

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 800 564 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

21.10.1998 Bulletin 1998/43

(21) Numéro de dépôt: **95943261.8**

(22) Date de dépôt: **22.12.1995**

(51) Int Cl.⁶: **C10G 9/16**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR95/01717

(87) Numéro de publication internationale:
WO 96/20255 (04.07.1996 Gazette 1996/30)

(54) **PROCEDE DE VAPROCRAQUAGE FLEXIBLE ET INSTALLATION DE VAPOCRAQUAGE
CORRESPONDANTE**

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM DAMPFKRACKEN

FLEXIBLE STEAM CRACKING METHOD AND STEAM CRACKING PLANT THEREFOR

(84) Etats contractants désignés:
DE ES FR GB IT NL

(30) Priorité: **26.12.1994 FR 9415743**

(43) Date de publication de la demande:
15.10.1997 Bulletin 1997/42

(73) Titulaires:

- **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
92506 Rueil-Malmaison Cédex (FR)
- **PROCEDES PETROLIERS ET**
PETROCHIMIQUES
92502 Rueil-Malmaison (FR)
- **Lenglet, Eric**
78170 La Celle-Saint-Cloud (FR)

(72) Inventeurs:

- **LENGLET, Eric**
F-78170 La Celle-Saint-Cloud (FR)
- **BROUTIN, Paul**
F-69630 Chaponost (FR)
- **BURZYNSKI, Jean-Pierre**
F-69110 Sainte-Foy-lès-Lyon (FR)
- **CAZOR, Hervé**
F-38200 Vienne (FR)
- **HUIN, Roland**
F-78360 Montesson-La-Borde (FR)

(56) Documents cités:

EP-A- 0 036 151 **WO-A-90/12851**

EP 0 800 564 B1

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).

Description

L'invention concerne un procédé de vapocraquage d'hydrocarbures flexible c'est-à-dire compatible avec une grande variété de charges à craquer.

L'arrière plan technologique est illustré par les demandes de brevet WO-A-9.012.851 et EP-A-0.036.151.

Le procédé de vapocraquage est le procédé de base de l'industrie pétrochimique et consiste à craquer à haute température puis à refroidir brutalement une charge d'hydrocarbures et de vapeur d'eau. Le principal problème opératoire résulte du dépôt de produits carbonés sur les parois internes de l'installation. Ces dépôts, constitués de coke ou de goudrons lourds de pyrolyse condensés et plus ou moins agglomérés, limitent le transfert thermique dans la zone de craquage (serpentin à tubes de pyrolyse) et la zone de trempe indirecte (échangeur de trempe des effluents), nécessitant des arrêts fréquents pour décoker l'installation.

Les durées de cycle classiques (fonctionnement entre deux décockages chimiques complets de la zone de craquage, à l'air et/ou à la vapeur) sont soit fixes (arrêts programmés), soit variables en fonction du cokage de l'installation, et s'échelonnent généralement entre 3 semaines et 12 semaines pour des charges telles que le naphta et les gaz de pétrole liquéfiés.

Il est connu de l'homme de l'art que les problèmes de cokage rencontrés lors du craquage des charges lourdes (gazoles atmosphériques, gazoles lourds, distillats sous vide) sont beaucoup plus sévères que ceux rencontrés sur des charges classiques, telles que le naphta.

En conséquence, ces charges ne peuvent être craquées dans des vapocraqueurs conventionnels conçus pour le craquage du naphta, et ne peuvent l'être, selon les procédés connus que dans des fours spéciaux comportant typiquement une trempe directe (à l'huile de pyrolyse) des effluents de vapocraquage, ce qui nuit considérablement au bilan énergétique de l'installation (pas de production de vapeur haute pression).

Les procédés connus permettant d'avoir une flexibilité vers les charges lourdes sont donc incompatibles avec les installations de vapocraquage existantes sur charges conventionnelles, et présentent un bilan énergétique fortement dégradé.

Les demandeurs ont par ailleurs déjà proposé (EP-A-419 643, EP-A-425 633 et EP-A 447 527) un procédé de décockage en marche d'installations de vapocraquage, par injection de particules solides érosives, pour s'affranchir des problèmes de cokage, et obtenir un vapocraquage continu ou sensiblement continu (par exemple des durées de cycle de l'ordre de 1 an).

Ce procédé consiste, pour une charge déterminée, à laisser se former et mûrir sur les parois internes du serpentin de craquage une couche de coke, puis à injecter des particules érosives (par exemple des particules minérales dures, de diamètre inférieur à 150 micromètres, sphériques, ou angulaires) en quantité adéquate pour sensiblement stabiliser l'état de cokage des tubes, sans éliminer totalement la précouche de coke qui a un rôle protecteur pour ces tubes.

Ce procédé requiert une bonne connaissance des vitesses de cokage de la charge considérée, et une conception de serpentin telle qu'il y ait une certaine correspondance entre les vitesses locales de cokage liées à la progression du craquage le long du serpentin et l'intensité érosive liée au profil de vitesse le long du serpentin et à la nature des particules érosives. Au moyen d'une part de simulations des vitesses de cokage et du profil des vitesses de circulation dans le serpentin, et d'autre part d'expérimentations sur pilote, il est possible d'obtenir des conditions de vapocraquage de la charge étudiée sensiblement continues.

L'érosion des tubes peut être maintenue à un niveau très faible ou nul, et contrôlée par l'analyse des traces de métaux (fer, chrome, nickel) dans les poudres récupérées.

Les demandeurs ont donc cherché à perfectionner ce procédé, applicable pour le craquage d'une charge déterminée, dans le cas d'un four flexible pouvant traiter successivement un grand nombre de charges différentes, avec des conditions opératoires variables (débit, taux de dilution, sévérité de craquage).

Des essais pilote ont été réalisés et ont donné plusieurs résultats inattendus :

On a trouvé en effet que le cokage initial du serpentin (en début de cycle) pouvait varier de manière très importante en fonction de la charge, y compris pour des charges peu différentes au niveau de la composition chimique mais de provenances différentes.

Ceci n'a pu être complètement expliqué, et résulte peut-être d'impuretés présentes dans la charge.

Par ailleurs, l'efficacité de décockage s'est révélée dépendre notablement des charges et conditions opératoires (nature du coke différente). En particulier, on a trouvé que les charges légères : C₃, C₄, Naphta léger, produisent en début de la zone réactionnelle un coke catalytique beaucoup plus fragile (5 à 10 fois) que le coke asymptotique prédominant en milieu et à la fin de la zone réactionnelle. Il est donc souhaitable pour ces charges de limiter la vitesse de circulation dans cette zone, pour maintenir une couche de coke protectrice et/ou éviter les risques d'érosion des tubes de craquage.

Ainsi, il n'a pas été possible de prédéterminer, les quantités de particules adaptées pour chaque charge et chaque condition opératoire sans essais préliminaires, impossibles à réaliser dans le cas d'un four industriel flexible. De plus, la géométrie du réacteur de craquage adaptée à une charge donnée, vis-à-vis de la prévention des risques d'érosion,

n'est pas la même que celle adaptée à une autre charge ayant un taux de dilution et une nature de coke différente (pour laquelle le profil de vitesses de circulation approprié sera différent).

Enfin, du fait des difficultés d'obtention de mesures fiables et précises des températures de peau des tubes par pyrométrie optique, ainsi que des fluctuations de ces températures et de la perte de charge dans des conditions de fonctionnement variables, il est très difficile de contrôler efficacement l'état de cokage du tube, sans repasser fréquemment par un état de référence constant, ce qui est exclu pour un four industriel flexible, et donc de pouvoir piloter en temps réel l'état de cokage d'un serpentin de pyrolyse.

Le procédé s'est donc révélé difficile à mettre en oeuvre industriellement dans des conditions de fonctionnement variables, et il n'a pas été possible d'éviter toute trace d'érosion des tubes de craquage pour l'ensemble des essais sur pilote.

Il est ainsi apparu que le procédé de vapocraquage continu ne pouvait être adapté au cas d'un four flexible, et devait être réservé au craquage de charges identiques ou voisines dans des conditions relativement stables.

Par ailleurs, les demandeurs ont constaté que l'élimination des dépôts dans l'échangeur de trempe indirecte pouvait être obtenue beaucoup plus facilement que dans les tubes de pyrolyse, et que, même en cas d'injection de particules en quantité excédentaire, aucune érosion n'était constatée.

Ainsi, il est apparu de manière surprenante que les dépôts carbonés de l'échangeur de trempe, en particulier dans le cas de charges lourdes, étaient beaucoup plus fragiles que le coke des tubes de craquage. On a, en effet, trouvé que la fragilité, vis-à-vis de l'érosion par les particules solides testées, était au moins 25 fois plus grande pour le coke de l'échangeur de trempe que pour le coke asymptotique des tubes de pyrolyse. L'absence d'érosion constatée pour les tubes de l'échangeur eux-mêmes s'explique par le fait que la vitesse de circulation des particules est beaucoup plus faible dans l'échangeur de trempe que dans les tubes de pyrolyse, et que leur température est très basse (330°C environ contre typiquement 1000 à 1100°C pour le serpentin de pyrolyse). En outre, les tubes des échangeurs de trempe sont droits, sans coudes, ce qui supprime les risques d'érosion ponctuelle.

Par ailleurs, il est apparu que les vitesses de cokage sur longue période dans les tubes de craquage restent du même ordre de grandeur pour les charges lourdes (par exemple gazole) que pour des charges légères, et que le véritable goulot d'étranglement pour la flexibilité vers les charges lourdes réside dans l'encrassement excessif de l'échangeur de trempe indirecte. Ainsi, on a trouvé, de manière non évidente, que des installations existantes de vapocraquage de naphta pourraient craquer également des charges lourdes telles que des gazoles et des distillats sous vide de qualité correcte, si l'on pouvait empêcher l'encrassement rapide des échangeurs de trempe indirecte.

Les demandeurs proposent donc un nouveau procédé, de vapocraquage flexible, compatible avec les installations de vapocraquage existantes, permettant de traiter des charges diverses selon des conditions opératoires variables, et ce sans dégradation du bilan thermique des installations, sans risques d'érosion notables, et avec un coût d'investissement modéré.

Il est donc proposé, selon l'invention, un procédé de vapocraquage de charges hydrocarbonées dans une installation de vapocraquage comportant au moins un four de vapocraquage qui comprend au moins une zone de craquage (2) à tubes de pyrolyse, reliée par une zone de transfert (3) à des moyens (4) de trempe indirecte des effluents de cette zone de craquage (2), par exemple un échangeur de trempe (TLE), et des moyens aval (6) de traitement de ces effluents refroidis, le procédé comprenant l'injection de particules solides érosives en amont des moyens de trempe indirecte (4) pour éliminer une partie au moins des dépôts carbonés situés sur les parois internes de l'installation, la zone de craquage restant en communication avec les moyens aval (6) pendant les phases d'injection de particules, le procédé étant caractérisé en ce que :

a - On injecte, au cours d'un cycle de vapocraquage, des particules solides érosives de diamètre moyen compris entre 0,02 et 4 mm, en au moins un point de la zone de transfert (3), ces particules circulant alors dans les moyens de trempe indirecte, véhiculées par un gaz porteur dont la vitesse moyenne est comprise entre 20 et 180 m/s,

- Le taux moyen, $\bar{Q}$, de particules injectées dans la dite zone de transfert au cours d'un cycle de vapocraquage, par rapport aux gaz craqués, étant au moins égale à 0,7 fois le taux moyen global, $[\bar{Q} + \bar{q}]$, de particules injectées en amont des moyens de trempe indirecte (4) au cours du même cycle de vapocraquage, $\bar{q}$ étant le taux moyen de particules introduites dans et/ou en amont de ladite zone de craquage.
- Le taux moyen global, $[\bar{Q} + \bar{q}]$, de particules injectées étant déterminé pour limiter l'augmentation de la température de sortie des moyens de trempe indirecte (4) à une valeur inférieure à 100°C par mois, et de préférence inférieure à 50°C par mois.

b - On établit dans la zone de craquage (2), de manière continue, ou discontinue à intervalles n'excédant pas 4 mois, et de préférence n'excédant pas 3 mois, des conditions de gazéification chimique accélérée du coke, afin de maintenir le fonctionnement de la zone de craquage.

On définit généralement un cycle de vapocraquage comme une période de fonctionnement d'un four (ou d'une

zone d'un four) entre deux arrêts consécutifs de longue durée pour décokage. Entre ces arrêts de longue durée, le four fonctionne dans les conditions normales du vapocraquage. On adoptera ici une définition un peu plus générale : un cycle de vapocraquage (d'une zone d'un four, ou d'un four entier) sera considéré comme une période de fonctionnement, entre deux arrêts consécutifs de l'opération de craquage de longue durée, par définition d'une

durée supérieure à deux heures, pendant laquelle le four (ou la partie du four) reste connecté aux sections aval de traitement des gaz craqués.

Pendant ce cycle, le four (ou la zone du four) fonctionne donc dans les conditions du vapocraquage, avec éventuellement quelques périodes de courte durée (inférieure à deux heures, et généralement inférieure à 0,5 heure) pendant lesquelles on alimente de la vapeur d'eau seule, sans déconnecter le four des sections aval.

Le taux moyen $\bar{Q}$ de particules injectées dans la zone de transfert est par définition égal à :

$$\bar{Q} = \frac{\text{Quantité cumulée } Q \text{ de particules injectées dans la zone de transfert}}{\text{Quantité cumulée de gaz craqués}}$$

Ces quantités cumulées sont considérées pour la période correspondant à un cycle de vapocraquage. Les gaz craqués correspondent aux hydrocarbures plus la vapeur d'eau de dilution.

On a une définition analogue pour $\bar{q}$, le taux moyen de particules introduites non pas dans la zone de transfert, mais plus en amont : dans la zone de craquage et/ou en amont de cette zone de craquage.

Le taux moyen global de particules injectées en amont des moyens de trempe indirecte (échangeur de trempe) est donc la somme de ces deux taux, soit : $\bar{Q} + \bar{q}$.

Selon l'invention, on a : $\bar{Q} \geq 0,7(\bar{Q} + \bar{q})$. Ainsi, on injecte la plus grande partie des particules solides érosives (70% au minimum) ou la totalité en aval de la zone de craquage (tubes de pyrolyse), dans la zone de transfert vers les échangeurs de trempe indirecte (généralement désignés par "TLE" ou "TLX")

Si $[q + Q]$ est la quantité cumulée de particules érosives injectées au cours d'un cycle de vapocraquage, avec la quantité Q injectée dans la zone de transfert, et la quantité q injectée dans ou en amont de la zone de craquage, on a une circulation de particules solides, dans les deux zones qui s'établit ainsi :

- Zone de craquage (ou au moins sa partie terminale, la plus "cokante") : quantité moyenne q de particules érosives.
- Zone de trempe indirecte (tubes des échangeurs TLE) : quantité de particules $[q + Q]$.

En effet, la zone de craquage étant située en amont de la zone de trempe indirecte, toutes les particules injectées dans ou en amont de cette zone circulent également dans les TLE situés en aval.

Ainsi donc, selon l'invention, il circule beaucoup plus de particules solides (plus de 3 fois plus) dans l'échangeur de trempe que dans les tubes de pyrolyse. Or, le décokage des tubes de pyrolyse est beaucoup plus difficile à réaliser (coke beaucoup moins fragile), et nécessiterait au contraire une quantité de particules beaucoup plus importante que l'échangeur de trempe : plus de 25 fois plus dans les mêmes conditions de circulation des particules érosives, en fait de 4 à 12 fois plus, compte tenu du fait que les vitesses de circulation sont plus élevées dans les tubes de pyrolyse que dans les tubes des TLE.

Le procédé ne vise donc pas à décoker par érosion à la fois les tubes de craquage et les tubes de l'échangeur de trempe, contrairement au procédé proposé précédemment, pour un four non flexible : cette philosophie antérieure implique en effet d'injecter le maximum de particules, donc la totalité des particules, dans les tubes de pyrolyse, soit $Q = 0$ (donc, $Q + q = q$ et $\bar{Q} + \bar{q} = \bar{q}$).

Au contraire, le procédé suivant l'invention prévoit une quantité de particules $Q + q$ adaptée au contrôle de l'encrassement du TLE, la quantité q étant très insuffisante pour réaliser tout le décokage érosif des tubes de pyrolyse. Ce décokage est donc réalisé en majeure partie par des moyens de gazéification chimique.

On associe donc un décokage érosif prépondérant des tubes du TLE à un décokage chimique (gazéification) prépondérant des tubes de pyrolyse, avec une excellente fiabilité du procédé global : l'intérêt primordial de ce nouveau procédé est d'assurer la flexibilité des charges sans pour cela soumettre l'installation à des risques d'érosion. Ce procédé est compatible avec les installations existantes de vapocraquage de naphta, et est supérieur sur le plan énergétique au procédé classique de craquage de charges lourdes, sur fours spéciaux avec trempe directe, qui ne produit pas de vapeur haute pression.

En outre, on limitera en général les quantités de particules circulant dans les tubes de pyrolyse à un niveau tel que l'on puisse conserver sans modification l'ensemble du faisceau de pyrolyse ; l'installation selon le procédé sera ainsi beaucoup moins coûteuse que celle du procédé antérieur réalisant le décokage érosif des tubes de pyrolyse qui nécessitait le renforcement et donc le remplacement de tous les coudes. On pourra même ne pas faire circuler de particules dans les tubes de pyrolyse ($\bar{q} = q = 0$) et réaliser leur décokage de façon exclusivement chimique.

La partie "décokage érosif" du procédé fonctionne en assistance à la limitation du cokage au niveau du goulot d'étranglement c'est à dire des moyens de trempe indirecte, qui sont dans une zone à faible vitesse de circulation et

relativement froide, où le métal se trouve typiquement en dessous de 400°C, ce qui limite considérablement les risques d'érosion. Par ailleurs, le contrôle du procédé et des quantités de particules injectées est considérablement facilité car il est possible de connaître de manière fiable la température de sortie de l'échangeur de trempe, qui fournit une indication précise de son degré d'encrassement. Ce n'était pas le cas pour les températures de peau des tubes de pyrolyse plus délicates à mesurer, et influencées par les conditions du fonctionnement flexible imposant de fait un décokage "en aveugle", pour le procédé avec décokage érosif complet des tubes de pyrolyse en conditions flexibles.

Ce procédé permet donc de traiter des charges lourdes dans une installation de vapocraquage conçue pour craquer du naphta, et de pouvoir changer fréquemment les charges à craquer en fonction des prix "spot" de ces charges, de varier également les sévérités, sans prendre de risques pour l'installation.

Cette flexibilité est obtenue sans détérioration du bilan énergétique puisque les échangeurs de trempe sont conservés : Il est ainsi possible de refroidir les gaz craqués jusqu'à 500° C et même à une température inférieure ou égale à 450° C, y compris sur charges lourdes telles que kérosène, gasoil, distillat sous vide ; Ceci est exclu dans le procédé connu de vapocraquage de ces charges, dans des fours spéciaux comportant soit des TLE spéciaux, où le refroidissement des gaz est limité à typiquement 600° C soit généralement une trempe directe ne permettant aucune récupération de chaleur à haut niveau thermique.

De manière avantageuse, les injections de particules peuvent être déterminées de façon à ce que l'augmentation de la température de sortie T des moyens de trempe indirecte soit inférieure à 50° C par mois, par exemple comprise entre 5 et 50° C par mois, en particulier entre 10 et 40° C par mois, et de préférence inférieure à 30° C par mois au cours d'un cycle de vapocraquage.

Selon une autre variante caractéristique de l'invention, on injecte une quantité totale de particules suffisante, c'est-à-dire un taux moyen global $[\bar{Q} + \bar{q}]$ suffisant pour sensiblement stabiliser la température de sortie des moyens de trempe indirecte (TLE) au cours d'un cycle de vapocraquage.

Ceci peut être réalisé en modulant la fréquence des injections, et / ou la quantité de particules introduites au cours d'une injection.

Selon l'une des caractéristiques de l'invention, on n'injecte dans la zone de craquage, ou en amont, qu'une quantité de particules faible ou nulle. Ceci permet de supprimer les risques d'érosion de cette zone en laissant l'épaisseur de coke augmenter dans cette zone ou en évitant toute érosion notable, même dans le cas où, pour certaines charges, il ne peut être maintenu en certains points du faisceau tubulaire une couche de coke protectrice.

On préconise ainsi, en règle générale, de limiter fortement le taux moyen $\bar{q}$ de particules injectées au cours d'un cycle de vapocraquage en amont et/ou dans la zone de craquage à une valeur moyenne inférieure à 200 ppm et de préférence inférieure à 100 ppm, par rapport aux gaz craqués. De plus, il sera préférable de limiter le taux moyen de particules minérales angulaires sensiblement non poreuses (particules les plus agressives vis à vis de l'efficacité érosive), à une valeur inférieure à 60 ppm et de préférence inférieure à 30 ppm par rapport aux gaz craqués.

Si l'on rapproche ces valeurs des taux nécessaires à l'élimination complète du coke des tubes de pyrolyse, typiquement, d'après les essais effectués selon l'art antérieur, compris entre 2000 et 8000 ppm de particules minérales angulaires par rapport aux gaz craqués, on constate que le mode de décokage prépondérant des tubes de pyrolyse selon l'invention est bien par gazéification chimique, et non par érosion.

Une quantité de particules limitée peut cependant être injectée utilement dans les tubes de pyrolyse, plus particulièrement au début d'un cycle de vapocraquage, pour éliminer une partie notable du coke catalytique filamentaire qui se forme en début de cycle, et qui est beaucoup plus fragile. De préférence, on injectera au moins 50% de la quantité q de particules circulant dans les tubes de pyrolyse au cours d'un cycle de vapocraquage, pendant les 72 heures du début du cycle.

Selon une autre variante caractéristique de l'invention, on pourra injecter la totalité des particules érosives injectées en amont des moyens de trempe indirecte dans la zone de transfert.

Cette variante, qui correspond à $\bar{q} = 0$, pourra être préférée dans le cas où l'installation de vapocraquage possède un four supplémentaire permettant de maintenir la production lorsque l'un des fours est en décokage (cas fréquent).

Il est difficile de définir précisément les quantités de particules nécessaires au contrôle de l'encrassement de l'échangeur de trempe à un niveau faible, ou nul : en effet l'efficacité érosive dépend fortement de la vitesse de circulation des particules dans l'échangeur variable selon les types d'échangeurs et les installations, et d'autre part, la quantité de coke déposé, et sa fragilité, dépendent fortement des charges utilisées, des impuretés éventuelles (par exemple, traces d'asphaltènes, ou d'aromatiques lourds tels qu'ovalène, coronène pour certains distillats hydrotraités), ainsi que des conditions opératoires (sévérité de craquage, dilution).

Cette imprécision sur les quantités de particules nécessaires n'est pas gênante car la mesure de la température de sortie des moyens de trempe, même en conditions flexibles, permet un contrôle fiable du procédé.

De façon générale, on utilisera au cours d'un cycle de vapocraquage des taux moyens $[\bar{Q} + \bar{q}]$ de particules injectées en amont des moyens de trempe indirecte (échangeur "TLE") compris entre 20 et 1500 ppm par rapport aux gaz craqués, en particulier entre 50 et 800 ppm. Il est toutefois possible pour certaines charges, et surtout si l'on utilise des particules peu agressives, d'injecter des quantités plus importantes, allant par exemple jusqu'à 3000 ppm.

Le contrôle du procédé est en effet très facile, l'encrassement d'un échangeur de trempe pouvant être connu à partir de la simple température de sortie des effluents de cet échangeur : ceci permet de savoir si les quantités de particules injectées sont adéquates ou s'il faut les augmenter, ou au contraire les réduire.

Les particules peuvent être injectées en continu, mais les débits sont alors très faibles, ce qui rend le contrôle du débit délicat.

Aussi, on préfère injecter les particules en discontinu, séquentiellement, ce qui permet d'utiliser le même dispositif d'injection pour plusieurs échangeurs de trempe, ou plusieurs fours, en alimentant successivement les particules aux différents points d'injection dans l'installation.

De façon préférée, on injecte les particules érosives séquentiellement, à intervalles fixes ou variables compris entre 0,3 et 72 heures et de préférence entre 1 et 20 heures (pour chacun des échangeurs de trempe).

Les injections peuvent être faites à intervalles réguliers, par exemple en modulant la quantité de particules injectées pour obtenir l'effet désiré de contrôle de l'encrassement de l'échangeur de trempe.

Il est également possible d'injecter les particules (par exemple une quantité constante) lorsque la température des moyens de trempe indirecte (échangeurs "TLE") dépasse une valeur prédéterminée. Le taux moyen de particules par rapport aux gaz craqués, c'est à dire le rapport :

$$\bar{Q} + \bar{q} = \frac{\text{masse totale des particules injectées}}{\text{masse totale des gaz craqués}}$$

au cours d'un cycle de vapocraquage sera généralement compris entre 0,00002 et 0,0015 (ce qui correspond à l'intervalle de taux déjà décrit, de 20 à 1500 ppm) ; par contre le taux instantané de particules solides au cours d'une injection (réalisée typiquement de façon discontinue pendant le fonctionnement normal du vapocraquage) sera beaucoup plus élevé, typiquement compris entre 0,5 et 20% poids, et de préférence 1 et 10% poids par rapport aux gaz craqués.

Les particules utilisables pour le procédé selon l'invention, comprennent principalement deux catégories de particules solides :

- selon une première variante du procédé, on utilise des particules solides minérales sensiblement non poreuses, constituées de carbure de silicium, ou d'oxydes simples ou mixtes du silicium, de l'aluminium et du zirconium.

Ces particules sont très résistantes à l'attrition et, si elles comprennent au moins une fraction de particules angulaires, sont très efficaces pour l'élimination du coke. Si l'on utilise ces particules minérales, il est nécessaire de les récupérer, par exemple dans un cyclone, en aval de l'échangeur de trempe, afin qu'elles ne polluent pas les sections aval de traitement des gaz craqués et l'huile de pyrolyse, généralement vendue comme combustible.

- Selon une deuxième variante, on peut utiliser des particules de coke : coke de pétrole, obtenu selon le procédé fluide ou à chambres, coke métallurgique, ou anthracite calciné, broyés à la granulométrie voulue.

Ces particules sont plus sensibles à l'attrition que les précédentes ; leur efficacité d'élimination du coke déposé sur les parois de l'échangeur de trempe est également plus faible. Par contre, elles présentent le gros avantage d'être combustibles, et leur présence dans l'huile de pyrolyse, si leur concentration ne dépasse pas quelques centaines de ppm dans l'huile, ne pose pas de problèmes majeurs. En fonction des conditions locales, et de l'usage de l'huile de pyrolyse, on pourra donc injecter des particules de coke, avec une récupération simplifiée en sortie de l'échangeur de trempe, ou sans récupération, ce qui est quasiment exclu si l'on utilise des particules minérales.

De façon caractéristique, on utilisera des particules comprenant au moins 20% poids de particules angulaires, par exemple un mélange de deux types de particules différentes.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la majeure partie des particules de coke injectées ont subi, généralement avant le broyage final éventuel à la granulométrie voulue, au cours de leur processus de fabrication, une température au moins égale à 850 °C (par exemple une calcination à une température supérieure ou égale à 850 °C). Ces particules stabilisées à 850°C risquent beaucoup moins d'éclater lorsqu'elles sont introduites dans les gaz craqués, à cette température.

Les injections de particules sont généralement effectuées pendant le fonctionnement de l'installation, dans les conditions normales du vapocraquage ; le gaz porteur des particules dans les tubes de l'échangeur de trempe est alors le courant de gaz craqués.

Lorsque l'on craque des charges très lourdes telles que des distillats sous vide, et que l'on injecte, en mode discontinu, des particules solides, par exemple dans la zone de transfert, séparées et récupérées en aval de ces moyens de trempe, on a trouvé une variante de procédé très intéressante permettant d'éviter toute pollution des particules récupérées par des condensations de goudrons. Selon cette variante, on modifie la charge du four pendant la

phase d'injection des particules, en lui substituant une charge plus légère appartenant au groupe formé par la vapeur d'eau, les hydrocarbures de température d'ébullition inférieure à 250 °C et leurs mélanges .

Cette modification de la charge permet de véhiculer les particules par un gaz vecteur composé de vapeur d'eau seule, ou de gaz craqués de charges telles que du naphta, et d'éviter les condensations potentielles de goudrons lourds. On pourra utiliser cette variante du procédé à chaque fois que la pollution des particules récupérées s'avérera gênante.

Au niveau du fonctionnement avec modification de la charge, cette modification sera opérée pendant des durées courtes : Par exemple, on pourra réaliser une circulation de vapeur d'eau seule pendant une durée inférieure à deux heures, et de préférence inférieure à 1 heure et particulièrement de 0,3 heure, cette durée incluant la période où l'on injecte les particules. De telles interruptions très brèves du vapocraquage, le four restant relié aux sections aval, et balayé par de la vapeur d'eau ne perturbent pas beaucoup la production d'une installation comportant de nombreux fours. On considérera d'ailleurs que ces interruptions très brèves ne correspondent pas, selon la définition retenue, à un nouveau cycle de vapocraquage, et qu'un cycle de vapocraquage correspond à un fonctionnement continu ou sensiblement continu du craquage des hydrocarbures, pouvant comporter des interruptions très brèves du craquage, de durée inférieure à 2 heures.

Selon l'invention, le gaz vecteur véhiculant les particules est donc soit un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau (cas général), soit de la vapeur d'eau seule.

Selon une autre disposition caractéristique de l'invention, on peut injecter des particules de coke dans la zone de transfert, dont une partie notable au moins n'est pas récupérée avant la sortie des effluents du four, et circule donc jusqu'aux moyens aval de traitement des effluents. Ces particules de coke non récupérées ont une action d'élimination des dépôts résiduels dans les lignes en aval de l'échangeur de trempe. On a en effet constaté lors des essais pilote sur charge distillat sous vide, que la perte de charge de la ligne en aval de l'échangeur de trempe augmentait avec le temps de façon inattendue, alors même que cette ligne non refroidie n'aurait pas dû provoquer de condensation de goudrons, étant à une température supérieure à celle des parois de l'échangeur de trempe en amont, favorisant la condensation de ceux-ci. Une injection de particules de coke, de 20 à 100 ppm et en particulier de 50 à 100 ppm par rapport aux gaz craqués, s'est révélée efficace contre ces dépôts. On pourrait éventuellement réaliser directement une injection de coke en aval de l'échangeur mais cela nécessiterait des moyens de mise en oeuvre supplémentaire, évités selon cette disposition de l'invention.

Selon une autre disposition caractéristique de l'invention, applicable dans le cas où l'on injecte des particules dans la zone de transfert de façon discontinue pendant le fonctionnement du vapocraquage, on peut modifier ce fonctionnement au moment des injections de particules, en augmentant de 10 à 50% la vitesse de circulation des gaz craqués ; ceci peut-être réalisé par augmentation momentanée du débit d'hydrocarbures et de vapeur d'eau ou du seul débit de vapeur d'eau. L'intérêt de cette disposition est important car elle permet d'augmenter la vitesse et donc l'effet érosif des particules, et par conséquent de réduire la quantité de particules injectées ; ceci est particulièrement utile pour des particules de coke non récupérées, qui sont piégées en aval dans le fuel de pyrolyse.

Selon une disposition caractéristique, les particules injectées dans la zone de transfert peuvent être introduites en un ou plusieurs points où la vitesse de circulation est réduite d'au moins 25% par rapport à la vitesse de circulation dans la partie terminale de la zone de craquage. Ceci présente deux avantages importants : les particules introduites dans un gaz à vitesse réduite, acquièrent une énergie cinétique plus faible, ce qui, d'une part réduit fortement les risques d'érosion de la plaque tubulaire de l'échangeur, et d'autre part, réduit la production de "fines" par éclatement des particules sur la plaque tubulaire, ou sur un impacteur adapté.

Les points d'introduction des particules les mieux appropriés sont en général situés sur le cône d'entrée de l'échangeur de trempe. Ce cône d'entrée, par définition, fait partie de la zone de transfert, et non des moyens de trempe indirecte, ceux-ci correspondant à l'échangeur lui-même c'est-à-dire en fait aux tubes de circulation de gaz craqués, qui réalisent la trempe indirecte.

Les quantités de particules circulant dans la zone de craquage (2) étant, selon l'invention, insuffisantes pour éliminer l'essentiel du coke formé dans cette zone, l'invention prévoit un décokage chimique prépondérant, à intervalles relativement rapprochés, ou encore continu. Ce décokage chimique peut être réalisé selon plusieurs variantes qui ont en commun l'établissement de conditions de gazéification chimique accélérée du coke, ces conditions étant accélérées par rapport aux conditions normales du vapocraquage, où la vapeur d'eau a une action, limitée, de gazéification du coke, en particulier par la réaction du gaz à l'eau.

Une première variante consiste à accélérer la gazéification par une combustion du coke par circulation d'air ou de mélanges air/vapeur d'eau ; cette variante est le procédé classique de "décokage à l'air", le four étant déconnecté de l'aval, et l'alimentation en hydrocarbures interrompue.

Une seconde variante connue, consiste à interrompre l'alimentation de la charge hydrocarbonée et à gazéifier le coke par circulation de vapeur d'eau seule, ou de mélanges vapeur d'eau/hydrogène.

Ce "décokage à la vapeur" peut être réalisé soit en laissant le four connecté avec l'aval, soit en le déconnectant, pour ne pas mélanger des quantités notables de monoxydes de carbone CO avec les gaz craqués.

En dehors de ces dispositions connues de décokage, on a trouvé, de façon inattendue, des conditions nouvelles de décokage chimique très efficace, par injection en amont de la zone de craquage d'au moins un sel minéral catalyseur de gazéification du coke à la vapeur d'eau, dans les conditions normales du vapocraquage. Les composés actifs contiennent typiquement un ou plusieurs sels minéraux d'éléments du groupe des alcalins et alcalino-terreux, par exemple un sel d'un élément du groupe du potassium, du sodium, du lithium, du baryum et du strontium. Des sels minéraux actifs sont par exemple des précurseurs d'oxydes des éléments considérés, en particulier des carbonates, ou des précurseurs de carbonates tels que des acétates. Avantagusement on peut utiliser des compositions de sels dont le point de fusion est inférieur à 750° C, pour favoriser leur transfert sur les parois des tubes de pyrolyse. Des compositions voisines de l'eutectique, par exemple une composition équimolaire de carbonate de potassium et de carbonate de sodium, est bien adaptée. Si l'on veut injecter des composés incompatibles entre eux au niveau de leur stockage, on pourra utiliser plusieurs flux et plusieurs stockages.

Ces composés peuvent également être injectés en amont de la zone de craquage pendant des phases de "décokage à la vapeur d'eau", précédemment décrites, pour accélérer la gazéification (et seulement au cours de ces phases, si on craint une corrosion dans le cas d'une injection permanente).

Il est également possible d'injecter d'autres types de composés chimiques anticokage, par exemple du diméthyl-disulfure et / ou des composés phosphorés, notamment des phosphates ou phosphites, ou d'autres composés pouvant avoir une action anticokage (neutralisation de radicaux et / ou promotion de la gazéification du coke), ou de réduction de la formation du CO, ou encore une action anticorrosion.

Des exemples de composés phosphorés sont donnés dans le brevet français n° 2411876.

Lorsque l'on utilise, séquentiellement, un "décokage à la vapeur" de la zone de craquage, avec ou sans injection de composés chimiques catalyseurs de gazéification, cette zone restant en communication avec les moyens aval, on peut subdiviser l'effluent des moyens de trempe indirecte pendant ces phases de gazéification à la vapeur d'eau, en une mineure partie qui rejoint les moyens aval, et une majeure partie qui est soustraite au circuit des effluents de vapocraquage.

Ceci permet d'éliminer la majeure partie du monoxyde de carbone contenu dans les effluents du décokage à la vapeur, sans déconnecter le four.

L'invention prévoit également une installation de vapocraquage, pour la réalisation du procédé selon l'invention, comprenant au moins un four de vapocraquage comportant au moins une zone de craquage à tubes de pyrolyse reliée en aval par une conduite de transfert au moins à un échangeur de trempe indirecte des effluents dont le cône d'entrée fait partie de la conduite de transfert), et des moyens de traitement aval des effluents connectés audit échangeur, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- des moyens de dosage et d'injection de particules solides érosives, ces moyens étant raccordés d'une part à la conduite de transfert en amont de l'échangeur de trempe et d'autre part raccordés directement éventuellement aux tubes de pyrolyse ou en amont desdits tubes,
- des moyens de mesure de la température de l'effluent en sortie de l'échangeur de trempe, pour permettre le contrôle de son encrassement,
- et des moyens de décokage chimique reliés aux tubes de pyrolyse de la zone de craquage en leur amont, pour l'établissement de conditions de gazéification accélérée du coke dans cette zone.

L'invention prévoit également une installation telle que les particules sont introduites dans le cône d'entrée de l'échangeur de trempe, en au moins un point, le ou les points d'introduction étant situés sur le cône d'entrée, de telle façon que la section de passage locale des gaz craqués est supérieure d'au moins 25% à la section de passage de la partie initiale de la zone de transfert, ce qui réduit les risques d'érosion de la plaque tubulaire de l'échangeur et l'attrition des particules.

Selon une variante caractéristique, l'installation comporte des moyens de dosage et d'injection discontinue de particules de coke de diamètre moyen compris entre 0,07 et 4 mm, qui ont une bonne efficacité érosive et peuvent être séparées facilement, reliés à la conduite de transfert pour réaliser l'introduction de la totalité des particules de coke injectées en amont de l'échangeur de trempe.

Une installation selon l'invention utilise avantagusement, dans la zone de craquage, des tubes de pyrolyse reliés entre eux par des coudes qui pour la plupart au moins sont des coudes classiques non renforcés, ce qui élimine un surcoût d'installation très élevé.

L'invention prévoit également, selon une variante caractéristique, une installation qui comprend des moyens de dosage et d'injection en amont de la zone de craquage de composés chimiques catalyseurs de gazéification comprenant au moins un composé actif du groupe des sels minéraux d'un élément du groupe du sodium, du potassium, du lithium, du baryum et du strontium. Ces composés accroissent fortement la durée du cycle de vapocraquage.

Selon une réalisation très économique de l'installation, celle-ci comprend un dispositif de récupération simplifiée des particules de coke (particules de diamètre moyen compris entre 0,07 et 4 mm introduites dans la zone de transfert) ;

ce dispositif peut être installé sur au moins une ligne d'évacuation des effluents de vapocraquage refroidis, comprenant au moins une vanne de sortie four, le dispositif étant disposé entre la sortie des moyens de trempe indirecte tels qu'un échangeur de trempe et la vanne de sortie four. La ligne d'évacuation comporte, selon ce dispositif, un changement de direction brusque, du type à déviation simple d'un angle compris entre 30 et 180°, pour l'évacuation de la plus grande partie au moins des effluents de vapocraquage, une chambre de récupération des particules située au niveau du changement brusque ou en aval, reliée par un rétrécissement à un réservoir de réception des particules de coke récupérées, et des moyens de maintien de ce réservoir sous atmosphère incondensable aux conditions du réservoir. Ce dispositif met à profit l'inertie des particules pour les séparer du gaz, pour une partie au moins, du fait du changement de direction brusque. Ce dispositif est beaucoup plus économique que les dispositifs de type cyclone, où l'écoulement suit une trajectoire hélicoïdale.

Selon un dispositif caractéristique de l'une des variantes d'une installation suivant l'invention comportant des moyens de dosage et d'injection de particules de coke raccordés à la zone de transfert, et des moyens de séparation gaz/solides alimentés par les effluent de l'échangeur de trempe, l'installation comprend également des moyens de mise en oeuvre d'une circulation de particules de coke non récupérées, vers les moyens aval.

Par exemple, elle pourra comprendre des moyens d'introduction discontinue d'un courant gazeux, simultanément avec certaines au moins des injections de particules de coke, pour perturber le fonctionnement des moyens de séparation gaz/solides, et provoquer la circulation d'une partie au moins des particules de coke injectées, vers les moyens aval.

Ce dispositif est beaucoup plus simple qu'une injection de particules de coke en aval des moyens de séparation, car elle ne met en oeuvre qu'une introduction de gaz supplémentaire, et non des moyens supplémentaires d'introduction de particules.

Ce nouveau procédé selon l'invention est très supérieur au procédé antérieur tant du point de vue de la fiabilité et de la suppression des risques d'érosion dans des conditions flexibles, que du point de vue du coût d'investissement.

L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit faite à titre d'exemple en référence aux dessins annexés dans lesquels : la figure 1 représente schématiquement une installation de vapocraquage selon l'invention, comportant plusieurs dispositifs relatifs à différentes variantes caractéristiques selon l'invention. La figure 2 représente schématiquement deux modes de réalisation (figures 2A et 2B) d'une partie d'une installation de vapocraquage selon l'une des variantes caractéristiques de l'invention.

On se réfère d'abord à la figure 1 où l'on a représenté un four de vapocraquage (20), délimité par son enceinte, comprenant une zone (1) de préchauffage, à convection, une zone de craquage (2) à tubes de pyrolyse, située dans la zone de radiation du four, une zone de transfert (3) comprenant d'une part une ligne de transfert située juste à la sortie de la zone de craquage et d'autre part le cône d'entrée d'un échangeur de trempe (TLE), les tubes de circulation des gaz craqués dans cet échangeur constituant des moyens (4) de trempe indirecte des effluents de vapocraquage provenant de la zone (2), à travers la zone de transfert (3).

Les effluents de l'échangeur de trempe sont acheminés par une ligne (10) vers des moyens aval (6) de traitement des effluents refroidis, bien connus de l'homme de l'art, qui comportent par exemple des moyens de trempe directe, de fractionnement primaire, de compression, séchage, désulfuration, réfrigération et fractionnement final des constituants des gaz craqués, pour produire typiquement de l'éthylène, du propylène, une coupe C4, une fraction essence et une fraction fioul de pyrolyse.

La ligne (10) d'évacuation des effluents refroidis comprend également une vanne de sortie four (VF) permettant son isolement des moyens aval (6) et traverse un séparateur gaz/solides (S) pour la récupération des particules. Les particules récupérées dans le séparateur(S) tombent dans un réservoir de réception (12), par l'intermédiaire d'un conduit, formant rétrécissement, qui comporte une vanne d'isolement (13). Des moyens (21) tels que l'alimentation d'un débit limité de gaz de barrage (vapeur d'eau, azote ou fuel gaz) permettent de maintenir le réservoir de réception (12) sous atmosphère incondensable aux conditions du réservoir. Une ligne de décokage (19) est par ailleurs reliée à ce conduit, et comprend une vanne (VDK) dite vanne de décokage. Cette ligne est utilisée lors de phases de décokage à l'air, ou aux mélanges air/vapeur, pour l'évacuation des gaz de combustion du coke vers généralement une "fosse de décokage", non référencée ici.

Les particules contenues dans le réservoir 12 sont évacuées et éliminées ou recyclées par une ligne 30 vers des moyens d'injection 7.

Une ligne, raccordée à la ligne 10 et comportant une vanne (14) permet, éventuellement, de soustraire une majeure partie du gaz riche en CO, lors de phases particulières de décokage, à la vapeur d'eau seule ou par des mélanges vapeur d'eau/hydrogène, afin de réduire la teneur moyenne en CO des gaz craqués dans les moyens de traitement aval (6), lorsque l'on utilise cette disposition particulière de décokage, selon l'une des variantes caractéristiques de l'invention. La ligne (10) comprend également des moyens (16) de mesure de la température des effluents de l'échangeur de trempe, permettant le contrôle du procédé selon l'invention. Ces moyens 16 peuvent être reliés éventuellement aux moyens 7 de dosage et d'injection de particules solides. D'autres moyens tel qu'une ligne (25) permettent l'ali-

mentation d'un débit plus important de gaz pour perturber le fonctionnement des moyens de séparation (S) et laisser circuler des particules de coke vers les moyens aval (6), selon une variante du procédé permettant de décoker la ligne (10) et les lignes en aval de la ligne (10).

L'installation comprend donc également des moyens (7) de dosage et d'injection de particules solides, qui peuvent être introduits :

- dans la zone de transfert (3) reliant la zone de craquage (2) aux moyens de trempe indirecte (4), qui sont constitués par les tubes de circulation de gaz craqués de l'échangeur de trempe (TLE), via une ligne 7a,
- éventuellement dans la zone de craquage (2) ou en amont de cette zone, pour circuler dans au moins la partie terminale (dernière longueur droite), et généralement dans tout le serpentin de tubes de pyrolyse de la zone de craquage (2), via une ligne 7b.

Conformément à l'invention, 70 % poids au moins des particules sont introduites dans la zone de transfert (3). On pourrait, sans pour cela sortir du cadre de l'invention, introduire ces particules à la limite de la zone (3) au niveau de la traversée de l'enceinte de la zone de radiation du four, ou même quelques dizaines de cm en amont de cette traversée ; ceci ne présente cependant pas d'avantages.

Plus particulièrement, et selon une caractéristique préférée de l'invention, les particules sont injectées dans le cône d'entrée de cet échangeur, à un niveau tel que la section de passage locale des gaz craqués est plus grande d'au moins 25 %, par exemple de 40% à 400%, par rapport à la section de passage de ces gaz dans la partie initiale de la zone de transfert (3). Cette limitation de la vitesse des gaz aux points d'introduction des particules est très bénéfique, car elle réduit fortement les risques d'érosion de la plaque tubulaire de l'échangeur. Cette plaque tubulaire pourra également de manière particulièrement avantageuse être protégée par un impacteur, non représenté, situé dans le cône d'entrée du TLE, juste en aval des points d'introduction des particules, par exemple par un impacteur sensiblement opaque, ou opaque au moins à 70 % vu de l'arrivée des gaz dans ce cône d'entrée. En particulier, un impacteur perméable aux gaz, constitué par plusieurs chicanes, ou rangées de surfaces décalées les unes par rapport aux autres permettra à la fois de protéger la plaque tubulaire du TLE, et d'améliorer la distribution des particules injectées, dans les différents tubes de cet échangeur. Un tel impacteur sera schématisé sur la figure 2.

Les particules sont véhiculées depuis les moyens (7) jusqu'à leurs points d'introduction, par transport pneumatique au moyen d'un gaz porteur, par exemple de la vapeur d'eau, ou du fuel gaz, ou de l'azote.

Des moyens connus de l'homme de l'art tels que des vannes, aiguillages pneumatiques, vis d'alimentation, écluses, silos de stockage, moyens de pesée, permettent de mettre en oeuvre classiquement ces transferts de particules solides.

Conformément à l'une des variantes caractéristiques de l'invention, l'installation comprend des moyens (15) de dosage et d'injection de composés chimiques catalysant la gazéification du coke par la vapeur d'eau. Par exemple, on pourra utiliser des solutions aqueuses diluées de sels minéraux actifs, par exemple des solutions aqueuses diluées de carbonate de sodium et de carbonate de potassium, notamment de compositions proches de l'eutectique telle qu'une composition à 50 % molaires de ces deux carbonates.

On pourra également utiliser des acétates de composés actifs du groupe des alcalins et alcalino-terreux, par exemple une composition équimolaire d'acétate de sodium, d'acétate de potassium, d'acétate de lithium et d'acétate de baryum.

On peut également utiliser conjointement ces deux solutions (stockées et alimentées séparément pour éviter les problèmes de compatibilité).

Ces exemples non limitatifs de composés actifs ont montré une efficacité surprenante dans l'accélération de la gazéification du coke à la vapeur d'eau, permettant de réduire très fortement, voire de stopper le cokage des tubes de pyrolyse.

L'installation décrite à la figure 1 prévoit également d'injecter par les moyens (15), en mélange ou séparément, d'autres types de composés chimiques anticokage, en particulier de composés permettant de réduire la teneur en CO dans les gaz craqués, ou ayant des activités anticokage (par exemple de neutralisation de radicaux, avec ou sans catalyse de la gazéification à la vapeur d'eau).

On pourra par exemple injecter du diméthylsulfure (DMS), ou des composés solubles du phosphore dans un solvant approprié tel que eau, hydrocarbures, hydrocarbure/alcool, par exemple du benzyldiethylphosphite, dont l'activité est établie. On pourra également, de manière non limitative, utiliser des composés actifs du phosphore, du groupe des composés organiques (triethylphosphite, triphenylphosphite, et des phosphates ou phosphites solubles du sodium, potassium, lithium, baryum, et de préférence les composés ayant également un effet de catalyseur de gazéification et/ou une action anticorrosion.

En dehors des moyens (15), l'installation de la figure 1 comprend également d'autres moyens permettant d'établir des conditions de gazéification accélérée du coke dans la zone de craquage (2) : ces moyens comprennent des moyens d'introduction (par exemple la vanne (18)) d'air de décokage (AIR), et des moyens d'interruption de l'alimentation en

hydrocarbure (par exemple la vanne (17)), permettant la circulation de vapeur d'eau de décokage seule (éventuellement additionnée d'hydrogène par des moyens non représentés).

Enfin, l'installation comporte bien sûr des moyens d'introduction d'une charge d'hydrocarbures (HC), et des moyens d'introduction de vapeur d'eau de dilution (H_2O) dans la zone de craquage. Elle comprend également des moyens permettant d'augmenter le débit volumique de gaz craqués dans l'échangeur de trempe de 10% à 50%, au moment des injections de particules, par exemple des moyens (24) d'alimentation de vapeur d'eau supplémentaire. On pourrait également augmenter pendant les injections, le débit d'hydrocarbures. Cette augmentation du débit volume des particules accroît la vitesse, donc l'effet érosif, ce qui permet de réduire les quantités injectées. Ceci est particulièrement utile lorsque l'on injecte du coke non récupéré et/ou non recyclé. On peut également obturer de 4 à 30% des tubes de circulation de gaz craqués de l'échangeur de trempe afin d'accroître la vitesse de circulation et l'efficacité érosive.

On se réfère maintenant à la figure 2, et tout d'abord à la figure 2A, qui représente un échangeur de trempe à tubes de refroidissement des gaz craqués (4), avec son cône d'entrée dans lequel on introduit au cours d'un cycle de vapocraquage une quantité moyenne, Q, de particules solides provenant de moyens (7) de dosage, de transport et d'injection de particules solides. Les particules, introduites en un point au moins, du cône, donc en un point de la zone de transfert (3) tel que la vitesse des gaz craqués est inférieure d'au moins 25 % à la vitesse en partie initiale de la zone de transfert (3), ont une énergie cinétique fortement réduite, ce qui limite les risques d'érosion de la plaque tubulaire de l'échangeur. L'impacteur (23) disposé juste en aval des points d'introduction des particules est constitué par deux niveaux de surfaces d'impaction, décalées, de telle sorte qu'il est à la fois perméable aux gaz et opaque à au moins 70 %, et de préférence sensiblement 100 %, vu du conduit d'arrivée des gaz craqués. Cet impacteur fournit une protection supplémentaire très efficace de la plaque tubulaire contre l'érosion, et distribue également les particules de manière plus régulière dans les différents tubes de l'échangeur.

En sortie de l'échangeur de trempe, les gaz craqués sont véhiculés par la ligne (10), comportant des moyens (16) de mesure de la température des effluents de l'échangeur de trempe. Ces moyens (16) renseignent efficacement sur le degré d'encrassement de l'échangeur et permettent le contrôle du procédé, en modulant les quantités de particules injectées ou les fréquences d'injection, de manière à ce que l'augmentation de la température de sortie de l'échangeur ne dépasse pas 100°C par mois, et de préférence 50°C par mois. Avantagusement on limitera cette dérive de la température en dessous de 30°C par mois, ou l'on injectera les quantités de particules adaptées pour que la température de sortie de l'échangeur reste sensiblement constante.

Les effluents de vapocraquage refroidis évacués par la ligne 10 traversent la chambre (11) de séparation comportant une chicane imposant un changement de direction brusque à l'écoulement de gaz. Ce changement de direction brusque provoque la séparation d'une partie notable des particules véhiculées par le gaz, notamment de fragments de coke détachés des parois de la zone de craquage (2) ou des particules injectées selon le procédé. Les particules récupérées tombent dans le réservoir de réception (12), à travers un rétrécissement comportant une vanne (13) ; des moyens (21) permettent d'injecter un gaz inerte (plus exactement de point de condensation très bas), c'est-à-dire un gaz du groupe de la vapeur d'eau, du fuel gaz, de l'azote, ou de température de condensation inférieure ou égale à 100°C, à pression atmosphérique. Grâce au rétrécissement conforme à une caractéristique de l'invention, le gaz inerte fait barrage, en remontant dans la chambre (11), ce qui permet de garder les particules récupérées dans le réservoir (12) sans condensations, en maintenant ce réservoir à une température suffisante.

En fermant la vanne (13), située au niveau du rétrécissement, on peut isoler le réservoir (12) et vidanger les particules qu'il contient, grâce à des moyens (22) d'évacuation, gravitaire, mécanique (vis, notamment), ou pneumatique, comportant notamment une vanne.

La ligne de décokage (19), comportant la vanne de décokage (V_{DK}), qui est utilisée lors de phases de décokage à l'air de la zone de craquage (2) est reliée directement ou indirectement à la ligne (10), en amont de la vanne de sortie four (VF) pour permettre l'évacuation des effluents du décokage à l'air. De façon caractéristique selon l'invention, l'ensemble formé par la chambre (11), le réservoir (12) et leur conduit de liaison à rétrécissement, est disposé sensiblement au niveau du raccordement entre la ligne d'évacuation (10) et la ligne de décokage (19). Ceci permet de pouvoir récupérer dans le réservoir (12) non seulement une partie au moins des particules érosives injectées, mais également des fragments de coke formé sur les parois de la zone de craquage (2), et détaché de ces parois notamment pendant les phases de gazéification accélérée et en particulier pendant les phases de décokage à l'air ou aux mélanges air/vapeur, qui provoquent un effritement partiel du coke formé.

La figure 2-B représente la même partie de l'installation mais avec une variante dans le dispositif de récupération simplifiée de particules solides : la chambre de récupération (11) n'est pas traversée par l'écoulement de gaz craqués circulant dans la ligne (10), mais est située immédiatement après le changement de direction brusque (par exemple à une distance n'excédant pas 1.5 m, et de préférence inférieure à 0.8 m) Les particules solides véhiculées par l'écoulement ont tendance à continuer tout droit, sans réaliser de changement de direction brusque, de telle sorte qu'elles sont collectées dans la chambre (11) et récupérées dans le réservoir (12).

Les modes de réalisation décrits dans les figures 2-A et 2-B sont beaucoup plus économiques qu'une récupération classique par cyclone.

Le mode de récupération classique par cyclone, à très haute efficacité de récupération, sera préféré lorsque l'on injecte des particules minérales (donc non combustibles), pouvant provoquer une pollution importante des moyens de traitement aval (6) et en particulier du fuel de pyrolyse ; dans un tel cas, une récupération quasi totale des particules est souhaitable.

Par contre, les systèmes simplifiés de récupération, tels ceux présentés dans les figures 2-A et 2-B sont parfaitement adaptés aux variantes caractéristiques du procédé utilisant des particules de coke. En effet, il est considérablement moins gênant de polluer le fuel de pyrolyse par des particules de coke, qui sont combustibles. Il faut souligner par ailleurs que l'efficacité de ces dispositifs simplifiés de récupération est étroitement liée aux caractéristiques du procédé selon l'invention, et en particulier à l'injection prépondérante (70 % minimum) ou totale dans la ligne de transfert. On a en effet constaté de façon inattendue que des particules de coke injectées l'entrée de la zone (2), selon un débit q , et traversant donc les tubes (4) de l'échangeur de trempe en aval, avaient une efficacité de décokage de l'échangeur beaucoup plus faible que la même quantité de particules injectées dans le cône de l'échangeur, dans la zone de transfert (3). De plus, les particules de coke injectées à l'entrée de la zone de craquage (2) ne sont pratiquement pas récupérables, en aval de l'échangeur par des moyens simplifiés et de façon médiocre par un cyclone.

Au contraire, les particules injectées dans la zone (3), et particulièrement à un point du cône à vitesse ralentie de circulation des gaz craqués, sont à la fois plus efficaces pour le décokage, et récupérables de manière appréciable, par exemple à 60% par les moyens simplifiés, particulièrement pour les particules de coke de diamètre notable, compris entre 0.07 et 4 mm prévus pour cette variante caractéristique de l'invention.

L'interprétation de ces résultats peut être la suivante : les particules de coke introduites à l'entrée de la zone (2) impactent, en traversant cette zone, avec un grand nombre de coudes, à très haute vitesse (120 à 200 m/s typiquement). Ces particules éclatent alors en une poussière, peu efficace pour l'érosion de l'échangeur et très difficile à séparer du gaz.

L'invention se caractérise donc par un vapocraquage mettant en oeuvre conjointement un décokage essentiellement par érosion des échangeurs de trempe (TLE) et un décokage essentiellement chimique des tubes de la zone de craquage, avec des moyens simples et fiables de contrôle du procédé, et des moyens économiques de mise en oeuvre.

Ces deux aspects du procédé se renforcent mutuellement avec effet de synergie : En effet le décokage chimique seul, très efficace pour les tubes de pyrolyse, est peu efficace ou inefficace pour les tubes de l'échangeur de trempe : Ces tubes de l'échangeur (et la couche de coke adjacente) ont en effet une température opératoire comprise entre 300 et 400°C, température à laquelle aussi bien les réactions de combustion (à l'air) ou de gazéification à la vapeur d'eau (réaction du gaz à l'eau : $C+H_2O \rightarrow CO + H_2$) sont extrêmement lentes, même avec des additifs chimiques. D'autre part, le décokage érosif seul, très efficace pour l'échangeur de trempe, est également possible dans ces deux zones, de craquage et de trempe mais présente des risques technologiques dans la zone de craquage dans des conditions de fonctionnement variable.

Le procédé selon l'invention, qui prévoit d'injecter 70 % poids au moins des particules dans la zone de transfert, ces particules circulant alors à vitesse réduite (par rapport à la vitesse dans les tubes de pyrolyse), avec des températures de parois basses et dans des tubes sensiblement droits et sans coudes, ne présente plus de risques d'érosion importants.

Ainsi, en injectant 70 % ou de préférence 90 % poids, ou même la totalité des particules dans la zone de transfert (3), on peut limiter très fortement ou annuler les quantités de particules injectées au niveau ou en amont de la zone de craquage (2). Cette limitation (200 ppm maximum, 100 ppm de préférence, et notamment 60 ppm maximum, et 30 ppm de préférence pour les particules minérales angulaires) permet d'utiliser pour la zone de craquage (2) des tubes de pyrolyse reliés par des coudes classiques non renforcés.

Cet avantage est considérable : pour une installation de vapocraquage existante, la mise en oeuvre de l'invention peut être réalisée avec un investissement réduit d'environ 30 à 40 % par rapport à une mise en oeuvre avec changement des coudes existants par des coudes renforcés. L'économie est en fait notablement plus importante encore, si l'on tient compte des manques à gagner liés aux arrêts de production pour l'installation équipements supplémentaires.

L'installation et ses variantes caractéristiques, telles que schématisées dans les figures 1, 2-A, 2-B, fonctionne de la façon suivante, détaillée dans le descriptif qui suit, et illustrée et explicitée par une série d'exemples pratiques :

Les particules solides, qui peuvent être stockées dans un réservoir de grande capacité, de particules "neuves", ou dans un réservoir notamment de plus petite capacité contenant une dose de particules ayant déjà circulé dans une partie de l'installation, sont dosées, par exemple par pesage, et envoyées de manière discontinue, séquentiellement vers différentes parties de l'installation (par exemple de manière séquentielle dans les cônes d'entrée des différents échangeurs de trempe). Si la dose de particules a déjà circulé dans l'installation, on pourra si nécessaire faire un appoint de poudre neuve pour obtenir la quantité voulue, ou au contraire éliminer cette quantité de particules "usées" si ses qualités d'érosion du coke ou ses propriétés d'écoulement sont dégradées.

De préférence, les poudres sont injectées par doses, en discontinu. Une dose pourra typiquement comprendre de 2 à 300 Kg de particules, et de préférence de 5 à 100 Kg de particules.

A titre d'exemple, si l'on considère un échangeur de trempe, alimenté par les gaz craqués provenant de deux

serpentins de pyrolyse d'une zone de craquage (2), de capacité 10000 Kg/h (hydrocarbures + vapeur d'eau), un fonctionnement possible pourra être :

- Injecter toutes les 10 heures une dose de 30 Kg de particules à l'entrée de l'échangeur de trempe,
- injecter au cours d'un cycle de vapocraquage de 1000 heures (fonctionnement sous hydrocarbures + vapeur d'eau à capacité nominale), 6 doses de 20 Kg de particules, injectées dans les 72 premières heures du cycle, à l'entrée de la zone de craquage (2).

Dans cet exemple, la valeur de $\bar{Q}$ (Quantité de particules injectées dans la zone de transfert, par rapport aux gaz craqués au cours d'un cycle de vapocraquage) est de 300 ppm : en valeur moyenne 3 Kg/h de particules pour 10000 Kg/h de gaz craqués. La valeur de $\bar{q}$ est de 12 ppm (0,12 Kg/h de particules, en valeur moyenne sur tout le cycle de vapocraquage, pour 10000 Kg/h de gaz craqués).

Cet exemple est donc conforme à l'invention pour l'injection des particules, $\bar{Q}$ représentant 96% de $[\bar{Q} + \bar{q}]$. Cette condition n'est toutefois pas nécessairement suffisante : l'opérateur doit en effet, en fonction de la charge traitée adapter les quantités de particules pour que l'encrassement de l'échangeur de trempe reste modéré (plus précisément que l'augmentation de la température des effluents soit inférieure à 100°C par mois, et de préférence à 30°C par mois, ou même soit nulle). Pour cela, l'opérateur effectuera une surveillance de la température de sortie de l'échangeur, par observation de l'indicateur de température (16), et pourra être amené à modifier les quantités de particules injectées, notamment $\bar{Q}$. Il pourra par exemple augmenter $\bar{Q}$ en injectant des doses de particules de plus de 30 Kg, et/ou en augmentant la fréquence des injections, ou au contraire diminuer $\bar{Q}$ si la valeur utilisée paraît excédentaire. Cette observation pourra typiquement être faite une fois par jour, pour une charge connue, et à intervalles plus rapprochés lors de chaque changement de conditions opératoires.

Un autre fonctionnement possible consiste à injecter une dose dès que la température atteint une valeur prédéterminée (par exemple 430°C, si la température limite admissible est de 450°C). Ces opérations peuvent être réalisées par l'opérateur, manuellement ou automatisées.

Les doses de poudre peuvent être véhiculées par transfert pneumatique, au moyen d'un gaz porteur de température d'ébullition n'excédant pas 100°C à pression atmosphérique, typiquement de la vapeur d'eau, du fuel gaz (méthane ou méthane/hydrogène) ou de l'azote, en phase diluée ou en phase dense selon des techniques connues.

Trois options caractéristiques peuvent également être utilisées par l'opérateur :

a) Pour diminuer la consommation de particules, l'opérateur pourra, au moment des injections de particules, augmenter temporairement le débit de gaz craqués, par exemple de 10 à 50% volume, afin d'augmenter la vitesse et l'efficacité érosive des particules. Ceci sera particulièrement avantageux dans le cas d'injection de coke, en particulier non récupéré, et pourra être réalisé par augmentation du débit de vapeur par des moyens (24), tels qu'une vanne, de façon non limitative.

b) Si l'opérateur craint des condensations de goudrons sur les particules récupérées, pour certaines charges atypiques, très lourdes, l'opérateur pourra, au moment des injections de particules, interrompre l'alimentation des hydrocarbures, pour injecter les particules dans un courant de vapeur d'eau seule, de débit éventuellement modifié.

c) Si l'on craque des charges lourdes ou très lourdes et que l'on veut diminuer ou supprimer les risques d'encrassement résiduel de la ligne (10) d'évacuation des gaz craqués refroidis, notamment en aval des moyens de séparation et de récupération de particules (cyclone ou moyens simplifiés) et/ou de la vanne de sortie four (V_F), on peut mettre en oeuvre une circulation de particules de coke (de 5 à 200 ppm et de préférence de 10 à 100 ppm par rapport aux gaz craqués) dans la partie aval de la ligne 10 qui rejoint les moyens aval (6). De façon caractéristique, ces particules de coke peuvent être introduites dans la zone de transfert (3) et traverser, au moins pour une fraction notable les moyens de séparation sans être collectées, en utilisant un courant de gaz perturbant le fonctionnement des moyens de séparation et limitant l'efficacité de ces moyens.

Ce débit de gaz perturbant le fonctionnement des moyens de séparation (S, 11) est introduit par la ligne (25) et empêche la récupération d'une partie au moins des particules de coke injectées dans la zone de transfert (3).

Pour l'évacuation des particules récupérées, par exemple dans des dispositifs tels que ceux des figures 2-A et 2-B, l'opérateur pourra réaliser cette évacuation sans arrêter le cycle de vapocraquage, en fermant la vanne (13), en ouvrant la vanne (22), éventuellement avec des moyens additionnels non représentés (pneumatiques, mécaniques tels qu'une vis, ou écluse), ou simplement par évacuation gravitaire. Avantageusement on transférera les particules récupérées en divers points de l'installation, pour les stocker et/ou les retraiter avant de les recycler.

Pour la réalisation de phases de gazéification chimique accélérée du coke de la zone (2), plusieurs options peuvent être choisies :

a) l'opérateur peut réaliser un décokage conventionnel, par combustion du coke avec de l'air ou des mélanges air/vapeur d'eau, dès que la zone de craquage est encrassée à la valeur limite.

b) Un second mode de décokage consiste à réaliser un décokage à la vapeur d'eau seule, connu de l'homme de l'art, cette vapeur pouvant être éventuellement additionnée d'hydrogène.

Selon une variante caractéristique de l'invention, on pourra soustraire une majeure partie du courant de vapeur d'eau de décokage, chargée de CO et CO₂, au réseau de collecte des gaz craqués vers les moyens (6), pour diminuer la teneur en CO et CO₂ dans ces gaz craqués collectés.

c) Selon une variante caractéristique de l'invention, les conditions de décokage à la vapeur d'eau seule, telles qu'en b), peuvent être accélérées par des additions de catalyseurs chimiques de gazéification, déjà décrits, dont l'efficacité est très élevée de manière surprenante.

d) Enfin, l'opérateur peut allonger fortement la durée de cycle sous hydrocarbures, en injectant les composés chimiques catalyseurs de gazéification, d'activité intense et inattendue, par comparaison avec des additifs connus, pendant le fonctionnement normal du vapocraquage.

L'invention sera mieux comprise par les exemples suivants :

Exemple 1 comparatif -

On considère une installation de vapocraquage comprenant 10 fours et 20 échangeurs de trempe reliés en amont à des faisceaux de tubes de pyrolyse, ou serpentins, de 80 m de longueur de tubes d'un type à 8 longueurs droites verticales par faisceau de tubes. La vitesse de circulation moyenne est comprise entre 120 et 150 m/s dans la zone de craquage (2) et entre 60 et 90 m/s dans les tubes des échangeurs de trempe. Cette installation typique est prévue pour craquer du naphta, avec une durée de cycle d'environ 55 jours, le décokage étant réalisé à l'air et aux mélanges air/vapeur (et parfois hydrauliquement pour les échangeurs de trempe).

Si l'on alimente cette installation avec du kérosène ou des condensats bruts, ou du distillat sous vide hydrotraité, les durées de cycle tombent typiquement en dessous de 15 jours, ce qui rend l'installation très difficile à opérer, ou non opérable.

Si l'on alimente du gazole lourd ou du distillat sous vide vierge, les durées de cycle descendent en dessous de 7 jours, par exemple 2 jours, ce qui n'est pas acceptable.

Cette installation est donc incompatible avec une alimentation flexible. L'utilisation des moyens connus de décokage chimique (à l'air ou à la vapeur d'eau seule ou avec addition d'hydrogène) ne peut en effet éviter l'effondrement des durées de cycle du vapocraquage lorsque l'on craque des charges lourdes.

Exemple 2 comparatif -

On utilise le procédé avec élimination du coke par érosion au niveau de la zone de craquage et de l'échangeur de trempe pour obtenir un fonctionnement sensiblement continu. La mise en oeuvre de ce procédé requiert le changement de l'ensemble des coudes de la zone de craquage de chacun des fours, et leur remplacement par des coudes spéciaux renforcés (géométrie modifiée, épaisseur augmentée, éventuellement changement de matériaux).

Selon ce procédé, on laisse une couche de coke se former, par exemple en opérant le vapocraquage pendant 48 heures, sous charge naphta, puis en injectant des quantités de particules érosives de diamètre moyen inférieur à 150 micromètres, à l'entrée de la zone (2) en quantité suffisante pour éliminer la plus grande partie au moins du coke formé. On utilise par exemple 4500 ppm de corindon angulaire de diamètre moyen 70 micromètres, injectés en totalité à l'entrée de la zone de craquage (2), par injections espacées de 2 à 5 heures.

Cette quantité peut être modulée, par exemple portée à 5500 ppm lorsque l'on craque des charges lourdes (gazole, distillat sous vide), et également modulée à partir des indications fournies par les pyromètres mesurant les températures de peau des tubes.

Cette installation, qui n'est pas conforme à l'invention (en particulier $\bar{Q} = 0$), permet de réaliser un craquage de charges très diverses, dont les charges lourdes, mais présente des risques technologiques importants, au niveau de l'érosion des tubes de craquage en particulier lorsqu'elle est opérée dans des conditions variables avec flexibilité des charges alimentées.

Exemple 3 -

On considère la même installation que dans l'exemple 2, mais sans réaliser le changement des coudes de la zone

de craquage (2). On injecte une quantité moyenne de corindon, ou de carbure de silicium angulaire de diamètre moyen compris entre 100 et 300 micromètres, dans les cônes d'entrée des échangeurs de trempe.

On peut par exemple utiliser comme conditions d'injection :

- 5 - Sur charge naphta $\bar{Q} = 100$ ppm de particules injectées à intervalles de 12 à 18 heures,
- sur charge gazole ou distillat sous vide, $\bar{Q} = 300$ ppm de particules injectées à intervalles de 4 à 10 heures.

Ces valeurs étant modulées ultérieurement, séparément pour chaque échangeur de trempe, en fonction des indications de sa température de sortie, pour que celle-ci ne dérive pas plus de 20°C par mois, ou se stabilise. On pourra également

faire des injections supplémentaires si la température de sortie échangeur dépasse 430 ou 440°C (pour une limite admissible de 450°C).

Les particules sont récupérées par des cyclones en sortie des TLE, tamisées pour éliminer les fragments de coke grossiers éventuellement présents, et en partie au moins, recyclées, éventuellement après l'élimination des très fines particules.

La zone de craquage est décockée chimiquement, dès que les températures de peau atteignent leur valeur limite, par un mélange air/vapeur d'eau, ou de la vapeur d'eau seule.

Les durées de cycle qui s'établissent sont typiquement : 50 à 70 jours sur charge naphta, 40 à 60 jours sur charge gazole, et 25 à 45 jours sur charge gazole lourd ou distillat sous vide de qualité moyenne.

Cette installation, conforme à l'invention, ne réalise pas un vapocraquage sensiblement continu, mais permet d'opérer avec une grande sécurité vis à vis des problèmes technologiques (érosion), dans des conditions de flexibilité des charges. De plus, les équipements pour équiper un four existant sont beaucoup plus économiques que dans l'exemple 2, où le changement des coudes implique un surcoût supérieur à 30%.

Exemple 4 -

On considère l'installation de l'exemple 3, avec des moyens additionnels d'injection de composés chimiques :

- 80 ppm par rapport aux gaz craqués de composés chimiques (pourcentage poids des éléments alcalins K + Na), dilués pour former une solution aqueuse à 96% d'eau de composition équimolaire de carbonate de potassium et de carbonate de sodium, atomisée dans la charge en sortie de convection (HC + H₂O à 500°C)
- 80 ppm de benzyldiethylsulfite ajouté à la charge d'hydrocarbures, par rapport à cette charge.

Cette installation, selon l'invention, permet de fonctionner en régime flexible, avec des durées de cycle dépassant généralement 60 jours pour les charges considérées. On pourra également injecter une faible quantité $\bar{q}$ de carbone de silicium angulaire de diamètre moyen 70 micromètres, par exemple $\bar{q} = 15$ ppm à l'entrée de la zone (2), pour accroître la durée de cycle (de 5 à 20%). Cette injection est réalisée pendant les 72 premières heures du cycle.

Dans les installations des exemples 3 et 4, les injections de particules sont réalisées pendant le fonctionnement normal du vapocraquage. En variante, on peut également, dans le cas de charges lourdes, réaliser des injections en interrompant pendant une durée très brève la charge d'hydrocarbures, par exemple une injection toutes les 10 heures de particules, en passant pendant 10 minutes au moment de l'injection, en circulation de vapeur d'eau seule, à un débit accru.

On pourra également, notamment en plus des injections de particules minérales récupérées, faire circuler dans la ligne d'évacuation (10) une petite quantité (par exemple 40 ppm par rapport aux gaz craqués) de particules de coke, non récupérées (grâce à une injection de gaz pour dégrader l'efficacité des cyclones ou moyens simplifiés de récupération des particules), pour éliminer les dépôts de coke résiduel dans cette ligne d'évacuation (10) et dans les lignes aval.

Exemple 5 -

On considère une installation de vapocraquage modifiée pour obtenir une flexibilité des charges partielles : C₂, C₃, C₄, Naphta, Condensats bruts (mélange de naphta avec des fractions de kérosène et gazole).

L'installation décrite dans les figures 2-A et 2-B (par exemple 2-A) est très bien adaptée à une telle flexibilisation partielle. On injecte dans les cônes d'entrée des échangeurs de trempe des particules de coke métallurgique calciné au dessus de 850°C, broyé, de granulométrie moyenne (50% poids) de 70 à 800 micromètres, qui est partiellement récupéré dans la chambre (11) et le réservoir (12).

On peut injecter de 20 à 400 ppm de coke, par injections espacées de 8 à 12 heures par exemple, pour limiter la dérive de la température de sortie à 30°C par mois maximum. L'efficacité des particules peut être accrue en augmentant, au moyen des injections, le débit volume de gaz craqués de 20 à 30% par addition de vapeur d'eau supplémentaire.

Le décockage des tubes de pyrolyse de la zone (2), pour les exemples 4 et 5 peut être réalisé à la vapeur d'eau,

ou avec des mélanges air/vapeur, ou bien utiliser des additifs chimiques catalyseurs de gazéification, soit au cours du vapocraquage soit pendant des phases de décokage à la vapeur d'eau.

L'invention, selon diverses variantes, permet donc d'opérer avec une flexibilité importante des charges, de manière compatible avec les installations existantes, en particulier en conservant des échangeurs de trempe existants qui donnent un bilan énergétique favorable, et ceci de manière économique et technologiquement fiable, ce qui ne pouvait être réalisé par aucun des procédés connus.

Revendications

1. Procédé de vapocraquage de charges hydrocarbonées dans une installation de vapocraquage comportant au moins un four de vapocraquage qui comprend au moins une zone de craquage (2) à tubes de pyrolyse, reliée par une zone de transfert (3) à des moyens (4) de trempe indirecte des effluents de la zone de craquage (2), et des moyens aval (6) de traitement de ces effluents refroidis, le procédé comprenant l'injection de particules solides érosives en amont des moyens de trempe indirecte (4) pour éliminer une partie au moins des dépôts carbonés situés sur les parois internes de l'installation, la zone de craquage restant en communication avec les moyens aval (6) pendant les phases d'injection de particules, le procédé étant caractérisé en ce que :

a - On injecte, au cours d'un cycle de vapocraquage, des particules solides érosives de diamètre moyen compris entre 0,02 et 4 mm, en au moins un point de la zone de transfert (3), les particules circulant alors dans les moyens de trempe indirecte, véhiculées par un gaz porteur dont la vitesse moyenne est comprise entre 20 et 180 m/s,

- Le taux moyen, $\bar{Q}$, de particules injectées dans la dite zone de transfert au cours d'un cycle de vapocraquage, par rapport aux gaz craqués, étant au moins égal à 0,7 fois le taux moyen global, $[\bar{Q} + \bar{q}]$, de particules injectées en amont des moyens de trempe indirecte (4) au cours du même cycle de vapocraquage, $\bar{q}$ étant le taux moyen de particules introduites dans et/ou en amont de ladite zone de craquage.
- Le taux moyen global, $[\bar{Q} + \bar{q}]$, de particules injectées étant déterminé pour limiter l'augmentation de la température de sortie des moyens de trempe indirecte (4) à une valeur inférieure à 100°C par mois, et de préférence inférieure à 50°C par mois.

b - On établit dans la zone de craquage (2), de manière continue, ou discontinue à intervalles n'excédant pas 4 mois, et de préférence 3 mois des conditions de gazéification chimique accélérée du coke, afin de maintenir le fonctionnement de la zone de craquage.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le taux moyen, $\bar{q}$, de particules solides injectées en amont de la zone de craquage (2) et/ou dans ladite zone par rapport aux gaz craqués, est inférieur à 200 ppm, et de préférence à 100 ppm, au cours d'un cycle de vapocraquage, et en particulier que le taux moyen de particules minérales angulaires sensiblement non poreuses, par rapport aux gaz craqués est inférieur à 60 ppm et de préférence à 30 ppm.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la totalité des particules érosives injectées en amont des moyens (4) de trempe indirecte, est injectée dans la dite zone de transfert (3), la valeur de $\bar{q}$ étant nulle.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le taux moyen, $[\bar{Q} + \bar{q}]$, de particules injectées en amont des moyens de trempe indirecte, par rapport aux gaz craqués est compris entre 20 et 3000 ppm, au cours d'un cycle de vapocraquage.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les particules injectées dans la zone de transfert (3) sont des particules de coke.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la majeure partie au moins des particules de coke injectées ont subi, au cours de leur processus de fabrication, une température au moins égale à 850°C.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les particules injectées sont des particules minérales du groupe formé par le carbure de silicium et les oxydes simples ou mixtes du silicium, de l'aluminium et du zirconium.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les particules solides comprennent au moins 20 % poids de particules angulaires.
- 5 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on injecte au cours d'un cycle de vapocraquage un taux moyen $[\bar{Q} + \bar{q}]$ de particules suffisant pour limiter l'augmentation de la température de sortie des moyens (4) de trempe indirecte à une valeur inférieure à 30°C par mois, au cours du cycle de vapocraquage.
- 10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on détermine le taux moyen, $[\bar{Q} + \bar{q}]$, de particules injectées, au cours d'un cycle de vapocraquage, pour sensiblement stabiliser la température des effluents des moyens (4) de trempe indirecte.
- 15 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on injecte des particules lorsque la température des effluents des moyens (4) de trempe indirecte dépasse une valeur prédéterminée.
- 20 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on injecte les particules érosives de façon discontinue à des intervalles, fixes ou variables, compris entre 0,3 et 72 heures et de préférence entre 1 et 20 heures.
- 25 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, pour le craquage de charges comprenant des charges lourdes, le procédé consistant à injecter de façon discontinue des particules solides dans la zone de transfert (3), à les séparer des gaz craqués refroidis, en aval des dits moyens (4), et à récupérer ces particules, caractérisé en ce que l'on modifie la charge du four pendant les phases d'injection des particules, en lui substituant une charge plus légère appartenant au groupe formé par la vapeur d'eau, les hydrocarbures de température d'ébullition inférieure à 250°C, et leurs mélanges.
- 30 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on injecte des particules dans la zone de transfert (3), de façon discontinue, pendant le fonctionnement normal du vapocraquage, la quantité instantanée de particules par rapport aux gaz craqués étant comprise entre 0,5 et 20 % poids, et de préférence entre 1 et 10 % poids.
- 35 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on injecte des particules dans la zone de transfert (3), de façon discontinue, pendant un fonctionnement du vapocraquage modifié par augmentation de 10 à 50% de la vitesse de circulation des gaz craqués, au moment des injections de particules.
- 40 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'on injecte des particules de coke dans la zone de transfert, dont une partie notable au moins n'est pas récupérée avant la sortie des effluents du four, et circule jusque vers les moyens aval (6).
- 45 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les particules injectées dans la zone de transfert (3) sont introduites en un ou plusieurs points où la vitesse de circulation est réduite d'au moins 25 % par rapport à la vitesse de circulation dans la partie initiale de la zone de transfert (3).
- 50 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que lesdites conditions de gazéification chimique accélérée sont des conditions de combustion du coke par circulation de gaz du groupe de l'air et des mélanges air/vapeur d'eau.
19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que lesdites conditions de gazéification chimique accélérée sont des conditions de gazéification du coke à la vapeur d'eau, par circulation de gaz du groupe de la vapeur d'eau et des mélanges vapeur d'eau/hydrogène, l'alimentation de la charge hydrocarbonée étant interrompue.
20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'on accélère la gazéification par la vapeur d'eau, grâce à une injection de sels minéraux catalyseurs de gazéification en amont de la zone de craquage (2).
- 55 21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que lesdites conditions de gazéification chimique accélérée comprennent des conditions de gazéification du coke à la vapeur d'eau, par circulation du mélange hydrocarbures/ vapeur d'eau dans les conditions du vapocraquage, accélérée par l'injection de sels minéraux catalyseurs de gazéification en amont de la zone de craquage (2).

22. Procédé selon l'une des revendications 20 et 21, caractérisé en ce que les catalyseurs de gazéification comprennent des sels minéraux d'éléments du groupe des alcalins et alcalino-terreux par exemple des sels d'éléments du groupe du potassium, du sodium, du lithium, du baryum, du strontium.
- 5 23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que l'on injecte pendant le vapocraquage des composés anticokage, par exemple des composés du groupe du diméthylsulfure et des composés phosphorés.
- 10 24. Procédé selon l'une des revendications 19 et 20, caractérisé en ce que l'on établit séquentiellement des conditions de gazéification par la vapeur d'eau dans la zone de craquage (2), ladite zone (2) restant en communication avec les moyens aval de trempe directe (6), et que l'on subdivise l'effluent des moyens de trempe indirecte (4) pendant les phases de gazéification, en une mineure fraction qui rejoint les moyens aval de trempe directe (6), et une majeure fraction qui est soustraite au circuit des effluents de vapocraquage.
- 15 25. Installation de vapocraquage d'hydrocarbures comprenant au moins un four de vapocraquage (20) comportant au moins une zone de craquage (2) à tubes de pyrolyse, reliée en aval par une conduite de transfert (3) à un échangeur de trempe indirecte (4), et des moyens de traitement aval des effluents connectés audit échangeur, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- 20
 - des moyens (7) de dosage et d'injection de particules solides érosives, ces moyens (7) étant raccordés directement d'une part à la conduite de transfert (3) pour réaliser l'introduction dans cette conduite de 70 % poids au moins des particules solides injectées en amont de l'échangeur de trempe (4), et d'autre part raccordés directement, éventuellement à la zone de craquage ou en amont de ladite zone.
 - des moyens de mesure de la température de l'effluent en sortie de l'échangeur de trempe (4), pour le contrôle de son degré d'encrassement,
 - 25 et des moyens de décokage chimique (15, 17, 18) reliés aux tubes de pyrolyse de la zone de craquage (2) en leur amont, pour l'établissement de conditions de gazéification accélérée du coke dans cette zone (2).
- 30 26. Installation de vapocraquage, selon la revendication 25, caractérisée en ce que les moyens de décokage chimique comprennent des moyens de dosage et d'injection de composés chimiques catalyseurs de gazéification.
- 35 27. installation de vapocraquage, selon l'une des revendications 25 et 26, caractérisé en ce que les tubes de pyrolyse de la zone de craquage (2) sont reliés entre eux par des coudes qui sont, pour la plupart d'entre eux au moins, des coudes classiques non renforcés.
- 40 28. Installation de vapocraquage selon l'une des revendications 25 à 27, caractérisée en ce que les particules sont introduites dans le cône d'entrée de l'échangeur de trempe (4) en au moins un point, le ou les points d'introduction étant situés sur le cône d'entrée de telle façon que la section de passage locale des gaz craqués est supérieure d'au moins 25 % à la section de passage de la partie initiale de la zone de transfert (3).
- 45 29. Installation de vapocraquage, selon l'une des revendications 25 à 28, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens (7) de dosage et d'injection discontinue de particules de coke, ces moyens (7) étant reliés à la conduite de transfert (3) pour réaliser l'introduction dans cette conduite de la totalité des particules de coke injectées en amont de l'échangeur de trempe (4).
- 50 30. Installation de vapocraquage d'hydrocarbures selon la revendication 29 comprenant un four de vapocraquage comportant au moins une ligne (10) d'évacuation des effluents de vapocraquage refroidis, qui comprend au moins une vanne de sortie four (VF), caractérisé en ce que cette ligne d'évacuation (10) comporte, entre la sortie des moyens de trempe indirecte (4) et la vanne de sortie four (VF), un changement de direction brusque, du type à déviation simple d'un angle compris entre 30 et 180°, pour l'évacuation de la plus grande partie au moins des effluents de vapocraquage, une chambre de récupération de particules (11) située au niveau du changement brusque, ou en aval, reliée par un rétrécissement à un réservoir (12) de réception des particules de coke récupérées et des moyens (21) de maintien du réservoir (12) sous atmosphère incondensable aux conditions du réservoir.
- 55 31. Installation de vapocraquage, selon la revendication 30, comprenant également une ligne de décokage (19), raccordée à la ligne 10 d'évacuation de gaz craqués refroidis et comportant une vanne V_{DK} , caractérisée en ce que l'ensemble constitué par la chambre de récupération de particules (11), le réservoir de réception (12) et le rétrécissement, est situé au niveau du raccordement entre la ligne d'évacuation (10) et la ligne de décokage (19).

32. Installation de vapocraquage, selon l'une des revendications 30 et 31, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens d'isolement du réservoir de réception (12) au moyen d'une vanne (13) située au niveau du dit rétrécissement et des moyens (22) d'évacuation des particules contenues dans le réservoir (12).

33. Installation de vapocraquage, selon l'une des revendications 25 à 32, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens (24) d'augmentation du débit volumique de gaz craqués dans l'échangeur de trempe, au moment des injections de particules, lesdits moyens (24) étant raccordés aux tubes de pyrolyse ou à leur amont.

34. Installation de vapocraquage selon l'une des revendications 25 à 33, comprenant des moyens (7) de dosage et d'injection de particules de coke raccordés à la zone de transfert (3), des moyens (S, 11) de séparation gaz/solides alimentés par les effluents de l'échangeur de trempe (4), caractérisée en ce qu'elle comprend également des moyens d'introduction discontinue d'un courant gazeux, simultanément avec certaines au moins des injections de particules de coke, pour perturber le fonctionnement des moyens de séparation (S, 11) et provoquer la circulation d'une partie au moins des particules de coke injectées, vers les moyens aval (6).

35. Installation de vapocraquage selon l'une des revendications 25 à 34, caractérisée en ce qu'elle comprend un échangeur de trempe (4) dont 4 à 30% des tubes de circulation de gaz craqués sont obturés.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Dampfcracken kohlenwasserstoffhaltiger Chargen in einer Dampfcrackanlage, die wenigstens einen Dampfcrackofen umfaßt, der wenigstens über eine Crackzone (2) mit Pyrolyserohren verfügt, die mit einer Transferzone (3) mit Mitteln (4) zur indirekten Abschreckung der Abströme aus der Crackzone (2) sowie abströmseitigen Mitteln (6) zur Behandlung dieser gekühlten Abströme verbunden ist, wobei das Verfahren die Injektion erosiver Feststoffpartikel in Anströmrichtung vor den Mitteln zur indirekten Abschreckung (4) umfaßt, um wenigstens einen Teil der kohlenstoffhaltigen Abscheidungen, die sich auf den Innenwandungen der Installation befinden, zu eliminieren, wobei die Crackzone in Verbindung mit den abströmseitigen Mitteln (8) während den Phasen der Injektion der Partikel in Verbindung bleibt, wobei das Verfahren sich dadurch auszeichnet, daß:

a) man während eines Dampfcrackzyklus erosive Feststoffpartikel von einem mittleren Durchmesser zwischen 0,02 und 4 mm an wenigstens einer Stelle der Transferzone (3) injiziert, wobei die Partikel dann in den Mitteln der indirekten Abströmung zirkulieren und durch ein Trägergas befördert werden, dessen mittlere Geschwindigkeit zwischen 20 und 180 m/s beträgt,

- wobei die mittlere Menge $\bar{Q}$ von in diese Transferzone während eines Dampfcrackzyklus injizierten Partikeln, bezogen auf die gecrackten Gase, wenigstens gleich dem 0,7fachen der mittleren globalen Menge $[\bar{Q} + \bar{q}]$ von anströmseitig der Mittel zur indirekten Abschreckung (4) während ein und des gleichen Dampfcrackzyklus ist, wobei $\bar{q}$ die mittlere Menge von Partikeln ist, die in und/oder vor diese Crackzone eingeführt wurden,
- die mittlere Gesamtmenge $[\bar{Q} + \bar{q}]$ von injizierten Partikeln bestimmt wird, um die Erhöhung der Austrittstemperatur der Mittel zur indirekten Abschreckung (4) auf einen Wert von weniger als 100°C pro Monat und bevorzugt weniger als 50°C pro Monat zu begrenzen,

b) man in der Crackzone zwei kontinuierlich oder diskontinuierlich in Intervallen, die vier Monate, bevorzugt drei Monate, nicht überschreiten, Bedingungen der chemischen beschleunigten Vergasung des Kokes herstellt, um die Funktionsweise der Crackzone aufrecht zu erhalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Menge $\bar{q}$ von vor der Crackzone (2) und/oder in diese Crackzone injizierten Partikel, bezogen auf die gecrackten Gase, unter 200 ppm und bevorzugt unter 100 ppm während eines Dampfcrackzyklus liegt und daß insbesondere die mittlere Menge mineralischer spitzwinkliger, im wesentlichen nicht poröser Partikel, bezogen auf die gecrackten Gase, unter 60 ppm und bevorzugt unter 30 ppm liegt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtheit der vor den Mitteln zur indirekten Abschreckung injizierten erosiven Partikel in diese Transferzone (3) injiziert wird, wobei der Wert von $\bar{q}$ gleich Null ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Menge $[\bar{Q} + \bar{q}]$ von vor den Mitteln zur indirekten Abschreckung injizierten Partikeln, bezogen auf die ge crackten Gase, zwischen 20 und 3000 ppm während eines Dampfcrackzyklus ist.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die in die Transferzone (3) injizierten Partikel Kokspartikel sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der größere Teil wenigstens der injizierten Kokspartikel während ihres Herstellungsverfahrens eine Temperatur von wenigstens 850°C erfahren hat.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die injizierten Partikel mineralische Partikel der Gruppe sind, die gebildet sind durch das Carbit des Siliziums, die einfachen oder gemischten Oxide des Siliziums, des Aluminiums und des Zirkons.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffpartikel wenigstens 20 Gewichtsprozent spitzwinkliger Partikel umfassen.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man während eines Dampfcrackzyklus eine mittlere Menge $[\bar{Q} + \bar{q}]$ von Partikeln injiziert, die ausreichen, um die Erhöhung der Austrittstemperatur der Mittel zur indirekten Abschreckung (4) einen Wert unter 30°C pro Monat während des Dampfcrackzyklus zu begrenzen.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die mittlere Menge $[\bar{Q} + \bar{q}]$ von injizierten Partikeln während eines Dampfcrackzyklus bestimmt, um im wesentlichen die Temperatur der Abströme aus den Mitteln (4) zur indirekten Abschreckung zu stabilisieren.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Partikel injiziert, wenn die Temperatur der Abströme aus den Mitteln (4) zur indirekten Abschreckung einen vorbestimmten Wert überschreitet.
- 35 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die erosiven Partikel diskontinuierlich in Intervallen, festen oder variablen, injiziert, die zwischen 0,3 und 72 Stunden, bevorzugt zwischen 1 und 20 Stunden liegen.
- 40 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Crackung von schwere Chargen enthaltenden Chargen, wobei das Verfahren darin besteht, diskontinuierlich Feststoffpartikel in die Transferzone (3) zu injizieren, ge crackte gekühlte Gase hinter diesen Mitteln (4) abzutrennen und diese Partikel zu gewinnen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Charge des Ofens während der Phase der Injektion der Partikel modifiziert, indem man hierfür eine leichtere Charge substituiert, die zu der durch Wasserdampf, Kohlenwasserstoffe von einer Siedetemperatur unterhalb 250°C und deren Gemischen gebildete Gruppe gehört.
- 45 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man Partikel in die Transferzone (3) diskontinuierlich während der normalen Dampfcrackfraktion injiziert, wobei die augenblickliche Menge von Partikeln bezogen auf die ge crackten Gase zwischen 0,5 und 20 Gewichtsprozent, bevorzugt zwischen 1 und 10 Gewichtsprozent, liegt.
- 50 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man Partikel in die Transferzone (3) diskontinuierlich während einer Funktion des Dampfcrackens injiziert, die modifiziert ist durch die Erhöhung von 10 bis 50 % der Zirkulationsgeschwindigkeit der ge crackten Gase, und zwar im Augenblick der Injektion der Partikel.
- 55 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man Kokspartikel in die Transferzone injiziert, von denen wenigstens ein beachtlicher Teil nicht vor dem Austritt der Abströme aus dem Ofen rückgewonnen wird und gegen die abströmseitigen Mittel (6) zirkuliert.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die in die Transferzone (3) injizierten Partikel an einer oder mehreren Stellen eingeführt werden, wo die Zirkulationsgeschwindigkeit um wenigstens 25 %, bezogen auf die Zirkulationsgeschwindigkeit, im Anfangsteil der Transferzone (3) eingeführt werden.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß diese Bedingungen der beschleunigten chemischen Vergasung Verbrennungsbedingungen des Kokes durch Zirkulation von Gas aus der Gruppe Luft und Luft-/Wasserdampfgemischen sind.
- 5 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß diese Bedingungen der beschleunigten chemischen Vergasung Vergasungsbedingungen des Kokes bei Wasserdampf durch Zirkulation des Gases der Gruppe Wasserdampf und Gemischen aus Wasserdampf/Wasserstoff sind, wobei die Speisung der kohlenwasserstoffhaltigen Charge unterbrochen wird.
- 10 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vergasung durch Wasserdampf dank einer Injektion von mineralischen Katalysatorsalzen der Vergasung vor der Crackzone (2) beschleunigt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß diese Bedingungen der beschleunigten chemischen Verdampfung Vergasungsbedingungen des Kokes unter Wasserdampf, durch Zirkulation des Kohlenwasserstoff/Wasserdampfgemisches unter Bedingungen der Dampfcrackung umfassen, beschleunigt durch Injektion von mineralischen Katalysatorsalzen der Vergasung vor der Crackzone (2).
- 15 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Vergasungskatalysatoren mineralische Salze der Elemente der Gruppe der Alkalis und Erdalkalis umfassen, beispielsweise Salze der Elemente der Gruppe Kalium, Natrium, Lithium, Barium und Strontium.
- 20 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man während des Dampfcrackens Antiverkokungsverbindungen, beispielsweise Verbindung aus der Gruppe Dimethyldisulfid und phosphorhaltige Verbindungen injiziert.
- 25 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß man sequentiell Vergasungsbedingungen durch Wasserdampf in der Crackzone (2), wobei diese Zone (2) in Verbindung mit den abströmseitigen Mitteln der direkten Abschreckung (2), herstellt, wobei diese Zone (2) in Verbindung mit den abströmseitigen Mitteln (6) der direkten Abschreckung stehen; und daß man den Abstrom der Mittel der indirekten Abschreckung (4) während der Vergasungsphasen in eine kleinere Fraktion, die die abströmseitigen Mittel der direkten Abschreckung (6) wiedergewinnt und eine größere Fraktion unterteilt, die dem Kreis der Dampfcrackabströme ausgesetzt ist.
- 30 25. Installation zur Dampfcrackung von Kohlenwasserstoffen, wenigstens einem Dampfcrackofen (20) umfassend, der über wenigstens eine Crackzone (2) mit Pyrolyserohren verfügt, die abströmseitig über eine Transferleitung (3) mit einem Wärmeaustauscher der direkten Abschreckung (4) verbunden ist sowie abströmseitige Behandlungsmittel, die mit diesem Wärmeaustauscher verbunden sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt:
 - Mittel (7) zur Dosierung und Injektion von festen erosiven Partikeln, wobei diese Mittel (7) direkt einerseits mit der Transferleitung (3) zur Realisierung des Einführens in diese Leitung von 70 Gewichtsprozent wenigstens der injizierten Feststoffpartikel, die vor dem Wärmeaustauscher (4) eingeführt werden und andererseits direkt ggf. mit der Crackzone oder in Strömungsrichtung vor dieser Zone verbunden sind,
 - Mittel zum Messen der Temperatur des Abstromes am Austritt aus dem Abschreckwärmeaustauscher (4) zur Regelung seines Verschmutzungsgrades,
 - und Mittel der chemischen Entkokung (15, 17, 18), die mit den Pyrolyserohren der Crackzone (2) anströmseitig verbunden sind, um Bedingungen der beschleunigten Vergasung des Koks in dieser Zone (2) herzustellen.
- 35 26. Installation zur Dampfcrackung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel der chemischen Entkokung Mittel zur Dosierung und Injektion von chemischen Verbindungen als Vergasungskatalysator umfassen.
- 50 27. Installation zur Dampfcrackung nach einem der Ansprüche 25 und 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyserohre der Crackzone (2) untereinander über Krümmer verbunden sind, die für den größeren Teil hiervon wenigstens übliche nicht verstärkte Krümmer sind.
- 55 28. Installation zur Dampfcrackung nach einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in den Eintrittskonus des Abschreckwärmeaustauschers (4) an wenigstens einer Stelle eingeführt sind, wobei die Einführungsstelle(en) auf dem Eintrittskonus derart angeordnet ist bzw. sind, daß der lokale Durchlaßquerschnitt der gecrackten Gase um wenigstens 25 % größer als der Durchlaßquerschnitt des Anfangsteils der Transferzone (3) ist.

29. Installation zur Dampfcrackung nach einem der Ansprüche 25 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß sie Mittel (7) zur diskontinuierlichen Dosierung und Injektion von Kokspartikeln umfaßt, wobei diese Mittel (7) mit der Transferleitung (3) verbunden sind, um die Einführung in diese Zone der Gesamtheit der vor dem Abschreckwärmeaustauscher (4) injizierten Kokspartikel zu realisieren.

30. Installation zur Dampfcrackung von Kohlenwasserstoffen nach Anspruch 29, einen Dampfcrackofen umfassend, der wenigstens eine Leitung (10) zum Abziehen der gekühlten Dampfcrackabströme umfaßt, welche wenigstens einen Ventilaustrittsschieber (VF) umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß diese Abzugsleitung (10) zwischen dem Austritt der Mittel zur indirekten Abschreckung (4) und dem Ofenaustrittsventil (VF) eine plötzliche Richtungsänderung vom Typ einfache Umlenkung um einen Winkel zwischen 30 und 180° umfaßt, um den größeren Teil wenigstens der Dampfcrackabströme abzuführen, wobei eine Rückgewinnungskammer für Partikel (11) in Höhe der plötzlichen Änderung oder hinter dieser angeordnet ist und mit einer Einschnürung mit einem Speicher (12) zur Aufnahme von gewonnenen Kokspartikeln und Mitteln (21) verbunden ist, die den Speicher (12) unter einer bei Bedingungen des Speichers nicht kondensierbaren Atmosphäre halten.

31. Installation zur Dampfcrackung nach Anspruch 30, auch eine Entkokungsleitung (19) umfassend, die mit der Leitung 10 zum Abziehen der gecrackten gekühlten Gase verbunden ist und ein Ventil V_{DK} umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß das durch die Rückgewinnungskammer der Partikel (11), den Sammel Speicher (12) und die Einschnürung gebildete Kammer sich in Höhe der Verbindung zwischen der Abzugsleitung (10) und der Entkokungsleitung (19) befindet.

32. Installation zur Dampfcrackung nach einem der Ansprüche 30 und 31, dadurch gekennzeichnet, daß sie Mittel zur Abtrennung des Sammel Speichers (12) mittels eines Ventils (13), das in Höhe dieser Einschnürung angeordnet ist sowie Mittel (22) zum Abziehen der in dem Speicher (12) enthaltenen Partikel, umfaßt.

33. Installation zur Dampfcrackung nach einem der Ansprüche 25 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß sie Mittel (24) zur Erhöhung des Volumendurchsatzes der gecrackten Gase im Abschreckwärmeaustauscher im Augenblick der Injektionen von Partikeln umfaßt, wobei diese Mittel (24) mit den Pyrolyserohren an ihrer Anströmseite verbunden sind.

34. Installation zur Dampfcrackung nach einem der Ansprüche 25 bis 33, Mittel (7) zur Dosierung und Injektion von Kokspartikeln umfassend, die mit der Transferzone (3) verbunden sind, Mittel (S, 11) zur Trennung von Gasen/Feststoffen, welche durch die Abströme des Abschreckwärmeaustauschers (4) zugespeist wurden, dadurch gekennzeichnet, daß sie auch Mittel zur diskontinuierlichen Einführung eines gasförmigen Stroms, gleichzeitig mit wenigstens gewissen der Injektionen von Kokspartikeln umfaßt, um die Funktionsweise der Trennmittel (S, 11) zu stören und die Zirkulation wenigstens eines Teiles der injizierten Kokspartikel gegen die abströmseitigen Mittel (6) hervorzurufen.

35. Installation zur Dampfcrackung nach einem der Ansprüche 25 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Abschreckwärmeaustauscher (4) umfaßt, von dem 4 bis 30 % der Rohre zur Zirkulation der gecrackten Gase verschlossen sind.

Claims

1. A process for steam cracking hydrocarbon feeds in a steam cracking facility comprising at least one steam cracking furnace which comprises at least one cracking zone (2) containing pyrolysis tubes, connected via a transfer zone (3) to indirect cooling means (4) for the effluents from that cracking zone (2), and downstream means (6) for the treatment of the cooled effluents, the process comprising injection of solid erosive particles upstream of the indirect cooling means (4) to eliminate at least a portion of the carbon-containing deposits located on the internal walls of the facility, the cracking zone remaining in communication with the downstream means (6) during the particle injection phases, the process being characterized in that:

a) during a steam cracking cycle, solid erosive particles are injected with a diameter in the range 0.02 mm to 4 mm, at at least one point in the transfer zone (3), the particles then circulating in the indirect cooling means, transported by a carrier gas with an average velocity in the range 20 to 180 m/s,

- the average amount, $\bar{Q}$, of particles injected into said transfer zone during a steam cracking cycle being

at least 0.7 times the overall average amount, $[\bar{Q} + \bar{q}]$, with respect to the cracked gases, of particles injected upstream of the indirect cooling means (4) during the same steam cracking cycle, $\bar{q}$ being the average amount of particles introduced into and/or upstream of said cracking zone;

- the overall average amount, $[\bar{Q} + \bar{q}]$ of injected particles being set so as to limit the increase in the temperature at the outlet from the indirect cooling means (4) to a value of less than 100°C per month, preferably less than 50°C per month;

b) in the cracking zone (2), either continuously or discontinuously at intervals not exceeding 4 months, preferably not exceeding 3 months, establishing accelerated coke gasification conditions to maintain the operation of the cracking zone.

2. A process according to claim 1, characterized in that the average amount $\bar{q}$ of solid particles injected upstream of the cracking zone (2) and/or into said zone is less than 200 ppm with respect to the cracked gases, preferably 100 ppm during a steam cracking cycle, and in particular in that the average amount of angular, substantially non porous mineral particles is less than 60 ppm, preferably 30 ppm with respect to the cracked gases.

3. A process according to claim 1 or claim 2, characterized in that the totality of the erosive particles injected upstream of indirect cooling means (4) is injected into said transfer zone (3), the value of $\bar{q}$ being zero.

4. A process according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the average amount $[\bar{Q} + \bar{q}]$ of particles injected upstream of the indirect cooling means is between 20 and 3000 ppm with respect to the cracked gases, during a steam cracking cycle.

5. A process according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the particles injected into the transfer zone (3) are coke particles.

6. A process according to claim 5, characterized in that at least the major portion of the injected coke particles have been subjected to a temperature of at least 850°C during their manufacture.

7. A process according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the injected particles are mineral particles selected from the group formed by silicon carbide and simple or mixed silicon, aluminium and zirconium oxides.

8. A process according to any one of claims 1 to 7, characterized in that the solid particles comprised at least 20% by weight of angular particles.

9. A process according to any one of claims 1 to 8, characterized in that an average amount $[\bar{Q} + \bar{q}]$ of particles is injected during a steam cracking cycle which is sufficient to limit the increase in the temperature at the outlet from indirect cooling means (4) to a value of less than 30°C per month, during a steam cracking cycle.

10. A process according to claim 9, characterized in that the average amount $[\bar{Q} + \bar{q}]$ of particles injected during a steam cracking cycle is determined so as to substantially stabilise the temperature of the effluents from the indirect cooling means (4).

11. A process according to claim 10, characterized in that the particles are injected when the temperature of the effluents from the indirect cooling means (4) exceeds a predetermined value.

12. A process according to any one of claims 1 to 11, characterized in that the erosive particles are injected discontinuously at fixed or variable intervals in the range 0.3 to 72 hours, preferably in the range 1 to 20 hours.

13. A process according to any one of claims 1 to 12, for cracking feeds comprising heavy feeds, the process consisting of discontinuously injecting solid particles into the transfer zone (3), separating them from the cooled cracked gases downstream of said means (4), and recovering these particles, characterized in that the furnace feed is modified during the particle injection phase by substituting a lighter feed selected from the group formed by steam, hydrocarbons with a boiling point of less than 250°C, and mixtures thereof.

14. A process according to any one of claims 1 to 13, characterized in that particles are discontinuously injected into the transfer zone (3) during the normal steam cracking operation, the instantaneous quantity of particles being in the range 0.5% to 20% by weight, preferably in the range 1% to 10% by weight with respect to the cracked gases.

15. A process according to any one of claims 1 to 13, characterized in that particles are discontinuously injected into the transfer zone (3) during operation of the steam cracker modified by increasing the circulation rate of the cracked gases by 10% to 50% at the instant of particle injection.

16. A process according to any one of claims 1 to 15, characterized in that coke particles are injected into the transfer zone, and at least a portion is not recovered before the effluents have left the furnace and circulates towards the downstream means (6).

17. A process according to any one of claims 1 to 16, characterized in that the particles injected into transfer zone (3) are introduced at one or more points where the circulation speed is reduced to at least 25% of the circulation rate in the initial portion of the transfer zone (3).

18. A process according to any one of claims 1 to 17, characterized in that said accelerated chemical gasification conditions are conditions for coke combustion by circulation of gases selected from the group formed by air and air/steam mixtures.

19. A process according to any one of claims 1 to 18, characterized in that said accelerated chemical gasification conditions are conditions for the gasification of coke by steam, by circulation of gases selected from the group formed by steam and steam/hydrogen mixtures, the hydrocarbon feed supply being interrupted.

20. A process according to claim 19, characterized in that gasification by steam is accelerated by injection upstream of the cracking zone (2) of mineral salts which catalyse the gasification.

21. A process according to any one of claims 1 to 20, characterized in that said accelerated gasification conditions comprise conditions for the gasification of coke by steam by circulation of a hydrocarbon/steam mixture under steam cracking conditions accelerated by injection upstream of the cracking zone (2) of mineral salts which catalyse gasification.

22. A process according to claim 20 or 21, characterized in that the gasification catalysts comprise mineral salts of elements selected from the group formed by alkalis and alkaline-earths, for example salts of elements selected from the group formed by potassium, sodium, lithium, barium and strontium.

23. A process according to any one of claims 1 to 22, characterized in that anticoking compounds are injected during steam cracking, for example compounds from the group formed by dimethyldisulphide and phosphorous-containing compounds.

24. A process according to claim 19 or claim 20, characterized in that conditions for gasification by steam are sequentially established in cracking zone (2), said zone (2) being in communication with the downstream direct cooling means (6) and the effluent from the indirect cooling means (4) is divided during the gasification phases into a minor fraction which rejoins the downstream direct cooling means (6) and a major fraction which is extracted from the circuit for the steam cracking effluents.

25. A steam cracking facility comprising at least one steam cracking furnace (20) comprising at least one cracking zone (2) containing pyrolysis tubes connected downstream via a transfer line (3) to at least one indirect transfer line exchanger (4), and downstream means for treatment of the effluent connected to said exchanger, characterized in that it comprises:

- means (7) for dosing and injecting solid erosive particles, these means (7) being connected to the transfer line (3) to introduce at least 70% by weight of solid particles injected upstream of the transfer line exchanger and connected either directly to the cracking zone or upstream of said zone;
- means for measuring the temperature of the effluent at the outlet to the transfer line exchanger (4) to control its fouling;
- and means (15, 17, 18) for chemical decoking connected upstream of the pyrolysis tubes in the cracking zone (2), to establish accelerated gasification conditions for the coke in this zone (2).

26. A steam cracking facility according to claim 25, characterized in that the chemical decoking means comprise means for dosing and injecting chemical compounds which catalyse gasification.

27. A steam cracking facility according to claim 25 or claim 26, characterized in that the pyrolysis tubes in the cracking zone (2) are connected together by turns, at least the majority of which are conventional, non reinforced turns.

28. A steam cracking facility according to any one of claims 25 to 27, characterized in that the particles are introduced into the inlet cone of the transfer line exchanger (4) at at least one point, the introduction point or points being located in the inlet cone such that the local cross section for the passage of cracked gases is greater by at least 25% than the cross section of the initial portion in the transfer zone (3).

29. A steam cracking facility according to any one of claims 25 to 28, characterized in that it comprises means (7) for dosing and discontinuous injection of coke particles, the means (7) being connected to the transfer line (3) to introduce the totality of injected coke particles upstream of the transfer line exchanger (4).

30. A steam cracking facility according to claim 29, comprising a steam cracking furnace comprising at least one line (10) for evacuating cooled steam cracking effluents, which comprises at least one furnace outlet valve (V_F), characterized in that the evacuation line (10) comprises, between the outlet from the indirect cooling means (4) and the furnace outlet valve (V_F), a sudden change in direction in the form of a simple turn through an angle in the range 30° and 180° , to evacuate at least the major portion of the steam cracking effluents, a particle recovery chamber (11) located at the level of the sudden change in direction or downstream thereof, connected by a throttle to a reservoir (12) for receiving the recovered coke particles and means (21) for maintaining the reservoir (12) in an atmosphere which is uncondensable under the reservoir conditions.

31. A steam cracking facility according to claim 30, further comprising a decoking line (19) connected to line (10) for evacuation of the cooled cracked gases and comprising a valve (V_{DK}), characterized in that the assembly constituted by the particle recovery chamber (11), the receiving reservoir (12) and the throttle is located at the level of the connection between the evacuation line (10) and the decoking line (19).

32. A steam cracking facility according to claim 30 or claim 31, characterized in that it comprises means for isolating the receiving reservoir (12) by means of a valve (13) located at the level of said throttle and means (22) for evacuating the particles contained in the reservoir (12).

33. A steam cracking facility according to any one of claims 25 to 32, characterized in that it comprises means (24) for increasing the volume flow rate of the cracked gases in the transfer line exchanger, at the instant of particle injection, said means (24) being connected to the pyrolysis tubes or upstream thereof.

34. A steam cracking facility according to any one of claims 25 to 33, comprising means (7) for dosing and injecting coke particles connected to the transfer zone (3), and means (S, 11) for gas/solid separation supplied by the effluents from the transfer line exchanger (4), characterized in that it also comprises means for discontinuous introduction of a gaseous stream simultaneously with at least some of the injections of coke particles, to perturb the operation of the separation means (S, 11) and provoke the circulation of at least a portion of the injected coke particles towards the downstream means (6).

35. A steam cracking facility according to any one of claims 25 to 34, characterized in that it comprises a transfer line exchanger (4) in which 4% to 30% of the tubes for circulation of cracked gases is obstructed.



