également les contraintes thermo-mécaniques au niveau des raccords des gaines, ce qui augmente la fiabilité de l'ensemble du dispositif.

Dans le cas de l'emploi de gaines en matière céramique, il est bien connu de l'homme du métier qu'il

existe de nombreuses variétés de céramique, et notamment de carbure de silicium, qui proviennent de qualité de poudre constitutive et de conditions de frittage très différentes. Sans vouloir entrer dans le détail, on peut cependant noter qu'un des critères de qualité est lié à la plus faible rémanence de porosité après frittage. Il est bien connu que si une partie de cette porosité se trouve être fermée, c'est-à-dire sans effet sur l'étanchéité globale du matériau, une autre partie, non négligeable, surtout pour le carbure de silicium le plus courant, est une porosité ouverte et que notamment il y a, à haute température, diffusion d'au moins une partie du gaz G (ou d'au moins l'un des constituants du mélange de gaz) à travers ce matériau. On comprend donc bien que lorsque l'on utilise comme gaz d'étanchéité un gaz tel que de la vapeur d'eau et/ou de l'hydrogène il n'est pas nécessaire d'employer des gaines en matière céramique, et en particulier en carbure de silicium, aussi étanches que possibles, c'est-à-dire de très grande qualité et donc de très grand prix.

L'utilisation de gaines en céramique, notamment en carbure de silicium, de qualité moyenne, comportant une porosité ouverte d'au moins environ 1 % en volume (par exemple d'environ 20 % en volume), est ainsi non seulement possible mais même souhaitable, ce qui abaisse le coût de réalisation du four. Par ailleurs, l'existence même de cette porosité ouverte crée en surface de la gaine en céramique côté espace process une pression partielle du gaz G introduit dans l'espace des résistances isolant en quelque sorte la surface de la céramique du gaz process ce qui, sans vouloir être lié par une quelconque théorie, explique la réduction notable de la formation de coke puisque celui-ci se forme habituellement pour l'essentiel à la surface des gaines et qu'au contraire les produits formés se trouveront dans une atmosphère locale moins favorable à la formation de coke.

Par porosité ouverte, on désigne dans la description de la présente invention la porosité constituée de microcavités incluses dans les pièces en céramiques massives considérées, l'adjectif ouvert signifiant qu'il y a libre passage d'une part entre la plupart desdites microcavités, et d'autre part entre lesdites microcavités et les surfaces internes et externes des pièces considérées ; la notion de libre passage doit aussi être considérée en fonction de la nature du milieu et des conditions physiques dans lesquelles se trouve la céramique. A titre d'exemple, pour des molécules de petites tailles comme l'hydrogène ou l'hélium, le libre passage sera facile, d'autant plus d'ailleurs si l'on a une différence de pression entre les deux surfaces de la pièce en céramique. Dans ce cas, la pièce est dite perméable, à l'hydrogène par exemple, ou non étanche.

Par porosité fermée, on désigne dans la description de la présente invention la porosité constituée de microcavités ne communiquant pas avec la surface

de la pièce. Dans ce cas là, cette porosité fermée ne provoque qu'une diminution globale de la densité de la pièce.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre dans un dispositif comprenant un réacteur (1) de forme allongée selon un axe, de préférence à section carrée ou rectangulaire, comportant à une première extrémité des moyens d'alimentation (5) en mélange gazeux, renfermant au moins un hydrocarbure, à l'extrémité opposée des moyens d'évacuation (10) des effluents produits et entre ces deux extrémités des moyens d'alimentation en fluide de refroidissement, ledit réacteur comprenant dans une première partie (côté première extrémité) une pluralité de moyens de chauffage électrique (3) entourés de gaines (4), lesdits moyens sensiblement parallèles entre eux étant disposés en nappes sensiblement parallèles, perpendiculaires à l'axe du réacteur de façon à définir entre les gaines et/ou les nappes formées par ces gaines des espaces ou passages pour la circulation des mélanges gazeux et/ou des effluents, lesdits moyens de chauffage et lesdites gaines étant adaptés à chauffer lesdits passages par section transversales successives, indépendantes et sensiblement perpendiculaires à l'axe du réacteur, ledit réacteur comportant en outre des moyens d'asservissement et de modulation de chauffage reliés auxdits moyens de chauffage, et comportant dans une deuxième partie (8) (côté extrémité opposée) contiguë à la première partie des moyens de refroidissement (9) des effluents reliés auxdits moyens d'alimentation en fluide de refroidissement, ledit dispositif comprenant des moyens d'introduction, à une pression appropriée, d'un gaz G dit gaz de gaine ou gaz d'étanchéité, contenant de préférence de la vapeur d'eau et/ou de l'hydrogène, à l'intérieur des gaines (4) et en ce que lesdites gaines ont une perméabilité suffisante pour permettre, au moins en certains points, la diffusion d'au moins une partie de ce gaz G depuis l'intérieur desdites gaines vers l'extérieur desdites gaines, ce gaz G se diluant alors dans ledit mélange gazeux.

Les moyens d'introduction, à une pression appropriée, du gaz G sont ceux connus de l'homme du métier. Ils peuvent comprendre par ailleurs des moyens de régulation et de contrôle des pressions régnant à l'intérieur et à l'extérieur desdites gaines.

Lesdits moyens de refroidissements sont des moyens adaptés à refroidir par contact direct ou par contact indirect les effluents quittant la zone de chauffage.

Les gaines entourant les résistances, habituellement de façon non jointive, peuvent être disposées de façon superposée ou en quinconce et peuvent former en projection transversale un faisceau à pas triangulaire, carré ou rectangulaire.

Le nombre total de nappes comportant des moyens de chauffage et le nombre des moyens de chauffage dans chaque gaine et par nappe ne sont

pas déterminants dans le procédé ; ils sont évidemment fonction de la dimension, des moyens de chauffage, des gaines qui les entourent et, lorsqu'elle existe, des parois séparant les nappes. Les éléments de chauffage peuvent être identiques entre eux ou différents, tant par leurs dimensions que par leur puissance de chauffage. A titre d'exemple, un élément chauffant pourra comprendre à l'intérieur de la gaine de 1 à 5 résistances et le plus souvent de 1 à 3 résistances.

Le nombre d'éléments chauffant détermine la puissance électrique maximum disponible pour un volume réactionnel donné et influe également sur le temps de séjour de la charge ; il sera choisi en fonction du débit de charge admissible, compte tenu de ces paramètres.

On peut, dans le cadre de la présente invention, réaliser l'ensemble du réacteur zone de chauffage et zone de trempe soit sous forme monobloc, soit encore par juxtaposition jointive de divers éléments de forme identique, qui sont assemblés entre eux par tout moyen utilisable comme, par exemple, à l'aide de brides.

Les moyens de chauffage électrique utilisables dans le cadre de la présente invention sont de préférence des résistances chauffantes susceptibles d'être utilisées jusqu'à des températures de l'ordre de 1500°C ; on préfère utiliser des résistances en bisiliciure de molybdène, par exemple des résistances en épingle.

Les gaines qui entourent les résistances, de façon à éviter un contact direct entre les mélanges gazeux de la charge et les résistances, sont, de préférence, de forme tubulaire. Ces gaines en matériau réfractaire sont habituellement soit en céramique, soit en métal fritté. On peut utiliser des céramiques comme la mullite, la cordiérite, le nitrure de silicium, le carbure de silicium, la silice ou l'alumine ; le carbure de silicium est le matériau préférentiellement choisi car il présente une bonne conductivité thermique. Dans le cas où les nappes sont séparées par des parois, le matériau choisi pour réaliser ces parois peut être le même que celui utilisé pour les gaines, mais il est souvent différent, en particulier pour des questions de coût de fabrication du four.

La distance qui sépare les éléments chauffants des gaines est fonction de la section de l'élément chauffant. Pour des moyens de chauffage dont le diamètre maximal du cercle les englobant est égal à d, on utilise des gaines habituellement tubulaires ou cylindriques de diamètre D habituellement d'environ 1,2 x d à environ 8 x d, et le plus souvent d'environ 1,5 x d à environ 4 x d.

Les éléments de chauffage sont disposés en nappes parallèles sensiblement perpendiculaires au sens d'écoulement de la charge (gaz process), préférentiellement sensiblement alignés, de façon à ce que la distance qui sépare deux gaines voisines soit la plus réduite possible, tout en tenant compte des im-

pératifs de perte de charge admissible ; la distance entre les gaines de deux nappes voisines ou celle entre les gaines d'une nappe et la paroi la plus proche dans le cas où les nappes sont séparées par des parois est habituellement la même que celle entre deux gaines consécutives dans une nappe donnée. Cette distance sera habituellement telle que les passages formés entre les gaines ou entre les gaines et la paroi la plus proche, passages dans lesquels circule le mélange gazeux renfermant des hydrocarbures auront une dimension d'environ 1 à environ 100 mm, et le plus souvent d'environ 5 à environ 40 mm.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les espaces libres ou passages définis ci-avant, destinés à la circulation du gaz process, sont au moins partiellement occupés par des garnissages, habituellement en céramique, préférentiellement conducteurs de la chaleur. On peut ainsi, pour un type de réacteur donné, diminuer le temps de séjour de la charge dans ce réacteur tout en homogénéisant l'écoulement du mélange gazeux et en répartissant mieux la chaleur dissipée. Ces garnissages peuvent avoir des formes diverses et se présenter par exemple sous forme d'anneaux (anneaux de Raschig, de Lessing ou de Pall), de selles (selles de Berl), de barreaux, de tubes cylindriques fermés.

L'invention sera mieux comprise par la description de quelques modes de réalisation, donnés à titre purement illustratif mais nullement limitatif, qui en sera faite ci-après à l'aide des figures annexées, sur lesquelles les organes similaires sont désignés par les mêmes chiffres et lettres de référence.

- Les figures 1A, 1B, 1C et 1F représentent une coupe longitudinale d'un réacteur suivant un plan perpendiculaire à l'axe des gaines. Dans le cas de la figure 1B, ce réacteur contient un garnissage. Dans le cas des figures 1C et 1F, ce réacteur comporte des parois séparant une ou plusieurs nappes de gaines contenant les moyens de chauffage électrique.
- Les figures 1D et 1E représentent une coupe longitudinale d'un réacteur suivant l'axe des gaines.
- La figure 2 illustre un détail de réalisation de la zone de chauffage dans un plan identique à celui des figures 1D et 1E.

Sur la figure 1A, on a représenté, selon un mode de réalisation, un réacteur (1) vertical de forme allongée et de section rectangulaire, comprenant un distributeur (2) permettant d'alimenter par un orifice d'entrée (5) le réacteur en mélange gazeux réactionnel. Ce dernier, qui contient un mélange de vapeur d'eau et d'au moins un hydrocarbure, a été préchauffé dans une zone de préchauffage conventionnelle, non représentée sur la figure, de préférence par convection. Le réacteur comprend une pluralité de moyens de chauffage électrique (3) entourés de gaines (4) disposées en nappes parallèles et formant dans un plan

(plan de la figure) un faisceau à pas carré. Ces nappes définissent des sections de chauffage transversales sensiblement perpendiculaires à l'axe du réacteur défini selon la direction d'écoulement de la charge.

Ces sections de chauffage sont alimentées en énergie électrique, de façon indépendante, grâce à une paire d'électrodes (6a, 6b sur les figures 1D et 1E), des sondes pyrométriques à thermocouple (7 sur les figures 1D et 1E) sont logées dans les espaces où circule la charge entre les gaines (4) et permettent de réguler automatiquement la température de chaque section de chauffage, par un dispositif classique de régulateur et de modulateur non représenté sur la figure.

Dans la première partie de la zone de chauffage, les gaines sont chauffées de façon à ce que la température de la charge passe rapidement de 600°C (température de préchauffage) à 900°C environ ; cette zone de chauffage représente en général environ 15 % de la longueur totale de la zone de chauffage ; le mélange gazeux circule ensuite dans la deuxième partie de la zone de chauffage où l'on maintient généralement la température à une valeur constante sensiblement égale à celle atteinte à la fin de la première zone de chauffage, soit en général 900°C environ. A cet effet, on module la puissance électrique fournie à plusieurs sections de chauffage qui constituent la deuxième partie de la zone de chauffage ; on parvient ainsi à obtenir une variation de température ne dépassant pas environ 10°C autour de la valeur de la consigne. La longueur de cette deuxième zone de chauffage représente environ 85 % de la longueur totale de la zone de chauffage.

A la sortie de la zone de chauffage, les effluents de la réaction sont refroidis dans une zone de refroidissement (8). Ils sont mis en contact avec un agent de trempe tel que de l'eau introduite par l'intermédiaire d'injecteurs (9), de trempe, disposés à la périphérie du réacteur (1) et reliés à une source extérieure d'eau non représentée. L'ensemble des gaz effluents est refroidi à une température d'environ 500 °C et recueilli par un orifice de sortie (10) à l'extrémité de la zone réactionnelle (1).

Selon un autre mode non illustré, les effluents peuvent être refroidis en circulant à travers des conduits étanches disposés dans la zone (8) par lesquels s'écoule l'agent de trempe, ces conduits étant reliés à la source extérieure de l'agent de trempe.

Selon le mode de réalisation schématisé sur la figure 1B, le réacteur, identique à celui schématisé sur la figure 1A, comporte dans l'espace où circule la charge un garnissage (20), avantageusement en matière céramique, qui est retenu par une grille (21) à l'extrémité de la zone de chauffage. Les gaines (4) sont disposées en nappes parallèles et forment dans un plan (plan de la figure) un faisceau à pas triangulaire (disposition en quinconce).

Sur la figure 1C, on a représenté, selon un mode de réalisation, un réacteur (1) horizontal de forme allongée et de section rectangulaire, qui ne diffère du réacteur représenté sur la figure 1A que par le fait qu'il est sensiblement horizontal, qu'il comporte des gaines disposées en nappes parallèles et formant dans un plan (plan de la figure) un faisceau à pas carré, et en ce que ces nappes sont séparées les unes des autres par des parois (22) avantageusement en matière céramique. Ces parois ont une forme, adaptée à créer des turbulences, comportant des alvéoles au niveau de chaque gaine (4).

Le mode de réalisation schématisé sur la figure 1F ne diffère de celui schématisé sur la figure 1C qu'en ce que plusieurs nappes d'éléments chauffants sont situées entre deux parois (22).

La figure 1D représente, pour un réacteur horizontal, les mêmes éléments que ceux décrits en liaison avec la figure 1A ; on a représenté, de plus, un boîtier de protection (11) comportant un orifice (12) par lequel on introduit le gaz G contenant par exemple de la vapeur d'eau et un orifice (13) muni d'une vanne (24) permettant de réguler le flux de ce gaz G. Ce boîtier (11) est fixé sur l'armature métallique du réacteur (1) et entoure l'ensemble des résistances électriques et des gaines les contenant, à l'exception de l'extrémité des résistances électriques par où se fait l'alimentation en énergie électrique. Les résistances (3), en épingle, sont positionnées dans les gaines (4) à l'aide de rondelles (18), par exemple en fibre céramique, comportant des passages (23) permettant au gaz G, par exemple de la vapeur d'eau, de pénétrer dans l'espace compris entre les résistances et les gaines.

La figure 1E représente les mêmes éléments que ceux décrits en liaison avec la figure 1A ; on a représenté, de plus, les boîtiers de protection (11) munis d'orifice (12) et (13) permettant la circulation dans les boîtiers du gaz G contenant par exemple de la vapeur d'eau qui pénètre dans l'espace des résistances par les orifices (23) des rondelles (18) assurant le positionnement des résistances. Les orifices (13) sont munis de vannes (24) permettant une régulation plus facile du flux du gaz G contenant par exemple de la vapeur d'eau. Ces boîtiers (11) sont fixés sur l'armature métallique du réacteur et entourent l'ensemble des résistances électriques et des gaines les contenant, à l'exception de l'extrémité des résistances électriques par où se fait l'alimentation en énergie électrique. La circulation du gaz G est effectuée en légère surpression par rapport à la pression du gaz process au sein du réacteur, assurant ainsi une atmosphère parfaitement contrôlée et une meilleure diffusion de ce gaz G vers l'espace process.

La différence de pression absolue entre l'espace des résistances et l'espace process, ou surpression, sera de préférence telle que la pression dans l'espace des résistances soit supérieure d'au moins 0,1 % et

le plus souvent d'au moins 1 % à la pression dans l'espace process. Il n'est pas nécessaire d'avoir une très grande surpression et le plus souvent la pression dans l'espace des résistances reste inférieure à 2 fois la pression dans l'espace process.

La figure 2 représente un détail d'un mode de réalisation de la zone de chauffage suivant l'invention. On utilise comme moyen de chauffage électrique des résistances (3) de forme cylindrique. Ces résistances comportent à chacune de leur extrémité des zones froides et une partie de la zone centrale qui est la zone chaude représentant par exemple environ 68 % de la longueur totale.

On réalise un réacteur de section rectangulaire, dont les parois sont constituées de béton réfractaire isolant (14) et par une armature métallique (15). On perce dans deux parois latérales opposées un trou circulaire, dans lequel on fait passer une gaine (4), par exemple en céramique, de diamètre double de celui de la résistance électrique (3). La gaine (4) est positionnée au moyen d'un système presse étoupe (16) agissant dans une gorge au niveau de l'armature métallique sur une tresse en matière réfractaire (17), par exemple une tresse en matière céramique. Le positionnement de la résistance (3) dans la gaine (4) est effectué au moyen de rondelles (18), par exemple en fibre céramique, comportant des orifices (23) permettant le passage du gaz G, contenant par exemple de la vapeur d'eau, introduit dans le boîtier (11) par le conduit (12) dans l'espace des résistances (24).

La zone chaude de la résistance (3) est positionnée de façon à ce qu'elle ne pénètre pas dans l'orifice de passage à travers la paroi de béton isolant. Il n'est pas indispensable d'utiliser une tresse (17) au niveau du presse étoupe puisque celui-ci a, dans le cadre de l'invention, le rôle de moyen de positionnement et qu'il n'a pas pour but principal d'assurer une étanchéité aussi parfaite que possible entre l'intérieur et l'extérieur du réacteur. Ce presse étoupe peut d'ailleurs avantageusement être remplacé par un moyen plus simple de positionnement des gaines tel que par exemple des simples rondelles en matériau réfractaire.

On dispose ainsi d'un certain nombre de résistances chauffantes gainées dans des parois, par exemple en matière céramique, par rangées horizontales successives, ces rangées étant de préférence alignées de façon à ce que, sur les parois latérales du four, elles forment un faisceau à pas carré ou rectangulaire. Un boîtier (11), dont dépassent seulement les extrémités des résistances et/ou leur alimentation électrique (6), est parcouru par un courant de gaz G contenant par exemple de la vapeur d'eau.

Exemple

On utilise un réacteur horizontal à trempe indirecte, dont la longueur de la zone de pyrolyse est de 2,21

mètres et de section rectangulaire de 1,4 x 3,72 m. Les moyens de chauffage de ce réacteur sont constitués par des résistances électriques en épingle, en bisiliciure de molybdène (MoSi_2) ; ces résistances sont entourées de gaines en céramique, disposées concentriquement par rapport au centre du cercle englobant les résistances.

Ces gaines sont en carbure de silicium et ont une porosité ouverte de 15 % en volume. Chaque gaine, fermée à une extrémité, entoure 2 résistances en épingle (Figure 1C et 1D). Ces gaines sont disposées perpendiculairement au sens de circulation de la charge (verticalement), en nappes parallèles, et forment en projection perpendiculaire un faisceau à pas carré. La longueur de chaque branche de l'épingle de la résistance électrique est de 1,4 m et le diamètre de la résistance est de 9 mm. Les gaines en céramique ont une longueur de 1,4 m, un diamètre extérieur de 150 mm et un diamètre intérieur de 130 mm ; la distance E_g (Figure 1C) séparant deux gaines voisines est de 20 mm. Les nappes de gaines sont séparées par une paroi en béton réfractaire à base d'alumine électrofondue. La distance E_e (Figure 1C) entre les gaines et les parois ou dimension des passages est de 10 mm. Les parois ont dans leur partie la plus mince une épaisseur E_p (Figure 1C) de 15 mm.

La première partie de la zone de chauffage, longue de 34 cm, comprend 20 nappes de résistances, chaque nappe comprenant 2 gaines ; dans cette zone, la charge, préchauffée à 600 °C, est portée à 900 °C. Cette zone est régulée thermiquement par l'intermédiaire de thermocouples disposés dans les espaces où circule la charge.

La deuxième partie de la zone de chauffage, adjacente à ladite première partie, est longue de 1,87 m ; elle est constituée de 20 nappes de 11 gaines, disposées de la même façon que dans la première partie de la zone de chauffage. Cette zone est constituée par 5 sections de chauffage, régulées indépendamment, permettant d'assurer le maintien de la température dans cette zone à 900 °C plus ou moins 10 °C.

Les gaz effluents sont refroidis dans un premier temps à 500 °C par échange indirect avec les gaz de la charge ; d'autres échangeurs de température permettent ensuite d'abaisser leur température à 350 °C environ.

On utilise comme charge du naphta de densité $d_{20/4} = 0,715$ et dont l'intervalle d'ébullition est compris entre 38 et 185 °C dilué avec de l'eau dans un rapport pondéral vapeur d'eau/charge de 0,5 : 1. Ce mélange est préchauffé à 600 °C et craqué à 900 °C dans le réacteur décrit ci-avant. La pression absolue du mélange de gaz dans le réacteur est maintenue sensiblement constante et égale à 0,170 MPa. On introduit dans l'espace des résistances de l'eau sensiblement pure de manière à obtenir et à maintenir dans cet espace une pression absolue sensiblement constante et égale à 0,175 MPa.

La même charge a été craquée dans une installation conforme à celle décrite dans l'exemple 1 du brevet US-A-4780196 comprenant une zone de pyrolyse multicanaux, en carbure de silicium, chaque canal ayant une section carrée de 10 mm de côté et ayant une longueur de 3 m. Les conditions de fonctionnement sont telles que la charge est introduite dans ce réacteur à la température de 600 °C et les effluents en fin de pyrolyse sont à 900 °C. Dans cette installation, le chauffage est assuré par un fluide caloporteur.

Après refroidissement à température ambiante, on obtient dans le cas du procédé selon l'invention un rendement pondéral en éthylène de 39,6 % et un rendement pondéral en propylène de 16,4 %. Dans le cas de l'utilisation du réacteur multicanaux décrit dans le brevet US-A-4780196, on obtient un rendement pondéral en éthylène de 38,5 % et un rendement pondéral en propylène de 15,0 %.

Dans le cas du procédé selon l'invention, on observe une vitesse initiale maximale de cokage de $10 \text{ g} \times \text{h}^{-1} \times \text{m}^{-2}$. Dans le cas de l'utilisation du réacteur multicanaux en carbure de silicium décrit dans le brevet US-A-4780196, la vitesse initiale maximale de cokage observée est de $15 \text{ g} \times \text{h}^{-1} \times \text{m}^{-2}$.

Le procédé selon l'invention permet donc d'obtenir l'ensemble éthylène-propylène avec un rendement amélioré d'environ 14 % et de diminuer d'environ 33 % la vitesse initiale maximale de cokage.

Revendications

1 - Procédé de pyrolyse thermique d'hydrocarbures dans une zone de réaction, de forme allongée selon une direction (un axe), comprenant une zone de chauffage et une zone de refroidissement, faisant suite à ladite zone de chauffage, dans lequel on fait circuler, dans la zone de chauffage, un mélange gazeux, renfermant au moins un hydrocarbure à au moins deux atomes de carbone, selon une direction d'écoulement sensiblement parallèle à la direction (à l'axe) de la zone de réaction, ladite zone de chauffage comportant une pluralité de moyens de chauffage électrique disposés en nappes, sensiblement parallèles entre elles, formant en projection transversale un faisceau à pas triangulaire, carré ou rectangulaire, lesdits moyens de chauffage étant regroupés par sections successives transversales sensiblement perpendiculaires à la direction (à l'axe) de la zone de réaction, indépendantes entre elles et alimentées en énergie électrique de façon à déterminer au moins deux parties dans la zone de chauffage, la première partie permettant de porter la charge jusqu'à une température au plus égale à environ 1300°C, et la deuxième partie, subséquente de la première partie, permettant de maintenir la charge à une température sensiblement égale à la température maximum à la

quelle elle a été portée dans ladite première partie, et dans lequel on refroidit les effluents de la zone de chauffage, puis on recueille les produits formés à l'extrémité de la zone réactionnelle, ledit procédé étant caractérisé en ce que les moyens de chauffage électrique sont isolés du contact direct avec le mélange gazeux renfermant au moins un hydrocarbure par des gaines dans lesquelles on introduit un gaz G dit gaz de gaine ou gaz d'étanchéité, lesdites gaines ayant une perméabilité appropriée et le gaz étant introduit à l'intérieur desdites gaines à une pression telle qu'il y a diffusion, au moins en certains points, d'au moins une partie de ce gaz G depuis l'intérieur desdites gaines vers l'extérieur desdites gaines, ce gaz G pouvant se diluer alors dans ledit mélange gazeux.

2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel on chauffe une première partie de la zone de chauffage jusqu'à une température maximale au plus égale à environ 1300°C et dans lequel on chauffe la deuxième partie, subséquente de ladite première partie, de façon à ce que la variation de température tout au long de cette deuxième partie de la zone de chauffage soit inférieure à environ 50°C et de préférence inférieure à environ 20°C.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel la pression du gaz dans les gaines est supérieure d'au moins 0,1 % à la pression à l'extérieur desdites gaines.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel les gaines isolant les moyens de chauffage électrique du contact direct avec le mélange gazeux, sont constituées d'un matériau poreux dont la porosité est suffisante pour permettre la diffusion d'au moins une partie du gaz G à travers lesdites gaines.

5 - Procédé selon la revendication 4 dans lequel les gaines sont en matière céramique poreuse présentant une porosité ouverte d'au moins environ 1 % et d'au plus environ 40 % en volume.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel les moyens de chauffage sont isolés du contact direct avec le mélange gazeux par des gaines cylindriques dont le diamètre est d'environ 1,2 à environ 4 fois le diamètre maximal du cercle englobant lesdits moyens de chauffage.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la dimension des passages dans lesquels circule le mélange gazeux est d'environ 1 à environ 100 mm.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la zone de réaction comprend au moins deux zones longitudinales, chaque zone longitudinale comportant au moins une nappe d'éléments chauffants et étant séparée de la suivante par une paroi en matériau réfractaire.

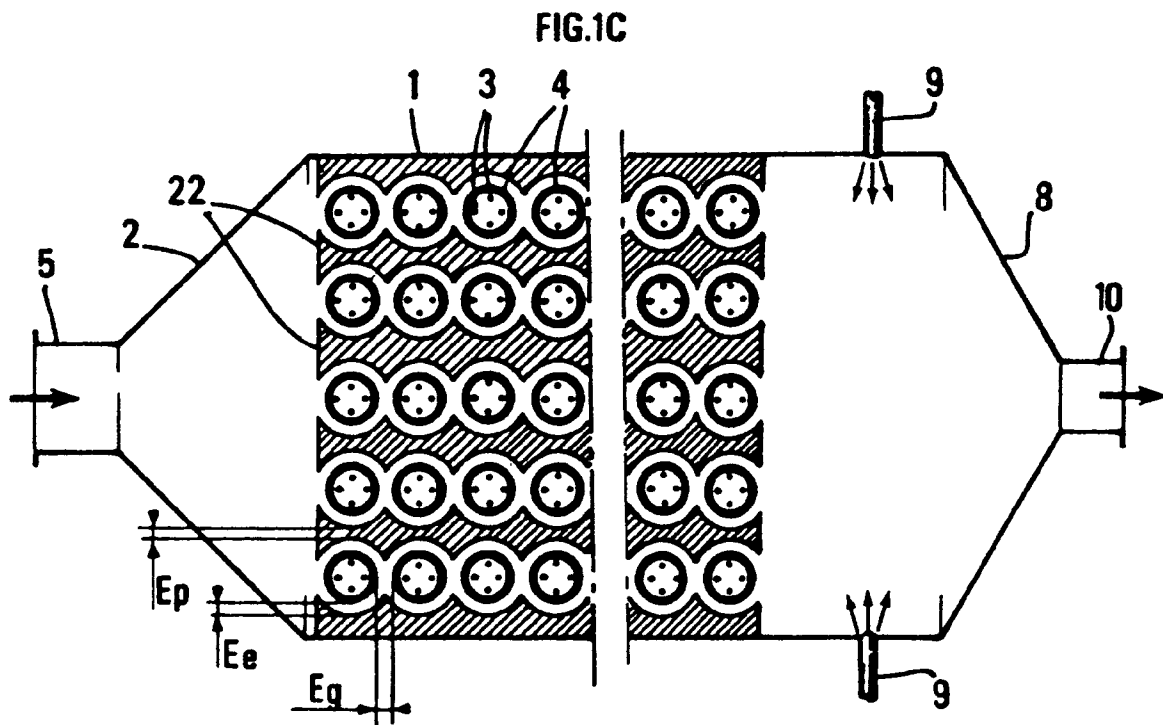
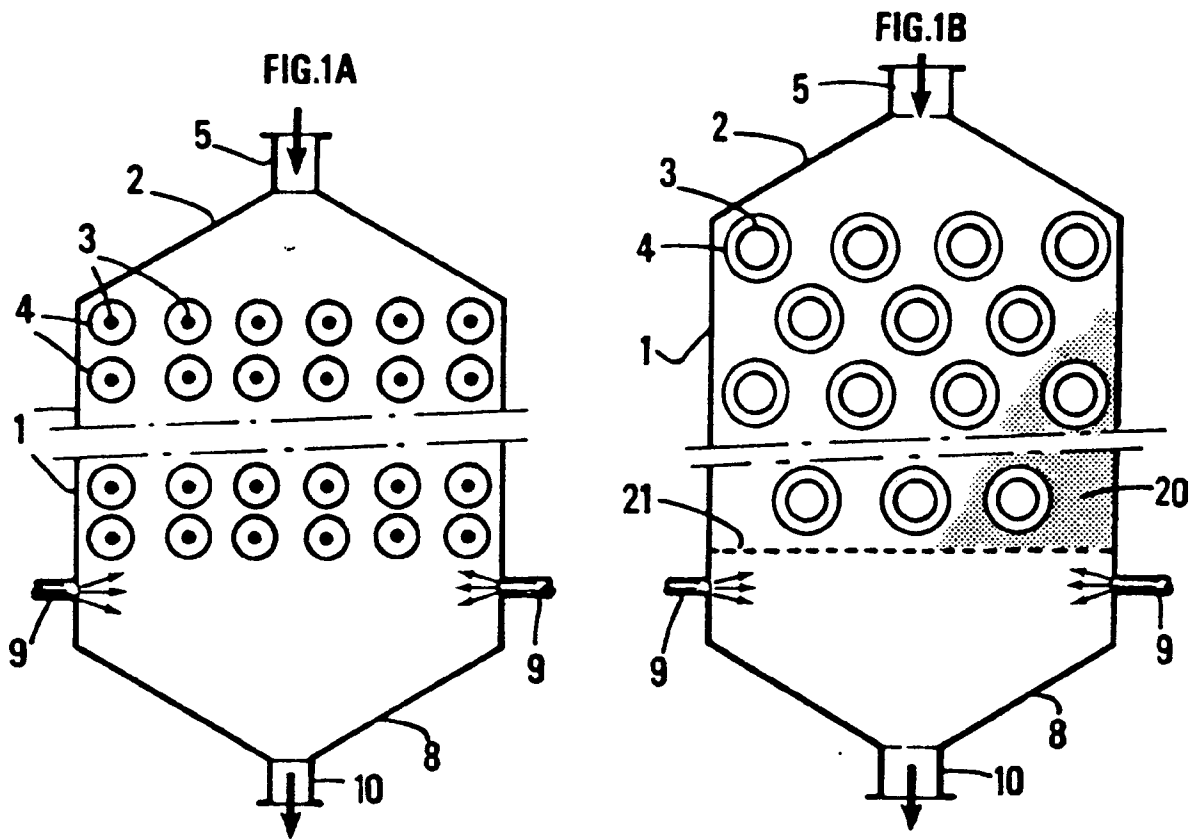
9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel les moyens de chauffage électrique comportent des résistances en bisiliciure de molyb-

dène.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le mélange gazeux renferme en outre de la vapeur d'eau.

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le mélange gazeux renferme de l'éthane et de l'hydrogène.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le mélange gazeux renferme une coupe C4 avec de préférence de l'hydrogène.



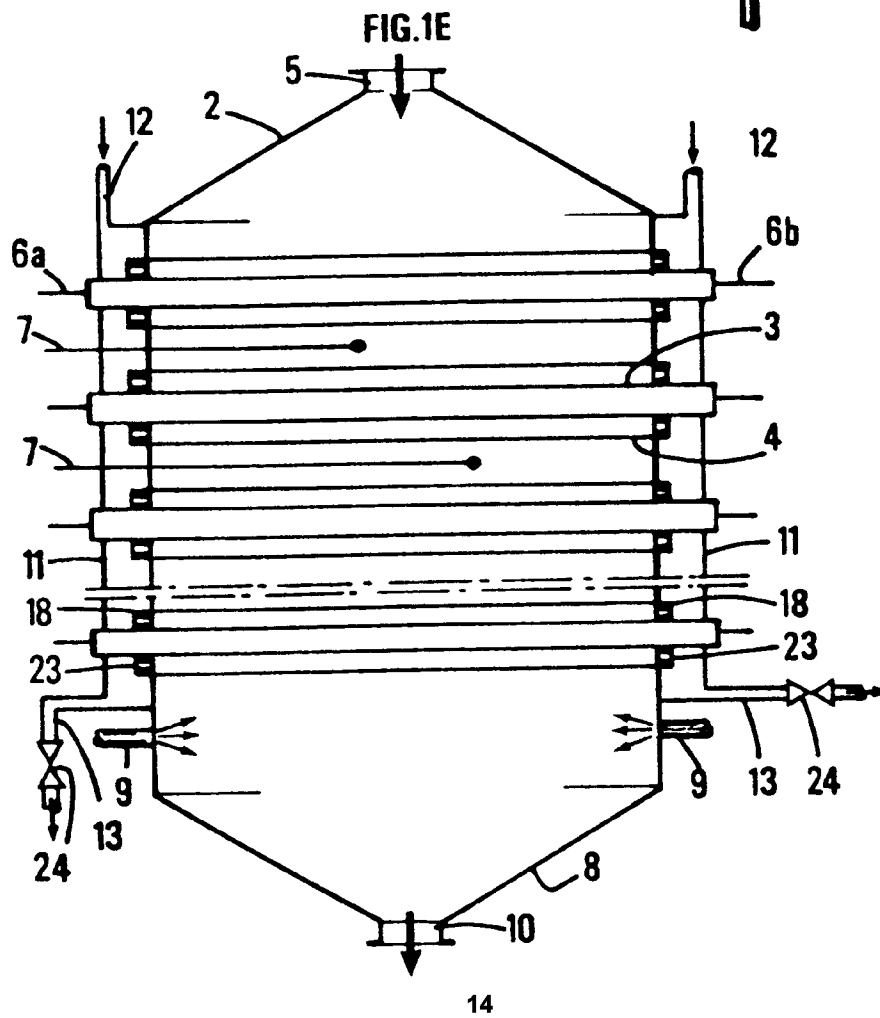
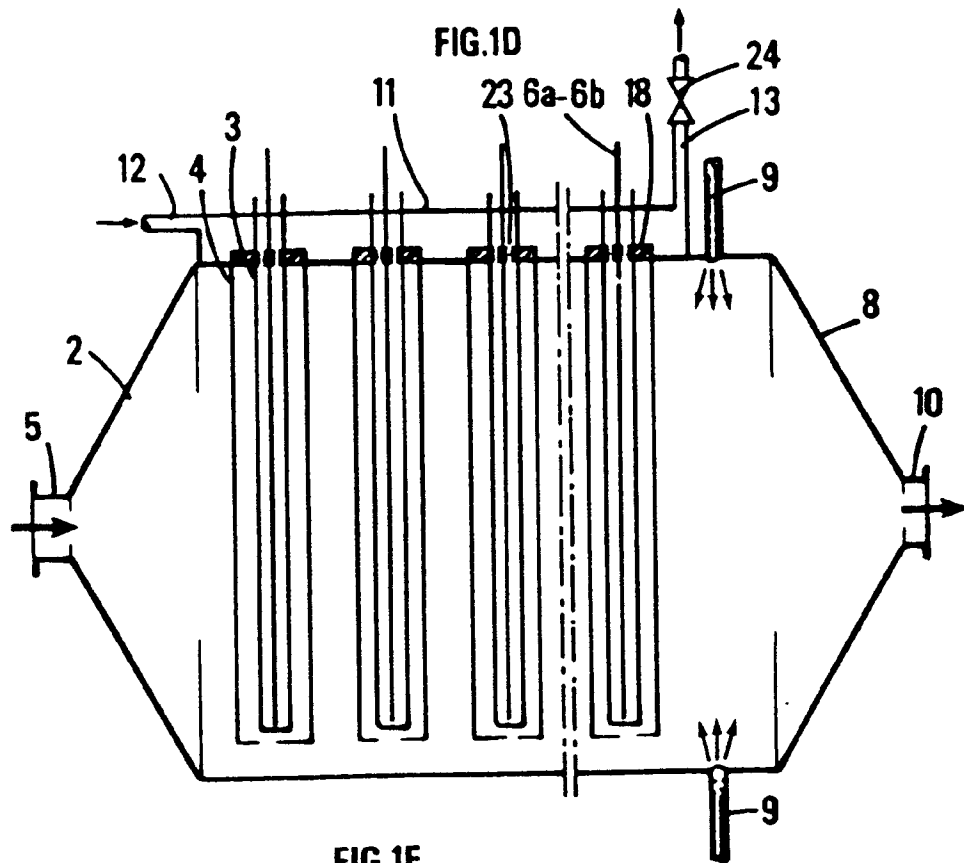


FIG.2

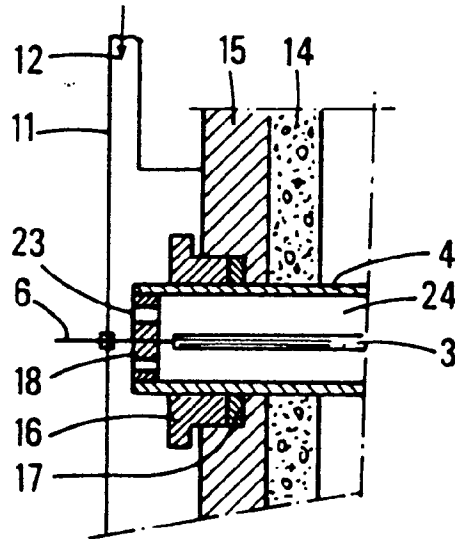
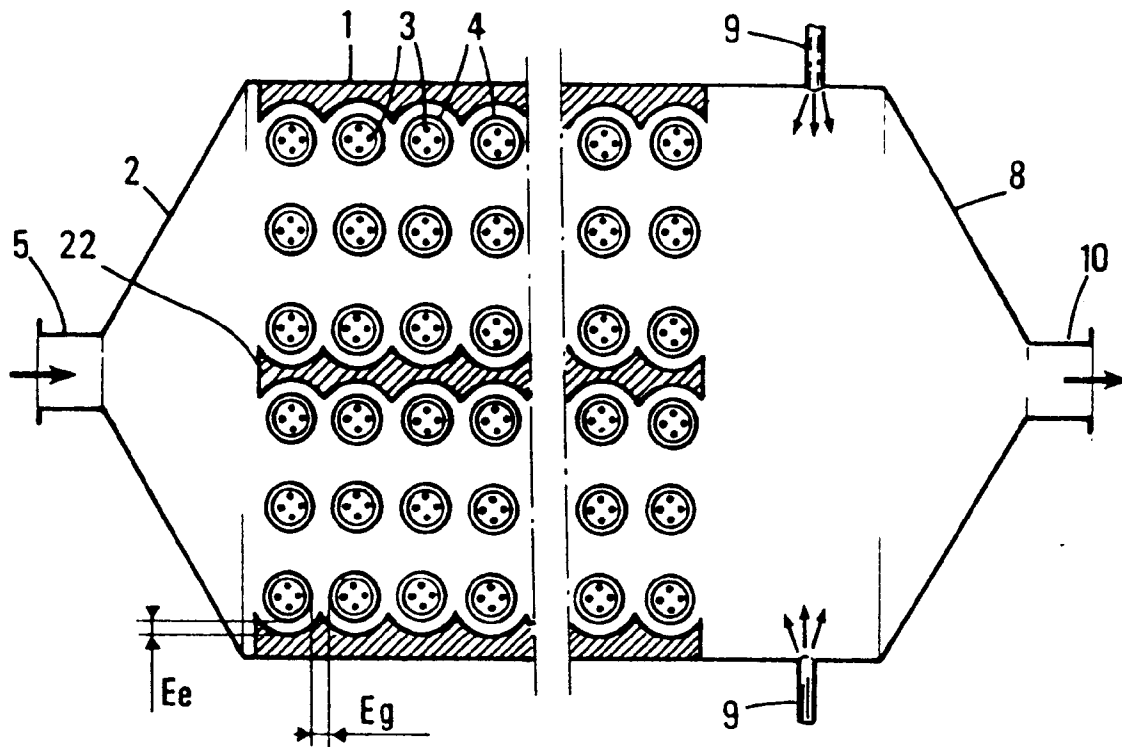


FIG.1F





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 2951

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D,A	EP-A-0 323 287 (IFP) * revendications 1-10; figures 1A-1C *	1-9	C10G9/24
D,P, A	EP-A-0 457 643 (IFP) * revendications 10-14; figures 1A-2 *	1-9	
D,A	FR-A-1 305 287 (UNION RHEINISCHE BRAUNKOHLN) * le document en entier *	1-12	
D,A	US-A-1 407 339 (VAN STEENBERGH) * le document en entier *	1	
----- Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) C10G C07C B01J
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		07 JANVIER 1993	MICHIELS P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.92 (P0402)