



(72) LENGLET, ERIC, FR

(72) BUSSON, CHRISTIAN, FR

(72) NOUGIER, LUC, FR

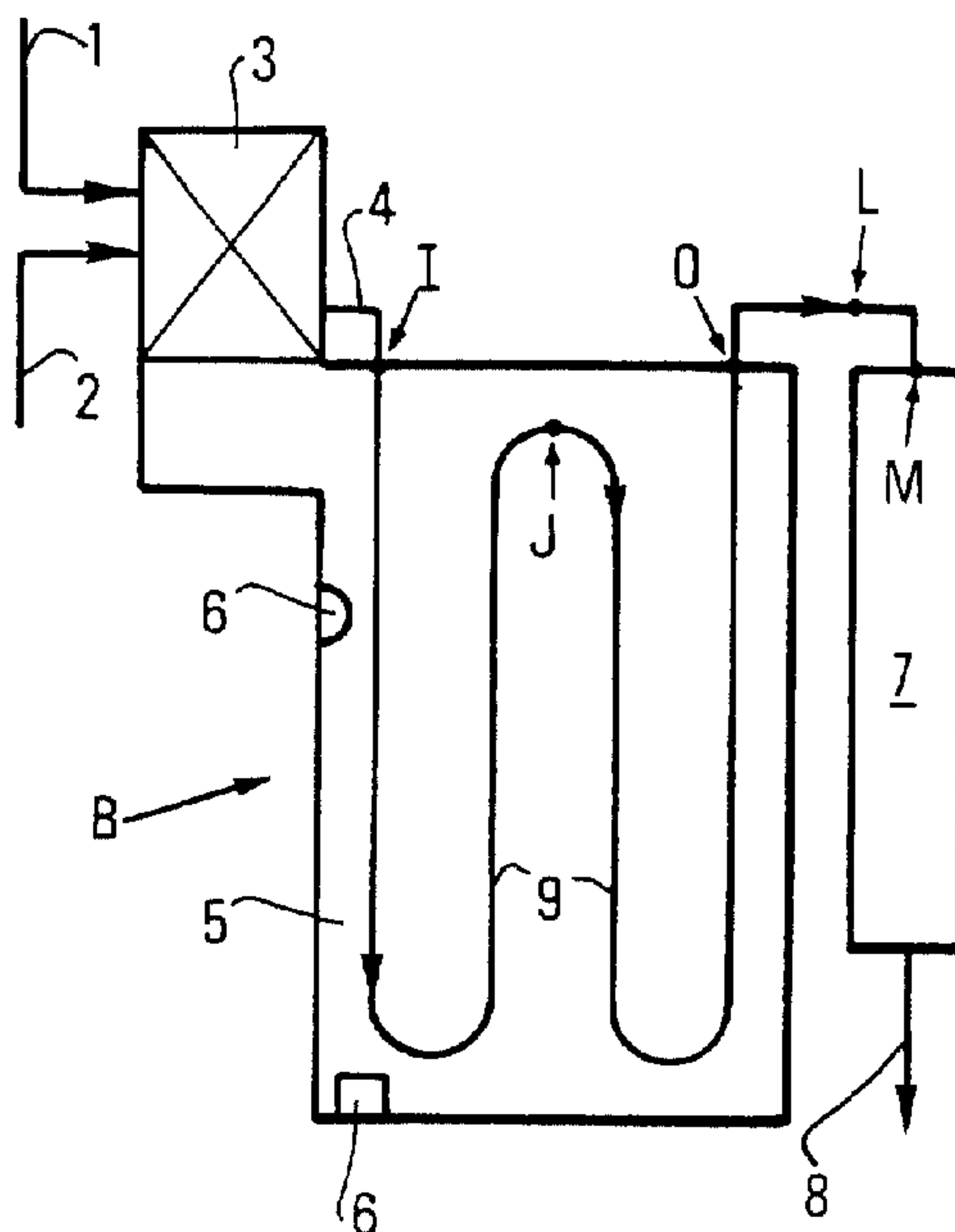
(71) INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> C07C 4/04, C07C 11/06, C07C 11/04

(30) 1999/05/11 (99 06 190) FR

(54) **PROCEDE ET FOUR DE VAPOCRAQUAGE D'UNE CHARGE  
CONTENANT DE L'ETHANE ET/OU DU PROPANE**

(54) **PROCESS AND STEAM CRACKER THAT USES A CHARGE  
CONTAINING ETHANE AND/OR PROPANE**



(57) On décrit un procédé de vapocraquage à très haute sévérité d'une charge comprenant au moins 20 % poids d'hydrocarbures du groupe formé par l'éthane et le propane dans lequel on fait circuler la charge additionnée de vapeur d'eau dans la zone de radiation d'un four, dans au moins un conduit de longueur  $L \geq 14$  m et de diamètre hydraulique supérieur ou égal à 34 mm dans la partie terminale du conduit au moins, dans les conditions suivantes de temps de résidence  $\tau$  et de température de sortie four COT :  $120 \text{ ms} \leq \tau \leq 2800 \text{ ms}$  et  $858 \text{ °C} \leq \text{COT} \leq 1025 \text{ °C}$ , pour obtenir une conversion d'au moins 77 % de l'éthane de la charge si la charge contient de l'éthane et/ou une conversion d'au moins 96 % du propane de la charge si la charge contient du propane, et maintenir cette conversion pendant une durée de cycle supérieure ou égale à environ 8 jours.

#### PRECIS DE LA DIVULGATION

On décrit un procédé de vapocraquage à très haute sévérité d'une charge comprenant au moins 20 % poids d'hydrocarbures du groupe formé par l'éthane et le propane dans lequel on fait circuler la charge additionnée de vapeur d'eau dans la zone de radiation d'un four, dans au moins un conduit de longueur  $L \geq 14$  m et de diamètre hydraulique supérieur ou égal à 34 mm dans la partie terminale du conduit au moins, dans les conditions suivantes de temps de résidence  $\tau$  et de température de sortie four COT :

$120 \text{ ms} \leq \tau \leq 2800 \text{ ms}$  et  $858 \text{ °C} \leq \text{COT} \leq 1025 \text{ °C}$ , pour obtenir une conversion d'au moins 77 % de l'éthane de la charge si la charge contient de l'éthane et/ou une conversion d'au moins 96 % du propane de la charge si la charge contient du propane, et maintenir cette conversion pendant une durée de cycle supérieure ou égale à environ 8 jours.

## PROCEDE ET FOUR DE VAPOCRAQUAGE D'UNE CHARGE CONTENANT DE L'ETHANE ET/OU DU PROPANE

L'objet de l'invention est de réaliser un vapocraquage de charges légères à très haute sévérité et très haute conversion, en particulier pour des charges riches en éthane ou en mélange C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>.

De façon typique, ces charges contiennent au moins 20 % poids d'éthane et/ou de propane et  
5 au moins 80 % poids d'hydrocarbures à 2 et/ou 3 atomes de carbone. Le plus généralement, ce sont des mélanges d'éthane et de propane, qui peuvent également comprendre des quantités variables de propylène, ainsi que des quantités réduites d'éthylène, de méthane et d'hydrocarbures à 4 atomes de carbone ou plus.

10 Le vapocraquage de charges légères est un procédé largement décrit dans la littérature technique, par exemple, dans l'ouvrage bien connu dans l'industrie du vapocraquage : " ETHYLENE KEYSTONE TO THE PETROCHEMICAL INDUSTRY " Ludwig Kniel, Olaf Winter, Karl Stork, Editeur MARCEL DEKKER INC New-York, 1980, (Référence 1).

15 L'arrière plan technologique est par exemple décrit dans les brevets US-A 4 762 958, FR-A 2 032 437 et FR-A 2 760 465.

L'éthane, et dans une moindre mesure le propane, est une charge assez réfractaire pour laquelle il est difficile d'obtenir des conversions élevées . Les conversions élevées nécessitent  
20 des conditions d'opération des fours très sévères conduisant à des vitesses de cokage élevées qui accroissent les températures de peau des tubes de pyrolyse et réduisent les durées de cycle. L'ouvrage cité donne les rendements de vapocraquage d'éthane, page 65, à 50 %, et 60 % de conversion, valeur typiquement utilisée dans les fours de vapocraquage. Il est indiqué page 112 de cet ouvrage qu'une conversion de 70 % est au-delà des possibilités industrielles  
25 avec les technologies connues à cette époque. Les fours de craquage comprennent en effet des tubes ou serpentins de circulation d'un mélange gazeux contenant de la vapeur d'eau, de l'éthane et des produits issus du craquage. Ces tubes sont en alliages réfractaires riches en Chrome, Nickel et Fer, tel que l'alliage " HK40 " bien connu de l'homme de l'art, composé principalement de 25 % de Chrome, 20 % de Nickel, et pour solde du fer (à part des additions  
30 mineures).

Ces alliages sont limités dans leurs conditions d'utilisation par des contraintes métallurgiques, ce qui limite la conversion de l'éthane et /ou du propane.

35 Ceci ne signifie pas qu'il est impossible pour un four donné de dépasser la conversion nominale, par exemple 60 % ; mais si l'on pousse la chauffe des brûleurs pour accroître cette

conversion, on ne pourra éviter un vieillissement accéléré des tubes, et des ruptures de tubes, notamment par fluage et carburation. Les durées de cycles sont également réduites de façon très importante du fait d'une augmentation drastique du cokage dans les conditions à très haute sévérité requises pour des conversions élevées d'éthane et/ou de propane.

5

Les fabricants de tubes de pyrolyse ont cependant fait des progrès importants, et mis au point des alliages réfractaires plus performants que le HK40 : On connaît notamment les alliages 25/35 (Cr, Ni) avec en solde du Fe plus quelques additions (Si, Mn, Nb, Ti ...), par exemple les alliages " HP MOD ". Plus récemment, on a mis au point des alliages 35/45 (Cr, Ni), et même des alliages à 40 ou 45 % de chrome, qui contiennent moins de 15 % de fer, avec un solde de nickel, à part des additions mineures dont 1 à 2,5 % de silicium.

10

Une liste de matériaux pour tubes de pyrolyse, avec leurs compositions et températures limite d'utilisation recommandées est donnée dans "Proceedings of the 10<sup>th</sup> Ethylene producers Conference" (1998) publié par l'AIChE (Reference 2) dans l'article "Coke reduction and coil life extension" p. 107-108 (Ref. 2A).

15

Avec les matériaux les plus performants, la conversion de l'éthane praticable industriellement a été portée à environ 65 %.

20

Les flux thermiques utilisés dans la zone de craquage à radiation sont variables selon les types de fours mais compris entre 50 et 120 KW/m<sup>2</sup>, si on les rapporte à la surface extérieure des tubes. On pourra notamment se référer à l'ouvrage de la référence 1, page 131 qui mentionne des flux compris entre 50 et 80 KW/m<sup>2</sup>. On pourra également se référer à l'ouvrage : " PROCÉDES DE PETROCHIMIE " Vol. 1, Editions TECHNIP, Paris, 1985 de A. Chauvel, G. Lefebvre, L. Castex (Référence 3), page 159, qui mentionne des flux moyens compris entre 75,5 et 104,5 KW/m<sup>2</sup>.

25

Des valeurs de flux de 50 KW correspondent à l'utilisation d'alliages anciens type HK40, qui ne sont plus utilisés pour la partie terminale la plus chaude des serpentins de pyrolyse. Avec les alliages modernes, les flux utilisés sont typiquement compris entre 80 et 120 KW. Une correspondance entre le flux et les températures de peau maximales des tubes est donnée en Référence 3, page 160.

30

De façon évidente, la tendance de l'industrie du vapocraquage est d'augmenter les flux thermiques, en profitant des meilleurs alliages disponibles, pour augmenter la productivité ainsi que la sévérité du vapocraquage (c'est-à-dire la conversion dans le cas de l'éthane).

- 5 Les progrès des alliages n'étant pas sans limite, il est cependant difficile aujourd'hui de dépasser sensiblement 65 % de conversion pour l'éthane.

Les métallurgistes se sont donc tournés, dans l'état de l'art le plus récent vers de nouvelles améliorations, dans d'autres directions :

- 10 Ainsi, il a été présenté à la conférence : "1999, AIChE Spring National Meeting, Eleven Annual Ethylene Producers Conference March 16, 1999 HOUSTON TEXAS" (Reference 4), deux publications :

- " A low coking coking Environment for Pyrolysis Furnaces – CoatAlloy -, M. Bergeron, E. Makarajh, T. McCall ", et " Results of a Furnace Tube Surface Treatment in a Full Furnace  
15 Trial, D. Mullenix, A. Kurlekar ".

Dans ces publications il est présenté des résultats industriels récents (1998) de vapocraquage d'éthane avec des tubes de pyrolyse comportant des revêtements de surface anti-cokage. Selon ces publications, la limitation du cokage permet d'augmenter les flux thermiques et la  
20 conversion, et de fonctionner de façon satisfaisante (durée de cycle, tenue des matériaux) à une conversion de 70 %. Il a également été proposé d'utiliser des tubes comprenant une ailette interne soudée, notamment hélicoïdale, ce qui a pour effet d'augmenter le transfert thermique donc les performances des fours utilisant cette technique.

Pour dépasser cette limite de conversion maximale, des développements ont également été  
25 entrepris pour utiliser des tubes ou conduits de pyrolyse en céramique. Les températures d'utilisation des céramiques sont extrêmement élevées, et ces matériaux suppriment complètement le cokage catalytique. Il a ainsi été présenté, par l'une des plus importantes ingénieries construisant des vapocraqueurs, un projet de four à tubes de pyrolyse en céramique pour le craquage d'éthane à haute conversion (Référence 2, article "Coke free  
30 cracking – is it possible" par Khoi (Paul) X Pham, Dennis Duncan, Joseph M Gondolfe (Ref. 2B), p. 127-150).

Dans cet article, on montre que des durées de cycle de 7 jours au moins ont été obtenues avec un tube en céramique, pour une conversion d'éthane de 75 % (p. 139). Il est indiqué que le tube métallique de même géométrie avait conduit à un bouchage en 3 heures. Les temps de  
35 résidence utilisés sont très courts (inférieurs à 50 millisecondes (ms)), ce qui est conforme à la philosophie et à l'évolution de l'industrie du vapocraquage depuis plusieurs dizaines d'années.

Ainsi, des conversions d'éthane à 77 % et plus ne sont actuellement pas envisagées et considérées comme possibles dans le cadre d'un fonctionnement industriel, sauf avec des conceptions de four très particulières et complexes utilisant des matériaux céramiques.

5 Les orientations de l'industrie du vapocraquage de charges légères pour la production préférentielle d'éthylène sont ainsi :

- Utilisation des alliages réfractaires les plus performants, et au-delà, de matériaux céramiques.

- Utilisation de flux thermiques les plus élevés admissibles.

10 - Utilisation de temps de résidence les plus courts possibles (notamment inférieurs ou égaux à 100 millisecondes).

L'invention a pour but un procédé de vapocraquage permettant de craquer de l'éthane et des charges légères à des conversions supérieures ou égales à 77 %, et même à 80 % ou même supérieures à 95 %. Ce procédé permet non seulement de pouvoir réaliser ces conversions sur  
15 un four pilote de laboratoire, ou sur un four industriel de façon transitoire, mais sur des fours industriels avec des conditions opératoires compatibles avec les exigences de l'industrie (durée de vie des tubes, durées de cycle, etc ...).

On a découvert de façon surprenante et a contrario de l'enseignement antérieur qu'il est  
20 possible d'obtenir des conversions très élevées mentionnées ci-devant en mettant en œuvre un procédé de vapocraquage à très haute sévérité d'une charge comprenant au moins 80 % poids d'hydrocarbures ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et au moins 20 % poids d'hydrocarbures du groupe de l'éthane et du propane caractérisé en ce que :

On fait circuler la charge, additionnée de vapeur d'eau dans une zone de radiation d'un four,  
25 dans au moins un conduit de longueur  $L \geq 16$  m et de diamètre hydraulique supérieur ou égal à 34 mm dans la partie terminale du conduit au moins, dans les conditions suivantes de temps de résidence  $\tau$  et de température de sortie four COT :

$$150 \text{ ms} \leq \tau \leq 2800 \text{ ms} ;$$

$$858 \text{ °C} \leq \text{COT} \leq 1025 \text{ °C},$$

30 le ratio  $L/\text{diamètre hydraulique moyen } D_H$ , et le temps de résidence  $\tau$  étant suffisamment grands pour obtenir l'un au moins des résultats suivants :

- Une conversion d'au moins 77 % de l'éthane de la charge, si la charge contient de l'éthane.

- Une conversion d'au moins 96 % du propane de la charge, si la charge contient du propane,

35 le flux thermique  $\emptyset$  dans la zone de radiation étant suffisamment faible pour que le paramètre  $\xi_1$  défini par :

$$\xi_1 = \frac{[\varnothing^*]^2}{R}$$

avec :  $R = L/D_H$ ,  $\varnothing^* = \varnothing \times F$

où  $\varnothing$  est le flux thermique moyen transmis au conduit dans la zone de radiation, en KW par m<sup>2</sup> de surface extérieure du conduit,

- 5 et  $F = \Rightarrow 0,85$  si la partie terminale du conduit comprend au moins une ailette interne ou un revêtement anti-cokage d'une part au moins de sa surface interne,  
 $\Rightarrow 0,72$  si la partie terminale du conduit comprend au moins une ailette interne et un revêtement anti-cokage d'une part au moins de sa surface interne,  
 $\Rightarrow 1$  sinon,

10 vérifie  $\xi_1 \leq 11$ , la valeur de  $\xi_1$  étant suffisamment faible pour maintenir cette conversion pendant une durée de cycle supérieure ou égale à environ 8 jours, en particulier d'au moins 10 jours, notamment d'au moins 15 jours, plus particulièrement d'au moins 20 jours et typiquement d'au moins 30 jours.

15 Conventionnellement, pour la définition du temps de résidence  $\tau$ , on ne considère que la partie de la zone de radiation dans laquelle la charge a atteint ou dépassé la température conventionnelle de tout début de vapocraquage de 650 °C. Le temps de séjour est donc conventionnellement le temps de résidence entre le point où la température atteint 650 °C (ou l'entrée de la zone de radiation si la température d'entrée est supérieure à 650°C) et le point de  
 20 début de trempé des gaz craqués, en sortie de la zone de radiation du four. Ce temps de résidence comprend donc le temps de résidence dans la ligne de transfert adiabatique allant de la sortie de la zone de radiation du four vers un échangeur de trempé et, le cas échéant, le  
 temps de résidence dans le cône d'entrée de cet échangeur.

25 De façon préférée, le procédé de vapocraquage selon la présente invention peut s'appliquer au cas où la charge comprend au moins 20 % poids d'éthane, la conversion de l'éthane de la charge étant supérieure ou égale à 77 %, soit une conversion  $CONV \geq 77$ .

Si la charge n'est pas constituée d'éthane pur, l'éthane résiduel ne traduit pas exactement la fraction non convertie de l'éthane de la charge. En effet, lorsque l'on craque une charge  
 30 comprenant également d'autres hydrocarbures, ces hydrocarbures fournissent lors de leur craquage des quantités notables d'éthane qui se rajoutent à l'éthane initialement contenu dans la charge. Ainsi, si l'éthane résiduel représente 20 % ou 13 % de l'éthane initial, la conversion de l'éthane initial a été plus grande que 80 % (respectivement 87 %).

Typiquement, on utilise pour la mise en œuvre de la présente invention un four tubulaire de vapocraquage comprenant dans la zone de radiation au moins un conduit, ou serpentín dont les matériaux sont essentiellement des alliages métalliques. De préférence, la température limite des matériaux de la partie terminale du conduit est supérieure ou égale à 1060 °C, en particulier à 1100 °C, et notamment supérieure ou égale à 1120 °C, par exemple comprise entre 1120 et 1220 °C.

Conventionnellement, la partie terminale du conduit est la partie aval du conduit correspondant à 25 % de la longueur totale L. Conventionnellement, la température limite  $T_L$  d'un matériau de tube de pyrolyse est la température maximale pouvant être atteinte par ce tube (température de peau) en fin de cycle avant de déclencher une procédure de décokage. Cette température maximale admissible est donc dépendante, dans une plage limitée, du choix de l'industriel exploitant le vapocraqueur, qui peut utiliser une valeur de  $T_L$  relativement basse pour privilégier la durée de vie des tubes ou une valeur plus élevée pour augmenter la durée de cycle ou la conversion. Les valeurs recommandées sont indiquées dans la Référence 2.

15

On propose notamment un procédé dans lequel :

$20 \leq \varnothing^* \leq 79$ , en particulier  $25 \leq \varnothing^* \leq 70$ , plus particulièrement  $25 \leq \varnothing^* \leq 64$ , notamment  $28 \leq \varnothing^* \leq 59$ , et par exemple  $30 \leq \varnothing^* \leq 55$ .

20 Un conduit, ou serpentín de vapocraquage comprend typiquement une pluralité (2, 3, 4, 5 ou plus) de tronçons de diamètre intérieur différent, généralement croissant quand on va de l'amont vers l'aval. Il peut y avoir aussi des regroupements de tubes entre eux. Conventionnellement le rapport  $R = \frac{L}{D_H}$  se calcule en faisant la somme (en allant de l'amont

vers l'aval) des rapports longueur sur diamètre intérieur de chaque tronçon. Si un serpentín comprend plusieurs tubes opérant en parallèle avant leur regroupement, il ne faut prendre en compte que l'un d'entre eux, en suivant une ligne de courant unique. Par définition, on a alors  $D_H = \frac{L}{R}$ .

25 Le ratio  $R = \frac{L}{D_H}$  est généralement supérieur ou égal à 560 et inférieur ou égal à 1400, de préférence vérifiant  $1400 \geq R \geq 620$ , et typiquement tel que  $1300 \geq R \geq 670$ , en particulier  $1200 \geq R \geq 700$ , notamment  $1150 \geq R \geq 740$ , et par exemple  $1100 \geq R \geq 770$ .

30

Selon l'invention, on utilise habituellement des rapports longueur sur diamètre de conduit élevés, et des flux bas.  $\varnothing^*$  est un flux corrigé, pour tenir compte de l'usage éventuel soit de

dépôts de surface anticokants soit de tubes comportant des ailettes droites ou hélicoïdales améliorant le transfert thermique, ces techniques permettant d'accroître le flux thermique utilisable. Le paramètre de conception  $\xi_1$  tient compte à la fois du rapport  $R = L/D_H$  et du flux corrigé  $\phi^*$ .

5

Sans être lié par une quelconque théorie, on a trouvé que les limitations actuelles de la conversion d'éthane résultaient de deux phénomènes :

1) Aspect cinétique :

10 Considérons par exemple une conception de four récent, utilisant à partir du point conventionnel de 650 °C un flux thermique de 90KW/m<sup>2</sup>, une longueur du serpentin L permettant d'obtenir en sortie four une conversion de 65 % Si l'on veut augmenter la conversion pour atteindre 80 %, on va logiquement augmenter notablement le flux thermique au-delà de 90 KW/m<sup>2</sup>. Ceci va avoir pour effet d'augmenter la conversion, mais également les températures réactionnelles. Dans tout four de vapocraquage, il y a compétition entre l'apport  
15 thermique, qui tend à augmenter la température du milieu réactionnel, et la cinétique de craquage qui tend à refroidir le milieu réactionnel du fait des réactions endothermiques de craquage. Lorsque l'on veut atteindre des conversions très élevées telles que 77 à 97 %, la modélisation thermo-cinétique du serpentin de pyrolyse permet d'analyser que, en fin de zone réactionnelle, le refroidissement du milieu est défavorisé par la diminution importante des  
20 hydrocarbures et de l'éthane non encore craqués. Il en résulte que la température de sortie augmente fortement sans que le refroidissement par craquage soit suffisant pour modérer cette augmentation de température. Ce phénomène est d'autant plus important que le flux thermique est élevé. Il en résulte une augmentation importante des températures de sortie four, et de peau des tubes, avec un cokage accéléré, ce qui rend le fonctionnement inapplicable de façon  
25 industrielle.

Si par contre, et de façon paradoxale, on utilise des flux thermiques faibles, en deçà des conditions industrielles actuellement utilisées, compensées par une augmentation du rapport  $L/D_H$ , on peut rétablir un équilibre favorable au maintien de températures acceptables, dans la compétition entre chauffage et refroidissement : On laisse le temps à la réaction de se  
30 poursuivre, et les températures de peau restent modérées ce qui permet de conserver une vitesse de cokage acceptable.

De préférence  $\xi_1$  est tel que  $1 \geq \xi_1 \geq 9,5$ , par exemple  $1 \geq \xi_1 \geq 8,5$ , en particulier,  $1,5 \geq \xi_1 \geq 7$ , notamment  $1 \geq \xi_1 \geq 6$  ; les valeurs de  $\xi_1$  recommandées sont telles que  $1,3 \geq \xi_1 \geq 5,2$ , et  
35 particulièrement  $1,4 \geq \xi_1 \geq 4,5$ .

On présente également un procédé dans lequel le paramètre  $\xi_2$  défini par :

$$\xi_2 = \frac{[\varnothing^*]^2}{R} \times f(\text{CONV}) \times g(T_{\text{MT}})$$

$$\text{avec } f(\text{CONV}) = 1 + 0,4 \sqrt{\frac{\text{CONV} - 77}{100}}$$

où CONV est le pourcentage de conversion de l'éthane de la charge,

$$\text{et } g(T_{\text{MT}}) = 5,07 \times 10^9 e^{\left(\frac{-28000}{T_{\text{MT}} + 273}\right)}$$

avec  $T_{\text{MT}}$  (°C) = température maximale de peau des tubes en début de cycle dans la partie de la zone de radiation correspondant à un temps de résidence supérieur ou égal à 110 ms,

est tel que :  $1 \leq \xi_2 \leq 20$ , en particulier  $1 \leq \xi_2 \leq 15$ , notamment  $1 \leq \xi_2 \leq 13$ , en particulier  $1 \leq \xi_2 \leq 11$  et de préférence  $1 \leq \xi_2 \leq 9$ , le flux  $\varnothing$  étant suffisant, mais  $\xi_2$  étant suffisamment faible pour atteindre un pourcentage de conversion de l'éthane de la charge :  $\text{CONV} > 77$  et à le maintenir (pouvoir le maintenir) à ce niveau pendant une durée de cycle d'au moins 8 jours, en particulier d'au moins 10 jours, notamment d'au moins 15 jours, plus particulièrement d'au moins 20 jours et typiquement d'au moins 30 jours.

10  $\xi_2$  est le paramètre de conception modifié, pour tenir compte du niveau de conversion d'une part et de la température maximale de peau des tubes d'autre part (observée en dehors de la zone de craquage initial).

On présente également un procédé dans lequel on choisit le ratio R et l'on ajuste le flux thermique  $\varnothing^*$  de façon à ce que le paramètre  $\xi_3$  défini par  $\xi_3 = \frac{\Delta T_{\text{OPER}}}{\varnothing^* \times f(\text{CONV}) \times g(T_{\text{MT}})}$  soit tel

que  $5 \geq \xi_3 \geq 0,25$ , et en particulier

$4 \geq \xi_3 \geq 0,5$ , notamment  $4 \geq \xi_3 \geq 0,6$ , plus particulièrement

$4 \geq \xi_3 \geq 0,7$  et de préférence,  $3,5 \geq \xi_3 \geq 0,8$

avec  $\Delta T_{\text{OPER}} = T_L - T_{\text{MT}} \geq 30$  °C, où  $T_L$  est la température limite d'utilisation de la partie terminale u conduit, le flux  $\varnothing$  étant suffisant, mais  $\xi_3$  étant suffisamment grand pour atteindre un pourcentage de conversion  $\text{CONV} > 77$  et le maintenir (pouvoir le maintenir) à ce niveau au moins pendant une durée de cycle d'au moins 8 jours, en particulier d'au moins 10 jours, notamment d'au moins 15 jours, plus particulièrement d'au moins 20 jours et typiquement d'au moins 30 jours.

$\xi_3$  est le paramètre opératoire, dont l'évolution traduit principalement la durée de cycle du four. Plus  $\xi_3$  est grand, plus la durée de cycle sera élevée. L'expression de  $\xi_3$  montre qu'il faut avoir

une température limite  $T_L$  notablement supérieure à la température de peau maximale en début de cycle (pour laisser le cokage se produire et augmenter la température de peau pendant une durée de cycle élevée). Il faut également avoir une température de peau  $T_{MT}$  relativement faible pour que le coefficient correcteur  $g(T_{MT})$  soit le plus faible possible (ce coefficient traduisant un indice de vitesse de cokage, lié à la température de peau).

La longueur  $L$  du conduit peut être définie par la relation :

$$L \geq K \times \frac{Q \times \Delta H_{70}}{\varnothing S_L} \text{ avec}$$

$$2 \geq K \geq 1,05, \text{ et en particulier}$$

$$1,6 \geq K \geq 1,1$$

où :

$Q$  est le débit massique de la charge additionnée de vapeur d'eau, Kg/s,  $\Delta H_{70}$  la chaleur transférée correspondant à une conversion de 70 % de l'éthane, KJ/Kg,  $S_L$  la surface extérieure moyenne linéaire du conduit dans la zone de chauffe :  $m^2/m$ .

Le temps de résidence  $\tau$  est avantageusement tel que :

$250 \text{ ms} \leq \tau \leq 1500 \text{ ms}$ , plus particulièrement  $350 \text{ ms} \leq \tau \leq 1200 \text{ ms}$ , notamment  $350 \text{ ms} \geq \tau \geq 1000 \text{ ms}$  et typiquement  $400 \text{ ms} \leq \tau \leq 950 \text{ ms}$ .

Si l'on appelle ppHC (bar abs.) la pression partielle des hydrocarbures + de l'hydrogène dans les effluents, en sortie four, on a alors généralement :  $0,2 \leq \text{ppHC} \leq 2,8$ , en particulier  $0,3 \text{ ppHC} \leq 2,8$  et de préférence  $0,4 \leq \text{ppHC} \leq 1,6$ .

La température de sortie four est typiquement telle que :  $\text{COT} \geq 876 \text{ }^\circ\text{C}$ , et en particulier vérifie  $980 \geq \text{COT} \geq 858 + 10 [f(\text{CONV}) + \text{ppHC}]$  et  $\text{COT} \geq 876 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ces valeurs permettent de ne pas s'approcher trop des valeurs de l'équilibre éthane/éthylène (COT étant supérieure à la température d'équilibre). Lorsque l'on travaille à très forte conversion, par exemple  $\text{CONV} \geq 90$ , il est préférable d'utiliser des températures  $\text{COT} \geq 910 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Selon une variante du procédé, les effluents de la zone de radiation peuvent traverser une zone sensiblement adiabatique avec un temps de résidence  $\tau^*$  tel que :  $1 \text{ ms} \leq \tau^* \leq 220 \text{ ms}$ , et en particulier  $8 \text{ ms} \leq \tau^* \leq 80 \text{ ms}$ , avant leur entrée dans une zone de trempe (ms = millisecondes).

La température maximale de peau des tubes en début de cycle est en général maintenue à une valeur modérée, généralement :  $975\text{ °C} \leq T_{MT} \leq 1060\text{ °C}$ , et en particulier  $980\text{ °C} \leq T_{MT} \leq 1050\text{ °C}$  et notamment  $990\text{ °C} \leq T_{MT} \leq 1044\text{ °C}$ , et de préférence  $1000\text{ °C} \leq T_{MT} \leq 1038\text{ °C}$ .

- 5 De préférence on choisira les paramètres de dimensionnement du four de façon à avoir :  
 $50\text{ °C} \leq T_{MT} - \text{COT} \leq 130\text{ °C}$  , et en particulier :  
 $80\text{ °C} \leq T_{MT} - \text{COT} \leq 106\text{ °C}$ .

10 Selon une variante caractéristique du procédé, la partie terminale du conduit peut comprendre au moins un élément tubulaire du groupe formé par les tubes de pyrolyse à revêtement interne anticokage et les tubes de pyrolyse comprenant une ailette intérieure sensiblement hélicoïdale. Ceci permet de baisser la température maximale de peau  $T_{MT}$  et d'accroître la durée de cycle.

15 Typiquement, la charge peut circuler dans des tubes de pyrolyse dont les diamètres intérieurs sont compris entre :  
45 et 180 mm, en particulier entre 65 et 130 mm.

20 Typiquement le taux de dilution  $d$  de la charge par la vapeur d'eau (fraction pondérale vapeur d'eau / charge hydrocarbonée ) est tel que  $0,05 \leq d \leq 2$ , en particulier  $0,15 \leq d \leq 1$  et de préférence  $0,2 \leq d \leq 0,8$ .

La durée de cycle est typiquement d'au moins 15 jours, en particulier d'au moins 20 jours et de préférence supérieure ou égale à 30 jours.

25 La conversion de l'éthane est généralement choisie de façon à ce que l'éthane résiduel, contenu dans les effluents de la zone de trempe est inférieur ou égal à 24 % poids, en particulier à 15 % poids, de l'éthane contenu dans la charge. Typiquement, la conversion de l'éthane de la charge est supérieure ou égale à 85 %, notamment  $\text{CONV} \geq 88$ , en particulier  $\text{CONV} \geq 90$ . Si la charge contient du propane, on choisira de préférence une conversion du propane de la charge supérieure ou égale à 97 %, en particulier à 98 %.

30 L'invention propose également, pour la réalisation du procédé, un four de vapocraquage à très haute sévérité, comprenant une zone de convection pour le préchauffage d'une charge d'hydrocarbures comprenant au moins 20 % poids d'hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone, additionnée de vapeur d'eau, une zone de radiation reliée en amont à la zone de  
35 convection et en aval à une zone de trempe, la zone de radiation comportant une pluralité de

conduits de rapport  $\frac{L}{D_H}$  supérieur ou égal à 680 et des moyens de chauffage de la charge additionnée de vapeur d'eau à une température d'au moins 876 °C.

Typiquement, on peut avoir :

5  $2000 \geq \frac{L}{D_H} \geq 700$ , en particulier :

$2000 \geq \frac{L}{D_H} \geq 760$ .

10 Le four comporte notamment des moyens de chauffe délivrant aux dits conduits un flux nominal  $\phi$  vérifiant  $20 \text{ KW/m}^2 \leq \phi \leq 79 \text{ KW/m}^2$ , et en particulier  $25 \text{ KW/m}^2 \leq \phi \leq 64 \text{ KW/m}^2$ .

La partie terminale des conduits a typiquement une température limite d'utilisation  $T_L \geq 1100$  °C, en particulier  $1220 \text{ °C} \geq T_L \geq 1120 \text{ °C}$ .

L'invention sera mieux comprise suite à la description des figures référencées, où :

15 La figure 1 représente un four de vapocraquage tubulaire conventionnel, pour le craquage d'éthane à 65 %, non conforme à l'invention.

La figure 2 représente un four de vapocraquage tubulaire pour la réalisation du procédé selon l'invention.

20 La figure 3 représente un autre four de vapocraquage tubulaire pour la réalisation du procédé selon l'invention.

Dans la figure 1, une charge d'hydrocarbures riche en éthane rentre en 1 dans une zone de convection 3 du four A. Dans cette zone, une alimentation de vapeur d'eau 2 permet après mélange avec la charge d'hydrocarbures d'obtenir une charge mixte qui est préchauffée entre  
25 600 et 700 °C, typiquement à 650 °C, puis quitte la zone de convection par un conduit 4 et rentre au point I dans une zone de radiation 5, comportant des brûleurs 6 de plusieurs types (de sole, radiants latéraux). La charge préchauffée circule en parallèle dans une pluralité de conduits ou de serpentins à tubes de pyrolyse 9 (un seul serpentин étant représenté) et sort de la zone de radiation au point O. Une courte ligne de transfert permet d'atteindre le point M qui  
30 est l'entrée d'un échangeur de trempe primaire 7.

Dans ce four conventionnel A (de type "W"), le diamètre intérieur des tubes de pyrolyse varie. Les 2 premières passes verticales du four, entre l'entrée I et le point J, sont constituées de tubes (formant une épingle) de 80 mm de diamètre intérieur et d'épaisseur 8 mm (96 mm extérieur). Les deux passes suivantes sont constituées de tubes de 105 mm de diamètre  
35 intérieur et d'épaisseur 8 mm, formant une deuxième épingle entre le point J et la sortie du four

au point O. La longueur de la première épingle IJ est de 25 m, de même que celle de la seconde épingle JO. Le rapport  $R = \frac{L}{D_H}$  est donc égal à la somme des rapports longueur/diamètre intérieur de chacune des épingles soit :  $\frac{25}{0,08} + \frac{25}{0,105} = 550,60$ . La

température de sortie four COT est mesurée entre O et M, de préférence au point L, situé au milieu de la courte ligne de transfert OM (par exemple de longueur 3m).

En sortie de l'échangeur de trempe primaire 7, de type double tube, les effluents sont envoyés par un conduit 8 vers un échangeur de trempe secondaire, non représenté, et des unités aval de traitement et de fractionnement des gaz craqués.

Le fonctionnement de ce four a été simulé sur un modèle de four de vapocraquage, avec les résultats suivants :

Au fonctionnement nominal, dont les conditions principales sont résumées dans la première colonne A1 du tableau 1, on alimente 1500 Kg/h d'éthane dans chaque serpentin, sous une pression d'entrée de 2,3 bar abs, avec un taux de dilution  $d = 0,3$  (soit 450 Kg/h de vapeur d'eau additionnée). Dans la pratique on injecte également de petites quantités de produits soufrés avec la charge (par exemple quelques dizaines de ppm poids de soufre, par rapport à la charge d'éthane, sous la forme de DMDS : dimethydisulfure) pour réduire le cokage catalytique.

La charge mixte est préchauffée à 650 °C et rentre en J dans la zone de radiation. Dans cette zone (5) le flux thermique  $\Phi$  transmis aux tubes est d'environ 71,6 KW par m<sup>2</sup> de surface externe. Les résultats de cette simulation donnent une conversion d'éthane de 64 % avec une température de sortie four de 865 °C et une température maximale de peau en début de cycle (serpentin de pyrolyse non coké) de 1014 °C. Typiquement la seconde épingle est en HP mod, ce qui autorise une température limite  $T_L$  en fin de cycle de 1125 °C.

Dans ces conditions de températures, de flux et de températures de peau, le cokage n'est pas considérable, et le fonctionnement industriel est possible avec des durées de cycle excédant notablement 15 jours. Une durée de cycle précise ne peut être calculée car elle dépend de très nombreux facteurs comme la nature exacte de l'alliage, l'état de surface intérieure des tubes, l'âge des tubes et l'historique des conditions d'utilisation passées, la disposition des brûleurs et la forme du profil vertical de flux thermique etc ...

Ce four est donc capable de fonctionner de façon satisfaisante à environ 65 % de conversion de l'éthane.

Si l'on se reporte maintenant à la deuxième colonne A2 du tableau 1, puis aux colonnes A3 et A4, on peut observer les conséquences, pour ce même four A, et la même charge, d'un fonctionnement à sévérité et conversion augmentées.

La conversion est ainsi portée à 75 %, puis 81 %, puis 90 %, par augmentation du flux thermique, qui passe de 71,6 KW/m<sup>2</sup> à 82 puis 88 puis 98,3 KW/m<sup>2</sup> de surface externe.

Dans le même temps, on peut constater une augmentation importante des températures de sortie four (COT), et plus encore des températures maximales de peau des tubes T<sub>MT</sub>. A 75 %  
 5 de conversion, cette température s'établit à 1045 °C. Cette valeur est élevée, et correspond à une vitesse de cokage importante. Cette vitesse de cokage pourrait être acceptée si le flux thermique était très bas, par exemple de l'ordre 30 à 35 KW/m<sup>2</sup> :

On aurait alors une augmentation journalière importante de l'épaisseur de coke, mais une augmentation journalière de la température de peau des tubes qui pourrait rester acceptable du  
 10 fait d'un flux thermique faible : L'augmentation journalière de température est en effet proportionnelle au flux thermique.

Le four A, avec un flux de 82 KW/m<sup>2</sup> et une température de peau T<sub>MT</sub> de 1045 °C a par contre une augmentation journalière de température élevée, et une durée de cycle très basse peu compatible avec un fonctionnement industriel. Ceci est encore aggravé, et fortement lorsque  
 15 l'on pousse la conversion au dessus de 75 %.

La figure 2 représente un four de vapocraquage B non conventionnel, selon l'invention, du fait de caractéristiques dimensionnelles et de paramètres opératoires non indiqués sur la figure mais explicités ci-après : ainsi le four B de la figure 2 comprend un serpentin de tubes de  
 20 pyrolyse 9 dont la partie amont (2 premières épingles) est identique à celle du four A, c'est-à-dire 25 m de tubes de diamètre intérieur 80 mm et 25 m de tubes de diamètre intérieur 105 mm. Par contre, ce serpentin est allongé grâce à une autre épingle de 25 m de tubes de diamètre intérieur 105 mm. Le serpentin a donc une longueur totale de 25 + 50 = 75 m et a un rapport  $R = \frac{L}{DH} = \sum \frac{L_i}{D_i}$  notablement augmenté par rapport au four A : (L<sub>i</sub>/D<sub>i</sub> représente le ratio

longueur / diamètre intérieur de la i<sup>ème</sup> passe, ou i<sup>ème</sup> longueur droite verticale de circulation de  
 25 la charge dans la zone de radiation du four) ainsi,  $R = \frac{25}{0,08} + \frac{50}{0,105} = 788,7$  (les passes ayant

été regroupées en tronçons de même diamètre).

Une deuxième différence par rapport au four A concerne le flux thermique, qui est fortement diminué ; de plus le débit de charge est réduit par rapport à celui du four A. Enfin, le temps de résidence a été accru. Si l'on se réfère au tableau 1, les deux cas de fonctionnement du four B  
 30 sont indiquées en colonnes 5 et 6 (cas B1 et B2).

Le premier cas de fonctionnement B1 permet d'atteindre une conversion de 83,4 % avec un flux thermique  $\phi = 53,8$  KW, et une température maximale de peau T<sub>MT</sub> de 1000 °C en début de cycle.

Ces conditions sont modérées et permettent de fonctionner avec une durée de cycle élevée, typiquement supérieure à 1 mois. Cette durée de cycle est élevée pour trois raisons :

D'une part, la température maximale de peau des tubes  $T_{MT}$  est relativement basse ce qui conduit à une vitesse de cokage (en mm par mois de coke) relativement modérée.

- 5 D'autre part, cette température relativement basse permet une augmentation de température relativement élevée, avant d'atteindre la température limite d'utilisation  $T_L$  : ce  $\Delta T$  opératoire disponible ( $\Delta T_{oper}$ ) est élevé.

Enfin, le flux thermique  $\phi$  étant relativement bas, l'augmentation de température de peau des tubes correspondant à une épaisseur de coke donnée  $e$  est relativement faible. En effet, le  $\Delta T$

10 dû au coke s'écrit : 
$$\Delta T = \frac{\phi \times e}{\lambda}$$

Si  $\phi$  est bas,  $\Delta T$  est limité. Le four selon l'invention permet donc d'atteindre une conversion d'éthane élevée de 83.4 % sans problèmes opératoires, avec une durée de cycle aussi importante que celle d'un four conventionnel.

- 15 Dans le cas de fonctionnement B2, on a conservé un flux thermique bas ( $51 \text{ KW/m}^2$ ) et diminué le débit de charge pour atteindre une conversion d'éthane de 92 %. Dans ces conditions la température de sortie four est de  $918 \text{ }^\circ\text{C}$ , la température maximale de peau des tubes en début de cycle est de  $1018 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette valeur, moyenne, reste acceptable du fait également de la valeur modérée du flux thermique. La durée de cycle de ce four, à 92 % de conversion d'éthane, est typiquement supérieure à 20 jours.

- 20 Pour accroître cette durée de cycle, on pourrait jouer sur différents paramètres : augmenter le rapport  $L/D_H$ , par exemple en utilisant des épingles de 27 m au lieu de 25 m ; on pourrait alternativement réduire le débit de charge et le flux  $\phi$ , ou alors on pourrait accroître les performances des matériaux des tubes de la partie terminale (25 % de la longueur) du serpent
- 25 in en utilisant des alliages de type 35/45 ou à 40 % de chrome et plus, ayant une température limite de  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  ou plus élevée encore. On pourrait également utiliser, dans la partie terminale, des tubes ayant une ailette interne hélicoïdale augmentant le transfert thermique, ou ayant un revêtement interne anticokage (par exemple multi-couches de type " CoatAlloy " présenté en Référence 4).

- 30 On se réfère maintenant à la figure 3, qui représente un autre type de four C, conforme à l'invention de par ses caractéristiques dimensionnelles et paramètres de fonctionnement.

Ce four comprend une pluralité de serpentins comportant des tubes de diamètres intérieurs relativement plus gros que ceux des tubes des fours A et B. Chaque serpent, dont un seul est représenté à la figure 3, comporte 10 passes verticales de circulation (c'est-à-dire 5 épingles).

Les deux premières épingles sont fabriquées avec des tubes de 115 mm de diamètre intérieur, de 8 mm d'épaisseur, avec une longueur totale de 50 m (pour les deux épingles).

Les trois autres épingles sont fabriquées avec des tubes de 150 mm de diamètre intérieur et de 8 mm d'épaisseur, avec une longueur totale de 75 m. Le ratio  $R = \frac{L}{D_H}$  de ce serpentin est donc

5 égal à :  $R = \frac{50}{0,115} + \frac{75}{0,150} = 934,8$ . Le diamètre hydraulique moyen  $D_H$  est donc tel que  $D_H = \frac{L}{R} = \frac{50 + 75}{934,8} = 133,7$  mm.

Dans le mode de fonctionnement C1 dont les conditions sont données dans le tableau 1, on alimente au four C 2800 kg/h d'éthane dans le serpentin précédemment décrit sous 2,3, bar absolus, que l'on craque en présence de vapeur d'eau à une conversion de 82,7 %.

10 La température maximale de peau  $T_{MT}$  est modérée : 978 °C et le flux thermique  $\Phi$  est bas : 47 kw/m<sup>2</sup>. Dans ces conditions la durée de cycle est très importante et excède notablement 1 mois.

Dans le fonctionnement C<sub>2</sub>, on alimente un débit un peu plus faible d'éthane à chaque serpentin du four C, avec un flux thermique sensiblement identique à celui du fonctionnement C<sub>1</sub>. La conversion s'établit à 92,8 % avec une température maximale de peau en début de cycle  $T_{MT} = 1005$  °C. Dans ces conditions, la durée de cycle est notablement supérieure à 20 jours et typiquement supérieure ou égale à 1 mois. Le four C selon l'invention permet donc d'opérer avec des conditions industrielles satisfaisantes, et avec une conversion d'éthane pouvant dépasser 92 %.

20 Les pertes de charge en début de cycle des fours B et C varient entre 0,5 et 0,75 bar environ et restent modérées.

Les paramètres  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  et  $\xi_3$  des fours B et C selon l'invention sont très différents de ceux du four A, et ceci quelle que soit la sévérité et la conversion obtenue.

L'invention permet donc, en utilisant des valeurs de ces paramètres dans la gamme des valeurs des exemples B et C, de concevoir et d'optimiser un four de vapocraquage, ou au moins d'obtenir un fonctionnement très satisfaisant parfaitement compatible avec les exigences industrielles, et ceci pour des conversions d'éthane très élevées telles que 77 % à 92 % et plus.

25 Plus la conversion recherchée est élevée, et plus il faut utiliser un rapport longueur sur diamètre  $\frac{L}{D_H}$  élevé, ainsi qu'un flux thermique modéré. Ainsi le four C a des durées de cycle plus importantes que le four B.

Une évaluation plus précise de la durée de cycle en fonction de la conversion peut si nécessaire être obtenue grâce à un four pilote de rapport  $\frac{L}{D_H}$  très élevé (par exemple 1200)

avec un tel four, on peut évaluer, sur une courte période, la vitesse de cokage en fonction de la conversion, à température de peau  $T_{MT}$  constante, et également l'influence de la température de peau sur la vitesse de cokage à conversion constante.

Les vitesses de cokage obtenues ne seront pas, de préférence, utilisées pour l'évaluation de la durée de cycle d'un four industriel. Par contre les tendances d'évolution (facteurs correctifs) permettant de tenir compte des paramètres conversion (CONV) et température maximale de peau ( $T_{MT}$ ) peuvent être utilisées à partir des valeurs expérimentales connues de la vitesse de cokage d'un four donné à sévérité conventionnelle de 65 %.

Lors du fonctionnement d'un four industriel, les conditions de fonctionnement doivent être ajustées par rapport aux valeurs calculées pour obtenir la conversion recherchée. Ceci peut se faire en analysant les gaz craqués, par exemple par chromatographie, en mesurant la conversion, et en modifiant le flux thermique et / ou le débit de charge pour se régler sur la conversion recherchée.

L'invention permet de fournir des règles pour la conception de fours, et pour l'augmentation des durées de cycle permettant d'opérer à des conversions d'éthane et / ou de propane très élevées telles que 77 à 97 % de conversion d'éthane, valeurs considérées comme incompatibles avec un fonctionnement industriel avec des fours tubulaires à tubes en alliages métalliques dans l'état de l'art actuel.

L'utilisation de ces fours permet de réduire le volant d'éthane non converti et de dégoulotter un vapocraqueur, notamment les sections compression des gaz craqués et fractionnement.

L'utilisation de ces fours permet également d'obtenir dans les effluents un ratio éthane (non converti) sur coupe C2 totale (principalement éthane + éthylène) très bas. Dans ces conditions, la coupe C2, après hydrogénation sélective (seule, ou en mélange avec la coupe C3, ou en mélange dans les gaz craqués recomprimés) pour éliminer les acétyléniques, peut être utilisée dans des procédés pétrochimiques utilisant l'éthylène (par exemple fabrication de polyéthylène) sans fractionnement préliminaire éthane/éthylène.

On peut utiliser les étapes suivantes :

- 1) Vapocraquage d'une charge principale (classique et/ou selon l'invention) + vapocraquage d'éthane recyclé selon l'invention.
- 2) Hydrogénation sélective de la coupe C2 seule ou en mélange.

3) Procédé de conversion d'éthylène (par exemple production de polyéthylène) alimenté par la coupe C2 brute, sans fractionnement éthane/éthylène, puis recyclage de l'éthane non converti au vapocraqueur (étape 1).

- 5 Que ce soit pour accroître la conversion, dégoulotter un vapocraqueur, ou pour être en mesure d'utiliser une coupe C2 brute non fractionnée dans un procédé de conversion aval, le procédé selon l'invention permet d'atteindre de façon simple et fiable des niveaux de conversion d'éthane (et ou de propage) considérés comme inaccessibles dans l'état de l'art des fours tubulaires à tubes de pyrolyse métalliques.

10

TABLEAU 1

TYPE DE FOUR	A1	A2	A3	A4	B1	B2	C1	C2
TEMPERATURE SORTIE FOUR COT (°C)	865	884	909	940	897	918	886	916
TEMPS DE RESIDENCE $\tau$ (MS)	322	310	304	292	509	608	808	915
DEBIT D'ETHANE Kg/H	1500	1500	1500	1500	1400	1200	2800	2500
TAUX DE DILUTION d Kg/Kg	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
TEMPERATURE ENTREE RADIATION (°C)	650	650	650	650	650	650	650	650
TEMPERATURE MAXIMALE DE PEAU (DEBUT CYCLE) TMT (°C)	1014	1045	1068	1106	1000	1018	978	1005
TEMPERATURE LIMITE PARTIE TERMINALE TL (°C)	1125	1125	1125	1125	1125	1125	1125	1125
DIAMETRES INTERIEURS (mm)	80/105	80/105	80/105	80/105	80/105	80/105	115/150	115/150
RATIO R = L/DH	550,60	550,60	550,60	550,6	788,7	788,7	934,8	934,8
$\xi_1$	9,31	12,2	14,06	17,50	3,67	3,30	2,36	2,37
$\xi_2$	non déf.	non déf.	65,93	154,35	5,74	7,36	2,49	4,25
$\xi_3$	non déf.	non déf.	0,138	0,0219	1,485	0,941	2,96	1,419
CONVERSION ETHANE CONV (%)	64	75,3	81,2	90	83,4	92	82,7	92,8
$\emptyset$ (KW/M2)	71,6	82	88	98,3	53,8	51	47	47,1

15

**Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définis comme il suit :**

1 - Procédé de vapocraquage à très haute sévérité d'une charge comprenant au moins 80 % poids d'hydrocarbures ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et au moins 20 % poids d'hydrocarbures du groupe de l'éthane et du propane caractérisé en ce que :

On fait circuler la charge, additionnée de vapeur d'eau dans une zone de radiation d'un four, dans au moins un conduit de longueur  $L \geq 16$  m et de diamètre hydraulique supérieur ou égal à 34 mm dans la partie terminale du conduit au moins, dans les conditions suivantes de temps de résidence  $\tau$  et de température de sortie four COT :

10  $150 \text{ ms} \leq \tau \leq 2800 \text{ ms} ;$

$858 \text{ °C} \leq \text{COT} \leq 1025 \text{ °C},$

le ratio  $L/\text{diamètre hydraulique moyen } D_H$ , et le temps de résidence  $\tau$  étant suffisamment grands pour obtenir l'un au moins des résultats suivants :

- Une conversion d'au moins 77 % de l'éthane de la charge, si la charge contient de l'éthane.
- 15 - Une conversion d'au moins 96 % du propane de la charge, si la charge contient du propane,

le flux thermique  $\emptyset$  dans la zone de radiation étant suffisamment faible pour que le paramètre  $\xi_1$  défini par :

$$\xi_1 = \frac{[\emptyset^*]^2}{R}$$

20 avec :  $R = L/D_H$ ,  $\emptyset^* = \emptyset \times F$

où  $\emptyset$  est le flux thermique moyen transmis au conduit dans la zone de radiation, en KW par  $\text{m}^2$  de surface extérieure du conduit,

et  $F = \Rightarrow 0,85$  si la partie terminale du conduit comprend au moins une ailette interne ou un revêtement anti-cokage d'une part au moins de sa surface interne,

25  $\Rightarrow 0,72$  si la partie terminale du conduit comprend au moins une ailette interne et un revêtement anti-cokage d'une part au moins de sa surface interne,

$\Rightarrow 1$  sinon,

vérifie  $\xi_1 \leq 11$ , la valeur de  $\xi_1$  étant suffisamment faible pour maintenir cette conversion pendant une durée de cycle supérieure ou égale à environ 8 jours.

30

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la charge comprend au moins 20 % poids d'éthane, la conversion de l'éthane de la charge étant supérieure ou égale à 77 %.

3 - Procédé de vapocraquage selon l'une des revendications 1 et 2, dans un four tubulaire comprenant dans la zone de radiation au moins un conduit essentiellement métallique, dans lequel la température limite des matériaux de la partie terminale du conduit est supérieure ou égale à 1060 °C, en particulier comprise entre 1120 et 1220 °C.

5

4 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel :

$20 \leq \varnothing^* \leq 79$ , en particulier :

$25 \leq \varnothing^* \leq 64$ .

10 5 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le ratio  $R = \frac{L}{D_H}$  est supérieur ou égal à 560 et inférieur ou égal à 1400, en particulier :

$1300 \geq R \geq 670$ .

6 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel  $\xi_1$  est tel que :

15  $1 \geq \xi_1 \geq 8,5$ , en particulier :

$1,5 \geq \xi_1 \geq 7$ .

7 – Procédé selon l'une des revendications 2 à 6 dans lequel le paramètre  $\xi_2$  modifiant le paramètre  $\xi_1$  et défini par :

$$\xi_2 = \frac{[\varnothing^*]^2}{R} \times f(\text{CONV}) \times g(T_{\text{MT}})$$

20 avec  $f(\text{CONV}) = 1 + 0,4 \sqrt{\frac{\text{CONV} - 77}{100}}$

où CONV = pourcentage de conversion de l'éthane de la charge,

et  $g(T_{\text{MT}}) = 5,07 \times 10^9 e^{\left(\frac{-28000}{T_{\text{MT}} + 273}\right)}$

avec  $T_{\text{MT}}$  (°C) = température maximale de peau des tubes en début de cycle dans la partie de la zone de radiation correspondant à un temps de résidence supérieur ou égal à 110 ms, est tel que :

$1 \leq \xi_2 \leq 20$ , en particulier :

25  $1,5 \leq \xi_2 \leq 17$ ,

le flux  $\varnothing$  étant suffisant, mais  $\xi_2$  étant suffisamment faible pour atteindre un pourcentage de conversion de l'éthane de la charge :  $\text{CONV} > 77$  et à le maintenir à ce niveau pendant une durée de cycle d'au moins 8 jours.

8 – Procédé selon la revendication 7, dans lequel on choisit le ratio R et l'on ajuste le flux thermique  $\phi^*$  de façon à ce que le paramètre  $\xi_3$  défini par :

$$\xi_3 = \frac{\Delta T_{OPER}}{\phi^* \times f(CONV) \times g(T_{MT})} \text{ soit tel que } 5 \geq \xi_3 \geq 0,25, \text{ et en particulier } 4 \geq \xi_3 \geq 0,5$$

avec  $\Delta T_{OPER} = T_L - T_{MT} \geq 30 \text{ }^\circ\text{C}$

- 5 où  $T_L$  est la température limite d'utilisation de la partie terminale du conduit, le flux  $\phi^*$  étant suffisant, mais  $\xi_3$  étant suffisamment grand pour atteindre un pourcentage de conversion  $CONV > 77$  et le maintenir à ce niveau au moins pendant une durée de cycle d'au moins 8 jours.
- 10 9 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 8, dans lequel la longueur du conduit L est définie par la relation :

$$L \geq K \times \frac{Q \times \Delta H_{70}}{\phi S_L} \text{ avec}$$

$2 \geq K \geq 1,05$ , et en particulier

$1,6 \geq K \geq 1,1$

où :

Q : Débit massique de la charge additionnée de vapeur d'eau, Kg/s

15  $\Delta H_{70}$  : Chaleur transférée correspondant à une conversion de 70 % de l'éthane, KJ/Kg.

$S_L$  : Surface extérieure moyenne linéaire du conduit dans la zone de chauffe :  $\text{m}^2/\text{m}$ .

10 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le temps de résidence  $\tau$  est tel que :

20  $250 \text{ ms} \geq \tau \geq 1500 \text{ ms}$ , plus particulièrement :

$350 \text{ ms} \geq \tau \geq 1200 \text{ ms}$ .

11- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel :

$0,2 \leq \text{ppHC} \leq 2,8$ , en particulier :

25  $0,4 \leq \text{ppHC} \leq 1,6$ .

avec ppHC (bar abs.) = pression partielle des hydrocarbures + hydrogène dans les effluents, en sortie four.

- 12- Procédé selon la revendication 11 dans lequel :  $COT \geq 876 \text{ }^\circ\text{C}$ , et en particulier :  
 $980 \geq COT \geq 858 + 10 [f(\text{CONV}) + \text{ppHC}]$   
 et  $COT \geq 876 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 5 13 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel les effluents de la zone de radiation traversent une zone sensiblement adiabatique avec un temps de résidence  $\tau^*$  tel que :
- 1 ms  $\leq \tau^* \leq 220$  ms, et en particulier  
 8 ms  $\leq \tau^* \leq 80$  ms,
- 10 avant leur entrée dans une zone de trempe.
- 14 – Procédé selon l'une des revendications 7 à 13 dans lequel la température maximale de peau des tubes en début de cycle doit être maintenue à une valeur modérée  $975 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_{\text{MT}} \leq 1060 \text{ }^\circ\text{C}$ , et en particulier  $990 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_{\text{MT}} \leq 1044 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 15 15 – Procédé selon l'une des revendications 7 à 14 dans lequel on choisit les paramètres de dimensionnement du four de façon à avoir :
- $50 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_{\text{MT}} - COT \leq 130 \text{ }^\circ\text{C}$ , et en particulier :  
 $80 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_{\text{MT}} - COT \leq 106 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 20 16 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel la partie terminale du conduit comprend au moins un élément tubulaire du groupe formé par les tubes de pyrolyse à revêtement interne anticokage et les tubes de pyrolyse comprenant une ailette intérieure sensiblement hélicoïdale.
- 25 17 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 dans lequel la durée de cycle est supérieure ou égale à 15 jours, en particulier supérieure ou égale à 30 jours.
- 18 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, dans lequel le taux de dilution  $d$  de la charge par la vapeur d'eau (fraction pondérale) est tel que :
- 30  $0,05 \leq d \leq 2$ , en particulier :  
 $0,15 \leq d \leq 1$ .
- 19 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 dans lequel l'éthane résiduel, contenu dans les effluents de la zone de trempe est inférieur ou égal à 24 % poids, en particulier à 15 % poids, de l'éthane contenu dans la charge.
- 35

- 20 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, dans lequel la conversion de l'éthane de la charge est supérieure ou égale à 85 %, notamment  $CONV \geq 88$ , en particulier  $CONV \geq 90$ .
- 5 21 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, dans lequel la conversion du propane de la charge est supérieure ou égale à 97 %, en particulier à 98 %.
- 22 – Four de vapocraquage à très haute sévérité pour la réalisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 21, comprenant une zone de convection pour le préchauffage d'une charge
- 10 d'hydrocarbures comprenant au moins 20 % poids d'hydrocarbures à 2 ou 3 atomes de carbone, additionnée de vapeur d'eau, une zone de radiation reliée en amont à la zone de convection et en aval à une zone de trempe, la zone de radiation comportant une pluralité de conduits de rapport  $\frac{L}{D_H}$  supérieur ou égal à 680 et des moyens de chauffage de la charge additionnée de vapeur d'eau à une température d'au moins 876 °C.
- 15 23 – Four selon la revendication 22, dans lequel :
- $2000 \geq \frac{L}{D_H} \geq 700$ , en particulier :
- $2000 \geq \frac{L}{D_H} \geq 760$ .
- 20 24 – Four selon l'une des revendications 22 et 23, comportant des moyens de chauffe délivrant aux dits conduits un flux nominal  $\varnothing$  vérifiant  $20 \text{ KW/m}^2 \leq \varnothing \leq 79 \text{ KW/m}^2$ , et en particulier  $25 \text{ KW/m}^2 \leq \varnothing \leq 64 \text{ KW/m}^2$ .
- 25 25 – Four selon l'une des revendications 22 à 24 dont la partie terminale des conduits a une température limite d'utilisation  $T_L \geq 1100 \text{ °C}$ , en particulier  $1220 \text{ °C} \geq T_L \geq 1120 \text{ °C}$ .

1/1

FIG.1

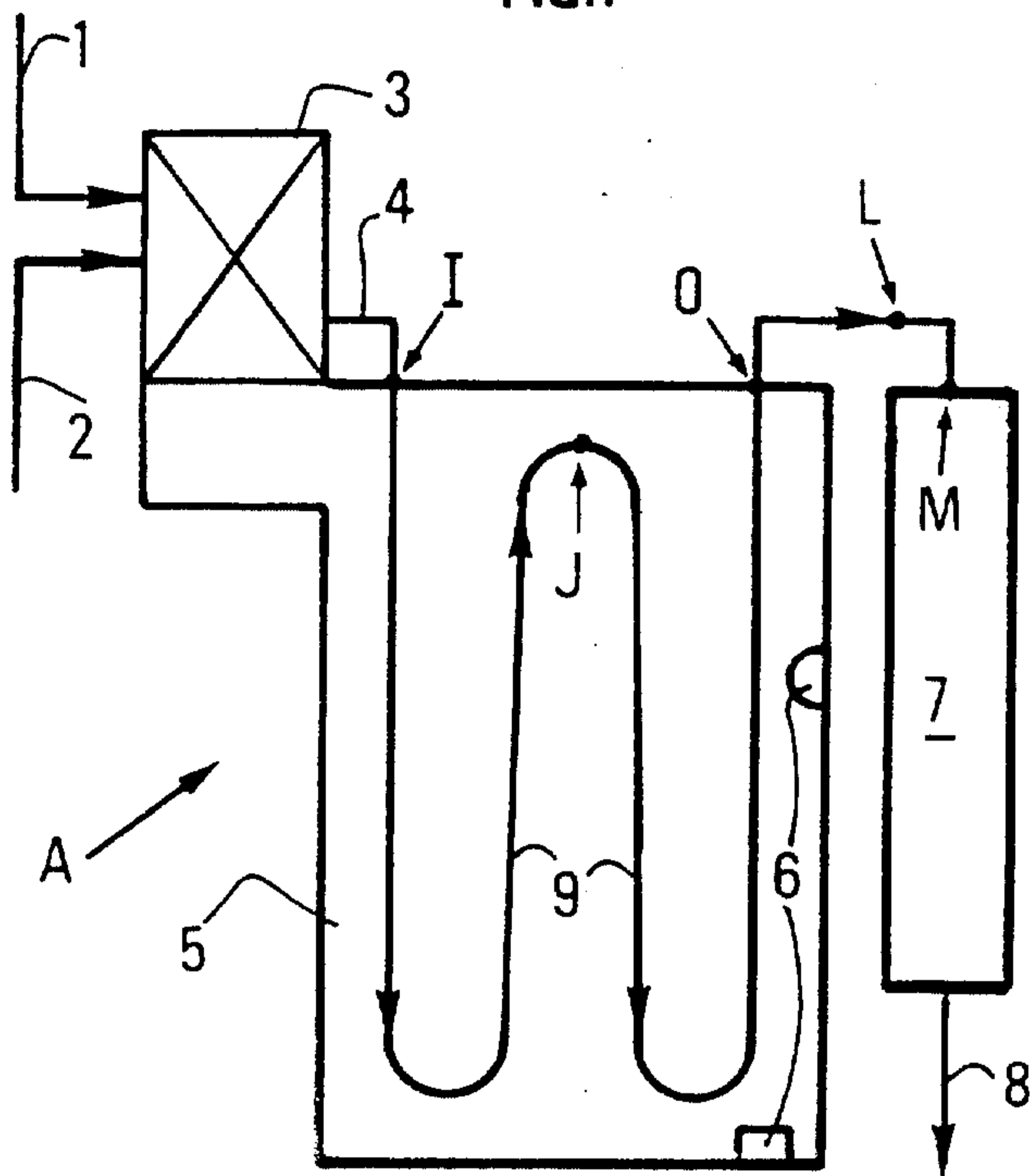


FIG.2

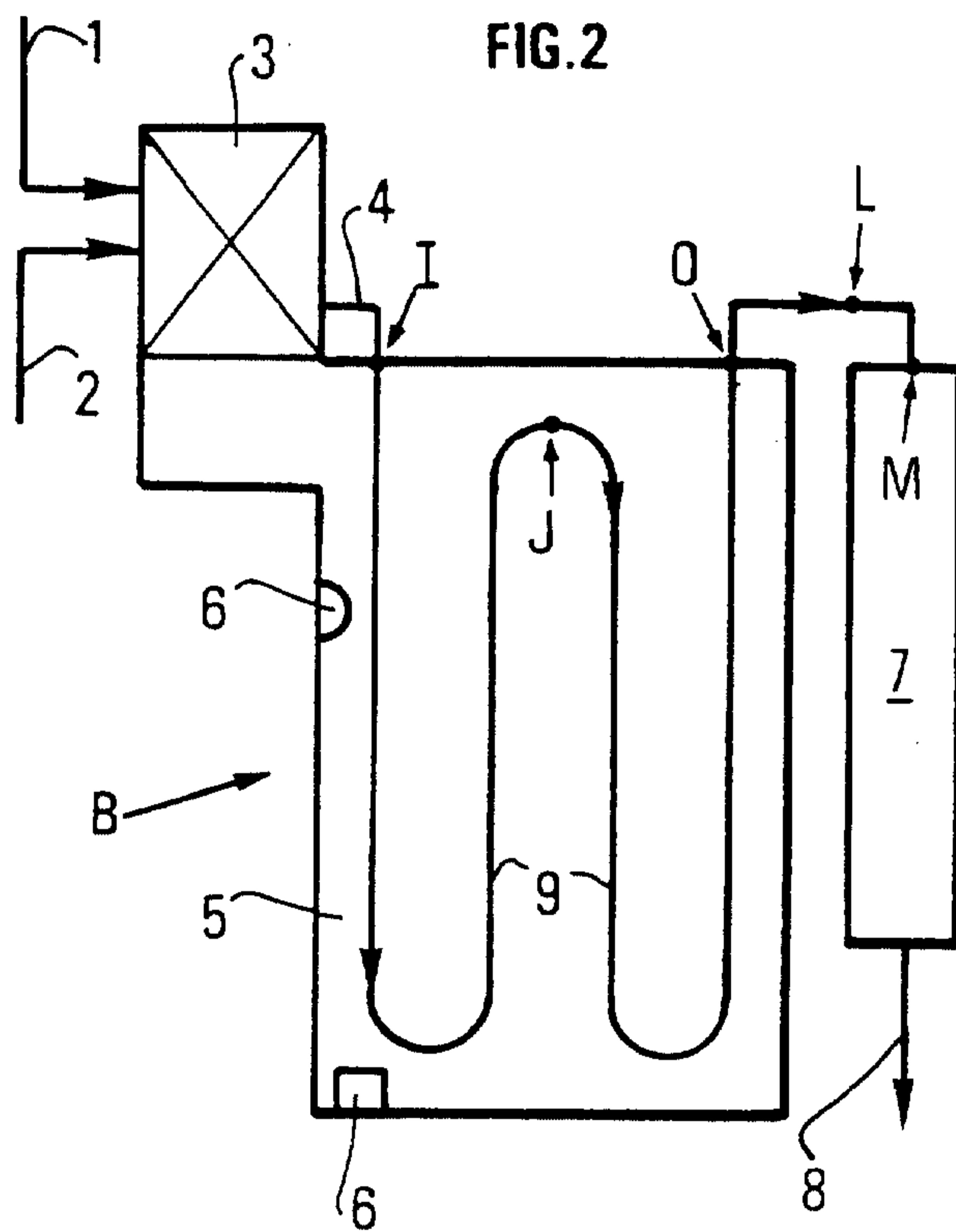


FIG.3

