(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 806 467 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
12.11.1997 Bulletin 1997/46

(51) Int Cl.[6]: **C10G 9/16**, C10G 51/02

(21) Numéro de dépôt: **97400998.7**

(22) Date de dépôt: **02.05.1997**

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

(30) Priorité: **06.05.1996 FR 9605760**

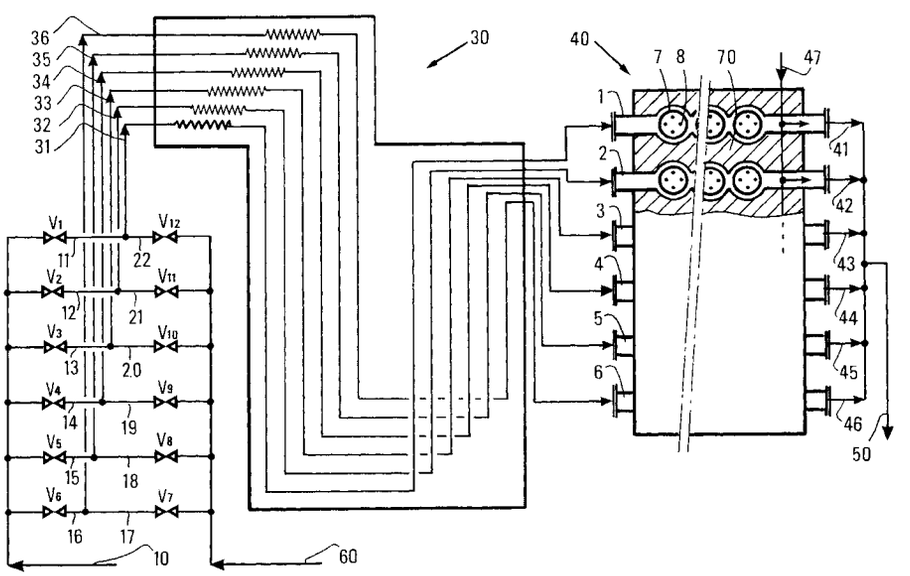
(71) Demandeurs:
- **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
  92500 Rueil Malmaison (FR)
- **GAZ DE FRANCE**
  75017 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
- **Busson, Christian**
  69260 Charbonniere (FR)
- **Marache, Pierre**
  92500 Rueil Malmaison (FR)
- **Burzynski, Jean-Pierre**
  69110 Sainte-foy-Les Lyon (FR)
- **Dubois, Christian**
  Argenteuil (FR)

(74) Mandataire: **Andreeff, François**
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
4, avenue de Bois-Préau
92502 Rueil-Malmaison (FR)

(54) Procédé et dispositif de conversion thermique d'hydrocarbures en hydrocarbures aliphatiques plus insaturés que les produits de départ, combinant une étape de vapocraquage et une étape de pyrolyse

(57) On décrit un procédé et un dispositif de pyrolyse et décokage en continu pour produire des composés acétyléniques dans lequel on fait circuler des hydrocarbures et de la vapeur d'eau dans au moins un tube (31) d'un réacteur de vapocraquage (30) et de la vapeur d'eau dans au moins un tube (32) de ce réacteur. L'effluent hydrocarboné et la vapeur d'eau circulent ensuite dans au moins une rangée (1) d'un réacteur de pyrolyse (40) et l'effluent de décokage comprenant de la vapeur d'eau circule dans au moins une autre rangée (2) de ce réacteur (40), y réalisant le décokage. Par un jeu de vannes V1, V2, V11, V12, on alterne le passage de l'étape de pyrolyse et de l'étape de décokage. La température des fours de vapocraquage est inférieure à celle du réacteur de pyrolyse.



EP 0 806 467 A1

Description

L'invention concerne un procédé de pyrolyse d'une charge hydrocarbonée à au moins deux atomes de carbone et simultanément un procédé de décokage du coke déposé sur les parois du réacteur.

Elle s'applique notamment à la production en continu d'acétylène ou de composés acétyléniques comme le méthyl-acétylène.

Dans les procédés de transformation thermique à haute température d'hydrocarbures ayant au moins un atome de carbone, par exemple une pyrolyse entre 900 et 1 500 °C ou un vapocraquage vers 850 °C en fin de zone de chauffage, du coke se forme et se dépose à la surface des parois du réacteur. On réalise alors un décokage du réacteur qui se fait habituellement avec un mélange air/vapeur à des températures le plus souvent inférieures à 900 °C, en essayant dans le cas de fours métalliques d'éviter toute surchauffe ou points chauds préjudiciables à la bonne tenue des tubes métalliques du four. Ce décokage exothermique implique donc l'arrêt de toute l'unité et surtout la déconnexion du four des échangeurs thermiques en aval, ce qui réduit la productivité totale de l'unité. Par ailleurs, les règles de sécurité imposent le démontage des lignes d'introduction des hydrocarbures et leur remplacement par des lignes d'introduction de l'air, ce qui impose un arrêt très long de l'unité.

Lors du remontage de l'unité pour la phase de pyrolyse, les mêmes inconvénients demeurent auxquels s'ajoute la nécessité de purger la zone réactionnelle et les lignes avec un gaz inerte.

La pyrolyse d'hydrocarbures à au moins deux atomes de carbone permettant d'obtenir des composés hydrocarbonés oléfiniques ou acétyléniques a été décrite, notamment dans les demandes de brevet de la demanderesse FR 2715583 (US-5,554,347), EP-A-733.609 et FR 95/15527 incorporées comme références.

L'arrière plan technologique est illustré par les brevets EP-A-542.597 et FR 1501836.

On a notamment utilisé des réacteurs de pyrolyse en matière céramique dans lesquels des cloisons non étanches avantageusement en matière céramique déterminent des canaux où circulent la charge et les effluents réactionnels. Ces cloisons ont avantageusement une forme adaptée à créer des turbulences et comportent par exemple des alvéoles ou des cavités au niveau des moyens de chauffage. Ceux-ci sont en général des gaines contenant un chauffage électrique ou un brûleur à gaz.

Cependant, ces réacteurs de haute technologie présentent un coût d'investissement élevé et leur alimentation en énergie, notamment électrique induit un coût de fonctionnement important. On a déjà décrit dans le demande de brevet EP-A-733.609 la possibilité d'utiliser un effluent de vapocraquage dont la température est déjà d'environ 850 °C, comme charge du réacteur de pyrolyse puisqu'il contient déjà des hydrocarbures insaturés. L'énergie nécessaire à la conversion de la charge en hydrocarbures acétyléniques en serait alors d'autant plus réduite.

Mais un vapocraqueur industriel doit être arrêté tous les deux ou trois mois pour le décoker. Un four de pyrolyse fonctionnant à plus haute température doit être décoké plus souvent, tous les quatre à cinq jours par exemple. Lors de l'étape de décokage, ce four doit être isolé. Il n'existe malheureusement pas de vannes d'étanchéité fonctionnant entre 800 et 900 °C. Une variante consiste alors à envoyer l'effluent du vapocraqueur, refroidi après un passage dans un échangeur de trempe, dans le four de pyrolyse, mais on perd le bénéfice d'utilisation du gaz chaud et le gain devient alors faible. Par ailleurs, le volume mort de l'échangeur de trempe favorise les réactions secondaires au détriment du rendement en éthylène.

Un autre inconvénient est lié à la fréquence de décokage des tubes, tous les deux ou trois mois. En effet, en fin de cycle, l'intérieur des tubes est recouvert d'une épaisse couche de coke. Du coke est susceptible de se détacher par moments et est entraîné par le flux gazeux à des vitesses de l'ordre de 200 m/s risquant d'endommager les gaines en matière céramique du four de pyrolyse en aval du four de vapocraquage.

Un objet de l'invention est de proposer un procédé permettant de pyrolyser une charge hydrocarbonée sans arrêt de l'unité tout en permettant le décokage de cette unité.

Un autre objet est de réduire les coûts d'investissement et de fonctionnement de l'unité.

Un autre objet de l'invention est de maintenir la température de l'installation sensiblement constante durant sa marche, pour éviter les contraintes thermiques qui ne manqueraient pas de se produire, notamment lors de l'utilisation d'un gaz contenant de l'oxygène pour l'étape de décokage qui met en oeuvre une réaction exothermique alors que l'étape de pyrolyse met en oeuvre une réaction endothermique.

Compte tenu de la présence des cloisons non étanches donc bon marché dans la zone de pyrolyse, on a remarqué qu'il était possible de mettre en oeuvre en continu un procédé de pyrolyse d'une charge hydrocarbonée et un procédé de décokage de la zone réactionnelle qui ne soient pas pénalisants.

On a remarqué qu'en combinant un four de vapocraquage travaillant avec un taux élevé de dilution de la charge par de la vapeur d'eau et au moins un four de pyrolyse à très haute température, en l'absence d'un échangeur de trempe entre le four de vapocraquage et le four de pyrolyse, on observait une excellente sélectivité en produits désirés, pour une demande enthalpique globale réduite.

De manière plus précise, l'invention concerne un procédé de pyrolyse et de décokage en continu dans une zone de réaction comprenant une zone de pyrolyse (40) en matière réfractaire, de forme allongée selon une direction (un axe) comportant une zone de chauffage et

une zone de refroidissement faisant suite à la zone de chauffage, la zone de chauffage comprenant au moins deux rangées (1, 2) sensiblement parallèles à l'axe, séparées par une cloison (70), avantageusement non étanche, en matériau réfractaire entre deux rangées successives, au moins l'une desdites rangées (1) recevant des hydrocarbures et de la vapeur d'eau, au moins une autre (2) desdites rangées recevant essentiellement de la vapeur d'eau, lesdites rangées comportant des moyens de chauffage (8) entourés de gaines (7) sensiblement parallèles entre elles et sensiblement perpendiculaires à l'axe du réacteur, du coke se déposant dans la zone de réaction, le procédé étant caractérisé en ce qu'on fait circuler une charge hydrocarbonée contenant au moins un hydrocarbure à au moins deux atomes de carbone à une température adéquate de vapocraquage dans une zone de vapocraquage contenant au moins deux tubes de vapocraquage, au moins un desdits tubes communiquant avec une alimentation en la charge et en vapeur d'eau et étant chauffé de façon à craquer la charge, au moins un autre desdits tubes communiquant avec une alimentation en un fluide consistant essentiellement en vapeur d'eau et étant chauffé de façon à décoker ledit tube sur lequel s'est déposé du coke, le débit de vapeur d'eau dans le tube de vapocraquage étant tel que le rapport pondéral vapeur d'eau/charge est compris entre 0,5 et 20, on obtient un courant gazeux de vapocraquage comprenant les hydrocarbures et la vapeur d'eau et un courant gazeux de décokage comprenant essentiellement de la vapeur d'eau et on fait circuler le courant de vapocraquage dans au moins une rangée de la zone de chauffage de la zone de pyrolyse (40) qui est adjacente à la zone de vapocraquage de façon à pyrolyser le courant de vapocraquage et à avoir une température de sortie de ladite zone de chauffage d'au moins 850 °C et on fait circuler le courant de décokage dans au moins l'autre rangée de la zone de chauffage de façon à décoker au moins en partie ladite rangée et à avoir une température de sortie de ladite zone de chauffage d'au moins 850 °C et l'on recueille des hydrocarbures comprenant au moins un composé acétylénique par exemple l'acétylène et un effluent de décokage.

Selon une caractéristique de l'invention, la température de sortie de la zone de vapocraquage est en règle générale, inférieure à la température de sortie de la zone de chauffage de la zone de pyrolyse.

La température dans le ou les tubes de vapocraquage où s'effectue le vapocraquage de la charge est avantageusement maintenue sensiblement égale à la température dans le ou les tubes où s'effectue le décokage. De même, la température dans la ou les rangées où s'effectue la pyrolyse du courant gazeux sortant de la zone de vapocraquage est avantageusement maintenue sensiblement égale à la température dans la ou les rangées où s'effectue le décokage.

Selon une autre caractéristique particulièrement avantageuse, la température de sortie de la zone de chauffage relative aux hydrocarbures et la température de sortie de la zone de chauffage relative à l'effluent de décokage sont d'environ 1 000 à 1 400 °C.

Selon une autre caractéristique, la quantité de vapeur d'eau introduite dans la zone de vapocraquage, par rapport à celle de la charge, en d'autres termes le rapport pondéral vapeur d'eau sur charge, pour une charge déterminée est supérieur à celui correspondant à un vapocraquage conventionnel de la même charge. On adopte généralement celui qui est le plus approprié à la réaction de pyrolyse faisant suite à la réaction de vapocraquage.

Ainsi, pour une charge consistant essentiellement en éthane, ce rapport est supérieur à 0,5 alors qu'il est d'environ 0,2 habituellement. Pour une charge de naphta, le rapport est supérieur à 0,7 alors qu'il est habituellement d'environ 0,5. A titre d'exemple, également pour une charge de gazole, le rapport est supérieur à 1, par exemple égal à 2 alors qu'il est habituellement voisin de 1.

On a obtenu d'excellents résultats en termes de sélectivité avec un rapport vapeur d'eau sur charge compris entre 1,5 et 6, la valeur la plus élevée étant de préférence adaptée aux charges les plus lourdes.

Le choix de ces rapports combiné à une température de réaction élevée, aussi bien pour la zone de vapocraquage que pour la zone de chauffage de la zone de pyrolyse facilite le décokage des tubes et des rangées puisque ce sont des conditions suffisamment oxydantes à ces températures pour transformer le coke et pour former de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Ceci est particulièrement avantageux dans le cas du réacteur de pyrolyse en matière céramique comportant des cloisons non étanches. Un transfert de vapeur d'eau et d'hydrogène peut donc s'effectuer à travers la paroi de la rangée où s'effectue le décokage vers la rangée où s'effectue la pyrolyse.

Il a même été observé qu'un transfert d'hydrogène vers la rangée de pyrolyse ralentissait le dépôt de coke sur celle-ci.

Par ailleurs, un transfert de vapeur d'eau de la rangée où s'effectue le décokage vers la rangée où s'effectue la pyrolyse n'est pas pénalisant puisque la réaction de pyrolyse s'effectue en présence de vapeur d'eau. Dans l'autre sens, si des hydrocarbures passent de la rangée de pyrolyse vers la rangée où s'effectue le décokage, ils vont se trouver en présence d'une quantité importante d'eau et seront pyrolysés en produits recherchés sans faire du coke supplémentaire.

Enfin, le choix d'un rapport élevé en vapeur d'eau sur charge présente l'avantage de diminuer le dépôt de coke. Celui-ci ne pourra d'ailleurs pas croître de manière importante puisqu'il est prévu de décoker tous les quatre ou cinq jours par exemple, c'est-à-dire à une fréquence correspondant à celle du décokage du réacteur de pyrolyse, au lieu de décoker tous les deux à trois mois dans le cas des vapocraqueurs industriels.

Cette diminution du dépôt de coke, du fait de la forte

teneur en vapeur d'eau et de la fréquence de décokage, favorise le transfert thermique à travers les tubes (le dépôt de coke crée une barrière thermique), on a donc des températures de peau de tubes inférieures à celles des vapocraqueurs industriels, ce qui amène un gain de sélectivité en éthylène par rapport à ces derniers.

D'autre part, le vapocraqueur étant relié au four de pyrolyse par une conduite très courte, il n'y a pratiquement pas de volume mort alors que, lorsqu'on utilise l'effluent d'un vapocraqueur industriel comme charge du réacteur de pyrolyse, le fait de devoir refroidir le gaz dans un échangeur thermique crée un volume mort important où se forment des produits secondaires indésirables, par dégradation à haute température de l'éthylène et de l'acétylène.

On a par ailleurs constaté qu'en adoptant un débit de vapeur d'eau dans le tube où s'effectue le décokage 1,1 à 4 fois supérieur au débit de vapeur d'eau introduite dans le tube où s'effectue le vapocraquage, on obtenait de très bons résultats de décokage de ces tubes. Bien entendu, le taux de décokage des rangées de chauffage adjacentes aux tubes décokés est aussi amélioré puisque cet excès de vapeur circule aussi dans les rangées où s'effectue le décokage.

Pour réaliser cette étape de décokage, on coupe l'alimentation en hydrocarbures dans le tube destiné à être décoké et on augmente sensiblement le débit d'eau introduit de manière à ne pas provoquer de perturbation thermique trop forte dans le four de préchauffe des gaz en amont de la zone de vapocraquage.

Le four de vapocraquage est habituellement chauffé par des brûleurs à gaz conventionnels, de type brûleurs radiants. La charge est en général préchauffée entre 300 et 400 °C. La température de la zone de vapocraquage est d'habitude au plus égale à 900 °C.

Les moyens de chauffage du réacteur de pyrolyse peuvent être des résistances électriques contenues dans des gaines telles que décrites dans les brevets ci-devant ou ils peuvent être constitués de gaines contenant un brûleur à gaz tel que décrit dans la demande de brevet de la demanderesse (FR 2715583).

Chaque rangée peut comprendre au moins une nappe de moyens de chauffage entourés de gaines, sensiblement parallèle à l'axe de la zone de réaction, ces gaines étant sensiblement perpendiculaires audit axe.

Les caractéristiques des éléments chauffants, soit électriques, soit comportant des brûleurs à gaz, leur nombre, la distance les séparant et leur configuration sont décrits dans les brevets cités ci-devant.

Il en est de même pour les gaines les protégeant et les isolant des fluides qui circulent dans le réacteur.

Ces mêmes éléments chauffants et ces mêmes gaines avec les mêmes caractéristiques et les mêmes configurations se retrouvent aussi bien dans la zone de pyrolyse que dans la zone (ou rangée) où s'effectue le décokage à la vapeur d'eau.

Par ailleurs, il a été observé, qu'en présence d'éléments chauffants électriques contenus dans des gaines en matière céramique relativement poreuses et peu chères dont l'étanchéité n'est pas parfaite, un gaz de gaine contenant de l'hydrogène et/ou de la vapeur d'eau et/ou du monoxyde de carbone et/ou un gaz inerte pouvait être utilisé et de plus pouvait diffuser de l'intérieur vers l'extérieur des gaines sans perturber la réaction de pyrolyse et sans perturber la réaction de décokage.

Selon une première variante, les hydrocarbures recueillis et l'effluent de décokage peuvent être mélangés avant d'être introduits dans la zone de refroidissement.

Selon une deuxième variante, les hydrocarbures recueillis et l'effluent de décokage sont refroidis séparément dans leurs rangées respectives, situées au niveau de la zone de refroidissement, puis éventuellement mélangés.

La zone de refroidissement est habituellement une zone de trempe directe par un fluide de refroidissement, connu de l'Homme de métier, suivie avantageusement d'un échangeur à contact indirect générant de la vapeur (TLE : transfer line exchanger).

L'installation présente l'avantage d'être sûre, fiable et facile à mettre en oeuvre. Elle utilise dans la zone de pyrolyse, des matériaux réfractaires et plus particulièrement des matières céramiques connues de l'Homme de métier comme la cordiérite, la mullite, le nitrure de silicium ou le carbure de silicium.

Les charges hydrocarbonées utilisables sont à titre d'exemples non limitatifs :

- les hydrocarbures aliphatiques saturés tels que l'éthane et des mélanges d'alcanes (LPG), des coupes pétrolières telles que les naphtas, les gazoles atmosphériques et les gazoles sous vide, ces derniers pouvant présenter un point final de distillation de l'ordre de 570 °C.

- les hydrocarbures insaturés tels que l'éthylène, le propylène et le butadiène, des mélanges d'alcanes et d'alcènes tels que éthane + éthylène, les coupes C3, C4 et C5 de craquage catalytique.

L'invention concerne aussi une unité de pyrolyse et de décokage en continu pour la mise en oeuvre notamment du procédé selon l'invention, comportant un réacteur (40) de pyrolyse de forme allongée selon une direction (un axe) comprenant au moins deux rangées (1, 2) sensiblement parallèles à l'axe séparées par une cloison, (70) avantageusement non étanche, en matériau réfractaire entre deux rangées successives, chaque rangée comprenant une pluralité de moyens de chauffage (8) disposés en au moins une nappe d'éléments chauffants entourés de gaines (7) en matériau céramique sensiblement parallèles entre elles et sensiblement perpendiculaires à l'axe du réacteur, au moins l'une des rangées (1) étant adaptée à recevoir des hydrocarbures et de la vapeur d'eau, au moins une autre (2) desdites rangées étant adaptée à recevoir de la vapeur d'eau,

ledit réacteur de pyrolyse comportant des moyens d'asservissement et de modulation de chauffage reliés aux moyens de chauffage, le réacteur de pyrolyse comprenant en outre des moyens de refroidissement (47) des effluents produits dans chaque rangée, ladite unité étant caractérisée en ce qu'elle comprend un réacteur (30) de vapocraquage comprenant au moins deux tubes (31, 32) de vapocraquage, chacun des tubes (31, 32) étant connecté à une extrémité à une ligne d'alimentation en une charge (11, 12) comportant une vanne de régulation (V1, V2) et à une ligne d'alimentation (22, 21) en vapeur d'eau comportant une vanne de régulation (V12, V11), l'autre extrémité du tube (31) étant reliée à la rangée (1) recevant les hydrocarbures et la vapeur d'eau et l'autre extrémité du tube (32) étant reliée à la rangée (2) recevant la vapeur d'eau, le réacteur de vapocraquage comprenant en outre des moyens pour actionner alternativement lesdites vannes de façon qu'un tube (31) soit en phase de vapocraquage et que l'autre tube (32) soit en phase de décokage, et des moyens de régulation de chauffage de façon que la température du réacteur de vapocraquage soit inférieure à celle du réacteur de pyrolyse.

L'invention sera mieux comprise par la description d'un mode de réalisation, donnée à titre purement illustratif mais nullement limitatif, qui en sera faite ci-après à l'aide de la figure annexée, qui représente en coupe transversale un vapocraqueur suivi d'une coupe longitudinale, suivant un plan parallèle à l'axe du réacteur (vue de dessus) d'un réacteur de pyrolyse.

Des lignes d'alimentation en hydrocarbures 11, 12, 13, 14, 15, 16 contrôlées respectivement par des vannes V1, V2, V3, V4, V5 et V6 introduisent dans un vapocraqueur 30 puis dans un réacteur 40 de pyrolyse et de décokage des hydrocarbures, de l'éthane par exemple, provenant d'une ligne 10 en mélange avec de l'eau généralement sous forme vapeur apportée par une ligne 60. Cette ligne la distribue dans des lignes 17, 18, 19, 20, 21 et 22 contrôlées respectivement par des vannes V7, V8, V9, V10, V11 et V12.

Ces diverses vannes V1 à V12 sont adaptées à permettre la circulation d'un mélange hydrocarbures et vapeur d'eau dans un certain nombre de tubes du vapocraqueur 30 et de rangées adjacentes du réacteur 40 dites de pyrolyse et seulement de la vapeur d'eau dans d'autres tubes du vapocraqueur 30 et d'autres rangées adjacentes du réacteur 40 dites de décokage pour y enlever le coke qui s'est déposé lors de la réaction respectivement de vapocraquage et de pyrolyse.

Des tubes du vapocraqueur 31, 32, 33, 34, 35, 36 transportant le mélange des hydrocarbures et de l'eau ou transportant l'eau seule, connectés respectivement aux lignes 11 et 22, 12 et 21, 13 et 20, 14 et 19, 15 et 18 et enfin, 16 et 17, sont chauffés dans le vapocraqueur 30 à une température de 850 à 900 °C de manière à craquer une partie de la charge hydrocarbonée et sont connectés respectivement aux rangées 1, 2, 3, 4, 5 et 6 du réacteur de pyrolyse 40.

Par exemple, la vanne V1 fermant la ligne 11, il en résulte que le tube 31 ne reçoit que de la vapeur d'eau amenée par la ligne 22 contrôlée par la vanne V12. En revanche, les tubes 32, 33, 34, 35 et 36 reçoivent le mélange hydrocarbures et eau, toutes les autres vannes mentionnées étant ouvertes.

L'ensemble des tubes est préchauffé à environ 400 °C, essentiellement par chauffage convectif dans la première partie du four de chauffage, puis à environ 900 °C dans la deuxième partie de four, essentiellement par chauffage radiatif, au moyen d'une pluralité de brûleurs.

L'effluent de vapocraquage est introduit dans le réacteur de pyrolyse 40 par des lignes de jonction très courtes, ne réalisant pas la fonction d'une trempe.

Le réacteur 40 de pyrolyse adjacent au réacteur de vapocraquage 30 est divisé en rangées longitudinales (1, 2, 3, 4, 5 et 6) sensiblement parallèles à son axe. Ces rangées sont séparées les unes des autres par des cloisons, 70, non étanches en matière céramique, de forme comportant des alvéoles adaptées à favoriser des turbulences à l'intérieur de la rangée et donc à favoriser la réaction. Ces rangées contiennent des gaines en matière céramique 7 formant une nappe sensiblement parallèle à l'axe du réacteur. Ces gaines sont sensiblement parallèles entre elles et sensiblement perpendiculaires à l'axe du réacteur. Elles contiennent, par exemple, une pluralité des résistances électriques 8 baignant dans un gaz de gaine, choisi dans le groupe formé par la vapeur d'eau, l'hydrogène, le monoxyde de carbone, un gaz inerte et un mélange de deux ou plusieurs de ces gaz.

Le tube 31 contenant de la vapeur d'eau est connecté par une ligne chauffée la plus courte possible avec la rangée 1 du réacteur 40. Généralement, on augmente le débit de vapeur d'eau introduite dans le tube et dans la rangée où s'effectue le décokage, par exemple 2 à 3 fois celui utilisé dans les autres tubes 32, 33, 34, 35 et les autres rangées 2, 3, 4, 5 et 6 où s'effectue la pyrolyse. La température de sortie du réacteur 40 de pyrolyse est chauffé d'environ 1200 °C

La partie terminale des diverses rangées du réacteur 40, destinée à la pyrolyse ou au décokage, reçoit les effluents de pyrolyse ou de décokage et chaque rangée est connectée à une ligne 47 de trempe directe, comprenant un injecteur à débit contrôlé, par exemple d'éthane si la charge est de l'éthane, ce qui permet de refroidir ces effluents. Une fois refroidis vers 800 °C par exemple, des lignes 41, 42, 43, 44, 45 et 46 connectées respectivement aux rangées 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mélangent les divers effluents qui sont évacués par une ligne 50.

Selon un autre mode non illustré, les effluents peuvent être refroidis en circulant à travers des conduits étanches disposés dans la partie terminale des rangées par trempe indirecte, puis mélangés comme décrit ci-dessus.

Selon un autre mode non illustré, les effluents de pyrolyse et de décokage issus des rangées 1, 2, 3, 4, 5 et 6 sont collectés par les lignes 41, 42, 43, 44, 45 et 46, puis mélangés et envoyés dans une zone de trempe

directe ou indirecte et une fois refroidis évacués par la ligne 50.

Les éléments de chauffage 8 du réacteur de pyrolyse sont alimentés en énergie électrique de façon indépendante grâce à une paire d'électrodes non représentées sur la figure, des sondes pyrométriques à thermocouple non représentées sont logées dans les espaces où circule la charge et permettent de réguler automatiquement la température de chaque section de chauffage, par un dispositif classique de régulation et de modulation non représenté sur la figure, en fonction du profil de température choisi qui s'applique aussi bien à la réaction de pyrolyse qu'à celle de décokage des parois des gaines.

Un dispositif de régulation de température, qui peut être le même, permet, par ailleurs, de contrôler la température des brûleurs du réacteur de vapocraquage de façon que cette température soit inférieure à la température de sortie des hydrocarbures recueillis et de l'effluent final de décokage du réacteur de pyrolyse.

Exemple:

On utilise un ensemble vapocraqueur-réacteur de pyrolyse décrit selon la figure 1 pour craquer un mélange d'éthane et de vapeur d'eau en vue de produire un mélange d'éthylène et d'acétylène. Le rapport pondéral vapeur d'eau sur éthane est de 1,8.

Le mélange (éthane-eau) et la vapeur de décokage sont portés à 900 °C dans le réacteur 30 de vapocraquage et chauffés de manière sensiblement linéaire jusqu'à 1 200 °C dans le réacteur de pyrolyse sous une pression absolue de 1,3 bar.

Le vapocraqueur comporte six tubes de chauffage.

Le réacteur de pyrolyse comporte six rangées de chauffage sensiblement parallèles à son axe et séparées par des cloisons en forme d'alvéoles et en matière céramique tel que le carbure de silicium par exemple. Chaque rangée comprend une nappe parallèle à l'axe d'éléments chauffants électriques. Les gaines perpendiculaires à l'axe du réacteur, entourant les résistances électriques sont en carbure de silicium et contiennent un gaz de gaine qui est de l'azote.

Cinq tubes de chauffage du vapocraqueur (n° 31, 33, 34, 35 et 36) ainsi que cinq rangées du réacteur de pyrolyse (n° 1, 3, 4, 5 et 6) travaillent en pyrolyse tandis qu'un seul tube de chauffage (n° 32) et qu'une seule rangée (n° 2) travaillent en décokage.

Dans chaque tube de vapocraquage, on introduit 258 kg/h d'éthane et 464 kg/h de vapeur d'eau, tandis que dans le tube opérant en décokage, on introduit 979 kg/h de vapeur d'eau par la vanne V11, la vanne V2 d'hydrocarbures étant fermée.

L'effluent de vapocraquage contenant des hydrocarbures, de l'hydrogène et de la vapeur d'eau est introduit directement dans les rangées appropriées du réacteur de pyrolyse. L'effluent de décokage du tube est introduit directement dans la rangée du réacteur de pyrolyse soumise au décokage. En sortie de réacteur de pyrolyse, l'effluent de pyrolyse est refroidi à 800 °C par contact direct avec 91 kg/h d'éthane à 16 °C tandis que l'effluent de décokage est refroidi à 800 °C par contact direct avec 85 kg/h d'éthane à 16 °C.

Après 72 heures de pyrolyse dans la rangée n° 1, on décide de procéder au décokage de celle-ci. Pour cela, on coupe le débit d'éthane par la vanne V1 et pour éviter une perturbation du régime thermique du vapocraqueur et du four de pyrolyse, on augmente le débit de vapeur d'eau (vanne V12) jusqu'à obtenir 979 kg/h. Simultanément, on alimente à nouveau le tube 32 et la rangée n° 2 avec 258 kg/h d'éthane et 464 kg/h de vapeur d'eau, en ouvrant la vanne V2 et la vanne V11.

On contrôle la fin du décokage par disparition du monoxyde de carbone, lequel est analysé en ligne par infrarouge par exemple en sortie de four de pyrolyse. On constate que le décokage est quasiment complet au bout de 14 heures dans chaque tube et rangée où il est réalisé et on repasse aussitôt en situation de réaction de vapocraquage pour le tube qui a été décoké et de pyrolyse pour la rangée qui a été décokée.

On a donc cinq tubes en vapocraquage reliés à cinq rangées en pyrolyse et un tube dans le réacteur de vapocraquage connecté à une rangée dans le réacteur de pyrolyse en décokage. On produit ainsi de manière constante et sans arrêt prolongé de l'unité 536 kg/h d'éthylène et 450 kg/h d'acétylène. Les effluents des six rangées du réacteur 40 sont mélangés et envoyés par la ligne 50 vers les traitements et les séparations des produits.

Bien évidemment, compte tenu de la durée de décokage adaptée à la charge choisie, on aurait pu disposer d'un réacteur comportant dix rangées de pyrolyse et deux rangées de décokage soit voisines, soit séparées et reliées à un four de vapocraquage comportant douze tubes au total dont deux seraient simultanément décokés.

Exemple comparatif :

On utilise comme charge hydrocarbonée de pyrolyse un effluent de vapocraqueur industriel d'éthane, ayant opéré à une température de 900 °C, cet effluent étant refroidi par une trempe indirecte à 450 °C. Cette charge, introduite par la ligne 10, est répartie entre cinq lignes (n° 11, 13, 14, 15 et 16) correspondant comme pour l'exemple ci-dessus aux cinq rangées travaillant en pyrolyse (n° 1, 3, 4, 5 et 6).

Dans chaque rangée de la zone de pyrolyse, on introduit 258 kg/h d'hydrocarbures et d'hydrogène et 86 kg/h d'eau provenant du vapocraqueur conventionnel et par chaque ligne 17, 18, 19, 20 ou 22, 378 kg/h d'eau.

Dans la rangée n° 2 de la zone de pyrolyse opérant en décokage, la vanne V2 d'hydrocarbures étant fermée, on envoie 979 kg/h de vapeur d'eau par la vanne V11 et la ligne 21.

Bien entendu, dans cette version le réacteur 30

n'existe plus et les lignes 11 à 16 sont connectées directement respectivement aux rangées 1 à 6.

On utilise les mêmes cycles que pour l'exemple précédent. On produit 510 kg/h d'éthylène et 440 kg/h d'acétylène.

Revendications

1. Procédé de pyrolyse et de décokage en continu dans une zone de réaction comprenant une zone de pyrolyse (40) en matière réfractaire, de forme allongée selon une direction (un axe) comportant une zone de chauffage et une zone de refroidissement faisant suite à la zone de chauffage, la zone de chauffage comprenant au moins deux rangées (1, 2) sensiblement parallèles à l'axe, séparées par une cloison (70) en matériau réfractaire entre deux rangées successives, au moins l'une desdites rangées (1) recevant des hydrocarbures et de la vapeur d'eau, au moins une autre (2) desdites rangées recevant essentiellement de la vapeur d'eau, lesdites rangées comportant des moyens de chauffage (8) entourés de gaines (7) sensiblement parallèles entre elles et sensiblement perpendiculaires à l'axe du réacteur, du coke se déposant dans la zone de réaction, le procédé étant caractérisé en ce qu'on fait circuler une charge hydrocarbonée contenant au moins un hydrocarbure à au moins deux atomes de carbone à une température adéquate de vapocraquage dans une zone de vapocraquage contenant au moins deux tubes de vapocraquage, au moins un desdits tubes communiquant avec une alimentation en la charge et en vapeur d'eau et étant chauffé de façon à craquer la charge, au moins un autre desdits tubes communiquant avec une alimentation en un fluide consistant essentiellement en vapeur d'eau et étant chauffé de façon à décoker ledit tube sur lequel s'est déposé du coke, le débit de vapeur d'eau dans le tube de vapocraquage étant tel que le rapport pondéral vapeur d'eau/charge est compris entre 0,5 et 20, on obtient un courant gazeux de vapocraquage comprenant les hydrocarbures et la vapeur d'eau et un courant gazeux de décokage comprenant essentiellement de la vapeur d'eau et on fait circuler le courant de vapocraquage dans au moins une rangée de la zone de chauffage de la zone de pyrolyse (40) qui est adjacente à la zone de vapocraquage de façon à pyrolyser le courant de vapocraquage et à avoir une température de sortie de ladite zone de chauffage d'au moins 850 °C et on fait circuler le courant de décokage dans au moins l'autre rangée de la zone de chauffage de façon à décoker au moins en partie ladite rangée et à avoir une température de sortie de ladite zone de chauffage d'au moins 850 °C et l'on recueille des hydrocarbures comprenant au moins un composé acétylénique et un effluent de décokage.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la température de sortie de la zone de vapocraquage est inférieure à la température de sortie de la zone de chauffage de la zone de pyrolyse.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le rapport vapeur d'eau sur charge pour une charge déterminée est supérieur au rapport vapeur d'eau sur charge dans le cas d'un vapocraquage conventionnel de ladite charge.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le rapport vapeur d'eau sur charge est supérieur à 0,5 pour une charge consistant essentiellement en éthane.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le rapport vapeur d'eau sur charge est supérieur à 0,7 pour une charge consistant essentiellement en un naphta.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le rapport vapeur d'eau sur charge est supérieur à 1 pour une charge consistant essentiellement en un gazole.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le débit de vapeur d'eau dans le tube où s'effectue le décokage est 1,1 à 4 fois supérieur au débit de vapeur d'eau introduit dans le tube où s'effectue le vapocraquage.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel les hydrocarbures recueillis et l'effluent de décokage sont mélangés avant d'être introduits dans la zone de refroidissement.

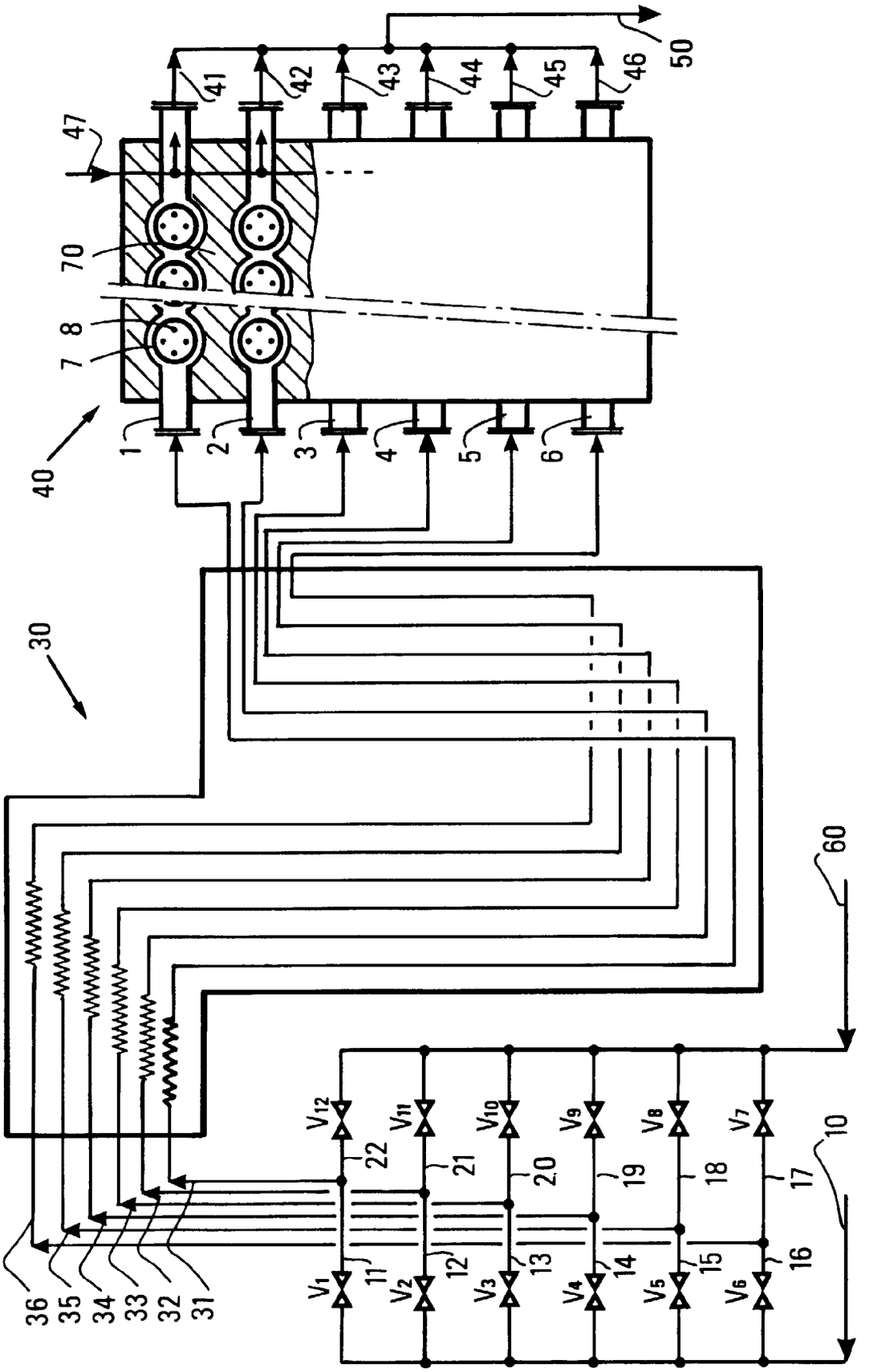
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel les hydrocarbures recueillis et l'effluent de décokage sont refroidis séparément dans leurs rangées respectives au niveau de la zone de refroidissement, puis éventuellement mélangés.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel on réalise un refroidissement direct des hydrocarbures recueillis et de l'effluent de décokage.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel la température de sortie de la zone de chauffage relative aux hydrocarbures et la température de sortie de la zone de chauffage relative à l'effluent de décokage sont d'environ 1 000 à 1 400 °C.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel la température dans la zone de vapocraquage est au plus égale à 900 °C.

13. Unité de pyrolyse et de décokage pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 12, comportant un réacteur (40) de pyrolyse de forme allongée selon une direction (un axe) comprenant au moins deux rangées (1, 2) sensiblement parallèles à l'axe séparées par une cloison (70) en matériau réfractaire entre deux rangées successives, chaque rangée comprenant une pluralité de moyens de chauffage (8) disposés en au moins une nappe d'éléments chauffants entourés de gaines (7) en matériau céramique sensiblement parallèles entre elles et sensiblement perpendiculaires à l'axe du réacteur, au moins l'une des rangées (1) étant adaptée à recevoir des hydrocarbures et de la vapeur d'eau, au moins une autre (2) desdites rangées étant adaptée à recevoir de la vapeur d'eau, ledit réacteur de pyrolyse comportant des moyens d'asservissement et de modulation de chauffage reliés aux moyens de chauffage, le réacteur de pyrolyse comprenant en outre des moyens de refroidissement (47) des effluents produits dans chaque rangée, ladite unité étant caractérisée en ce qu'elle comprend un réacteur (30) de vapocraquage comprenant au moins deux tubes (31, 32) de vapocraquage, chacun des tubes (31, 32) étant connecté à une extrémité à une ligne d'alimentation en une charge (11, 12) comportant une vanne de régulation (V1, V2) et à une ligne d'alimentation (22, 21) en vapeur d'eau comportant une vanne de régulation (V12, V11), l'autre extrémité du tube (31) étant reliée à la rangée (1) recevant les hydrocarbures et la vapeur d'eau et l'autre extrémité du tube (32) étant reliée à la rangée (2) recevant la vapeur d'eau, le réacteur de vapocraquage comprenant en outre des moyens pour actionner alternativement lesdites vannes de façon qu'un tube (31) soit en phase de vapocraquage et que l'autre tube (32) soit en phase de décokage, et des moyens de régulation de chauffage de façon que la température du réacteur de vapocraquage soit inférieure à celle du réacteur de pyrolyse.


50
41
42
43
44
45
46
47
70
7 8
1
2
3
4
5
6
40
30
60
V_{12}
V_{11}
V_{10}
V_9
V_8
V_7
V_1
V_2
V_3
V_4
V_5
V_6
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
36
35
34
33
32
31

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 0998

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D,A	EP 0 666 104 A (IFP) * le document en entier * ---	1-13	C10G9/16 C10G51/02
A	EP 0 542 597 A (IFP) * le document en entier * ---	1-13	
D,P,A	EP 0 733 609 A (IFP) * page 3, ligne 10 - ligne 13; revendications 1-11; figures 1,2 * ---	1-13	
A	FR 1 501 836 A (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING) Résumé 1-5 -----	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10G

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	29 Juillet 1997	Michiels, P

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)