

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 17.04.91.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 23.10.92 Bulletin 92/43.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR.

72 Inventeur(s) : Minkkinen Ari, Mank Larry, Huin Roland  
et Barbier Jean-Claude.

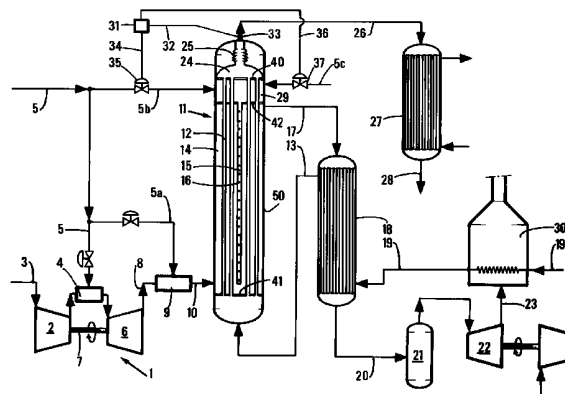
73 Titulaire(s) :

74 Mandataire :

54 Procédé et dispositif de vapocraquage d'une charge hydrocarbonée comportant une phase de chauffage dans un réacteur échangeur de chaleur.

57 L'invention concerne un procédé et un dispositif de vapocraquage d'une charge hydrocarbonée.

La phase de chauffage de la charge est réalisée en faisant passer une quantité d'air et une quantité de combustible dans au moins un générateur à gaz (1) dit "Jet Engine" qui délivre des gaz de chauffage à une pression et à une température adéquates et contenant de 10 à 21 % d'oxygène en volume. On envoie ces gaz chauds dans la calandre (14) d'un réacteur-échangeur de chaleur (11) fonctionnant sous pression de façon à craquer les hydrocarbures qui circulent dans des tubes réactionnels (12) du réacteur-échangeur. On effectue de plus, une combustion contrôlée dans le réacteur échangeur par des moyens appropriés (16), d'une quantité de combustible et éventuellement d'un gaz inerte par au moins une partie des gaz de chauffage contenant de l'oxygène de façon à maintenir la température sensiblement constante tout le long des tubes (12). Les gaz chauds de chauffage sont ensuite envoyés dans un second échangeur de chaleur (18) puis vers une turbine de récupération de puissance (22). L'effluent de vapocraquage est soumis à un quench (27) et récupéré.



L'invention concerne un procédé et un dispositif pour réaliser des réactions chimiques endothermiques par passage de la charge dans un échangeur thermique sous pression et à haute température.

- 5 L'invention s'applique à la mise en oeuvre d'une réaction non catalytique comme la pyrolyse de gaz contenant du méthane ou le vapocraquage d'une charge hydrocarbonée telle que du naphta ou de l'éthane, conduisant à la production d'éthylène.

10 Les réactions impliquées dans ces applications mettent en jeu des quantités de chaleur qui doivent être fournies pendant un temps très court et donc il est intéressant de pouvoir disposer de réacteur susceptible de délivrer un flux thermique élevé, selon un profil de température de type carré, ou rectangulaire.

15 Le chauffage à très haute température (par exemple 1000°C et au dessus) de systèmes réactionnels tel que le vapocraquage d'hydrocarbures implique, selon l'art antérieur, des brûleurs alimentés par du fuel dans un four de type radiatif.

20 Les tubes dans lesquels les réactifs s'écoulent, sont soumis à un échange de chaleur de type principalement radiatif, la contribution du chauffage par convection étant minimal.

25 L'échange de chaleur radiatif implique qu'il n'y ait pas d'écran entre la source de chaleur et les tubes à chauffer. Dans ces conditions, le nombre de tubes à l'intérieur d'une chambre de brûleurs à parois même multiples, ne peut être que limité. De plus, les contraintes de perte de charge et de temps de séjour imposent que la longueur des tubes individuels ne peut être ajustée à volonté afin de compenser ce nombre limité de tubes. Il en résulte généralement un compromis au niveau du système de transfert thermique entre une chambre volumineuse de brûleurs et une surface totale plutôt petite d'échange de chaleur. Ce sont en fait le mécanisme de transfert thermique radiatif et l'exposition à une température très élevée (voisine de celle de la flamme) qui sont les facteurs compensateurs sur lesquels il est possible d'intervenir pour  
30 atteindre le niveau requis de l'échange thermique.

35 A l'échelle industrielle, les contraintes de construction ainsi que les contraintes économiques obligent le montage en parallèle d'un bon nombre de fours identiques pour atteindre la capacité maximale de chauffage. Par exemple, il peut s'avérer nécessaire d'utiliser dans une unité jusqu'à treize fours de pyrolyse identiques dans le cas de la pyrolyse à la vapeur de naphta pour produire 400 000 tonnes d'éthylène par an.

Un inconvénient de la technologie décrite ci-dessus concerne l'exigence de grandeur des installations d'où un besoin d'une grande quantité d'acier de construction et d'une grande surface au sol.

5

Un autre inconvénient de ce type de technologie est lié à l'exposition à une très haute température affectant la résistance à l'effort des matériaux. En effet, un tube soumis à très haute température a tendance à se dilater aussi bien axialement que transversalement. Cette dilatation transversale peut être exaltée par la pression régnant à l'intérieur des tubes d'autant plus que la pression à l'extérieur des tubes est sensiblement voisine de la pression atmosphérique. Il s'en suit que l'épaisseur des tubes doit être augmentée, pour prévenir les risques de ruptures, ce qui coûte finalement plus cher.

10

Un autre inconvénient lié à l'exposition à une très haute température concerne une augmentation du cokage à l'intérieur des tubes réactionnels, ce qui nécessite des arrêts plus fréquents des installations.

15

L'invention remédie à ces inconvénients et permet d'obtenir d'excellents résultats, notamment en termes de bilan énergétique, mais aussi en termes de rendement. Elle permet aussi de simplifier l'ingénierie de construction, ce qui contribue à une réduction très significative des investissements.

20

De manière plus précise, l'invention concerne un procédé de vapocraquage à partir d'un mélange gazeux d'une charge hydrocarbonée contenant de 2 à 20 atomes de carbone et de vapeur d'eau, comportant une phase de chauffage dans une zone de chauffage dans des conditions appropriées, qui délivre un effluent chaud de vapocraquage riche en éthylène et une phase de refroidissement rapide dudit effluent dans une zone de refroidissement dans des conditions appropriées et l'on récupère ledit effluent de vapocraquage refroidi, caractérisé en ce que :

30

- on introduit ledit mélange de préférence préalablement chauffé, dans un rapport adéquat hydrocarbures sur vapeur d'eau à une des extrémités d'un réacteur-échangeur de chaleur sous pression à tubes et à calandre, et on fait circuler le mélange à l'intérieur d'une pluralité de tubes de préférence sensiblement parallèles entre eux, contenus dans ledit réacteur-échangeur,

35

- on effectue la phase de chauffage du mélange gazeux dans le réacteur-échangeur de chaleur selon les étapes suivantes :

- 5 a) on fait passer dans des conditions de débit appropriées une quantité d'air et une quantité de combustible dans au moins un générateur à gaz, adapté à délivrer desdits gaz de chauffage à une pression et à une température adéquates et contenant de 10 à 20% d'oxygène en volume ;
- 10 b) on envoie lesdits gaz à une entrée de la calandre du réacteur-échangeur de chaleur à l'une des extrémités, de préférence côté introduction du mélange, et on fait circuler lesdits gaz dans la calandre du réacteur-échangeur de chaleur de façon à échanger de la chaleur indirectement avec le mélange gazeux ;
- 15 c) on effectue une combustion in situ dans au moins une partie de la calandre du réacteur-échangeur, de préférence au milieu du réacteur-échangeur, d'une quantité appropriée de combustible gazeux et éventuellement de gaz inerte par au moins une partie desdits gaz, le combustible étant injecté dans des conditions telles que la température est maintenue sensiblement constante tout le long desdits tubes, et on évacue lesdits gaz de chauffage et de combustion in situ par une sortie de la calandre à l'autre extrémité, et l'on récupère un effluent chaud de vapocraquage riche en éthylène que l'on envoie immédiatement dans la zone de refroidissement.
- 20

Le générateur à gaz délivre des gaz sous pression qui comportent de 10 à 20% d'oxygène en volume et des produits de combustion résultant de la combustion du combustible, par le volume d'air introduit puis comprimé. On désignera donc ce mélange par le terme de gaz de chauffage. Généralement la pression de ces gaz est de 4 à 20 bar (1 bar =  $10^5$ Pa) et leur température de 600 à 1400°C.

25

Selon une caractéristique du procédé la température ainsi atteinte et plus précisément la gamme de températures la plus élevée, peut être obtenue, au moins en partie, par la combustion d'une quantité appropriée de combustible, grâce à au moins une partie des gaz de combustion qui contiennent la quantité d'oxygène requise provenant du générateur à gaz, dans une zone de post-combustion en aval du générateur à gaz. Avantagusement, cette quantité d'oxygène peut atteindre 15 à 19% en volume à la sortie du générateur à gaz. La température de ce gaz est généralement supérieure à la température d'initiation de la combustion du combustible injecté.

30

35

On a obtenu d'excellentes caractéristiques de fonctionnement du réacteur-échangeur de chaleur lorsque la pression des gaz assurant le chauffage des tubes réactionnels était de 6 à 10 bar et leur température de 1000 à 1200°C.

5

Selon une autre caractéristique du procédé, les gaz de chauffage sont en général introduits dans la calandre à un débit massique au moins égal à 0,5 fois celui du mélange gazeux introduit dans les tubes, par exemple de 0,5 à 5 fois, et de préférence de 2 à 5 fois.

10 Selon une autre caractéristique du procédé, le temps de séjour du mélange gazeux (hydrocarbures et vapeur d'eau) dans le réacteur-échangeur est en général de 80 à 400 ms et avantageusement de 100 à 300 ms.

15 Selon une autre caractéristique du procédé, on évacue habituellement l'ensemble des gaz, c'est-à-dire les gaz de combustion à la sortie du générateur à gaz, ceux résultant de la post-combustion et ceux provenant de la combustion in situ dans le réacteur-échangeur qui ont circulé à travers la calandre pour chauffer les tubes réactionnels, à une température généralement comprise entre 580°C et 1250°C, de préférence entre 900 et 1050°C et sous une pression de 1 à 19 bar, de préférence 5 à 7 bar et on peut envoyer ces gaz dans un second  
20 échangeur de chaleur gaz-gaz, dans lequel on préchauffe le mélange d'hydrocarbures et de vapeur, de préférence à contre-courant du sens d'écoulement de ces gaz à une température généralement inférieure de 50 à 100°C à la température initiale de craquage de la charge, par exemple entre 500 et 650°C.

25 Selon une autre caractéristique particulièrement avantageuse du procédé, on peut récupérer les gaz ayant traversé le second échangeur de chaleur, à une température de 550 à 950°C et sous une pression de 3 à 19 bar, de préférence à 700-950°C sous 4 à 10 bar pour les envoyer dans au moins une turbine de récupération de puissance capable d'alimenter des utilités pour le fonctionnement de l'unité de vapocraquage (la compression de la charge par exemple).

30

L'invention concerne aussi le dispositif pour la mise en oeuvre d'une réaction endothermique telle qu'une réaction de vapocraquage, comportant un réacteur de chauffage et un organe adapté à réaliser une trempe (quench) et connecté audit réacteur de chauffage, caractérisé en ce que le réacteur de chauffage comporte en combinaison :

35

a) un générateur à gaz (1) comportant une première entrée (3) d'air et une seconde entrée (5) d'un combustible, adapté à délivrer par une sortie des gaz de chauffage à une température et à une pression déterminées et à une teneur appropriée en oxygène ;

5 b) un réacteur échangeur de chaleur (11) sous pression de forme allongée, de préférence vertical, à tubes (12) et à calandre (14) comportant à l'une de ses extrémités une entrée desdits gaz reliée à la sortie du générateur à gaz et connectée à la calandre (14) du réacteur-échangeur dans laquelle lesdits gaz circulent, et des moyens (13) d'alimentation en un mélange gazeux approprié comportant au moins un hydrocarbure reliés à une pluralité de tubes (12)  
10 réactionnels, lesdits tubes étant de préférence sensiblement parallèles entre eux et de préférence sensiblement parallèles à l'axe longitudinal du réacteur-échangeur, ladite calandre comportant des moyens de turbulence des gaz pour chauffer lesdits tubes par chauffage indirect, ledit réacteur-échangeur comportant à l'autre extrémité, une sortie (17) desdits gaz ayant circulé à travers la calandre et des moyens d'évacuation (26) d'un effluent gazeux chaud  
15 connectés auxdits tubes réactionnels, ledit réacteur-échangeur comportant en outre des moyens (15, 16) de combustion contrôlée in situ à l'intérieur de la calandre (14) adaptés à réaliser par des injections appropriées de combustible gazeux et éventuellement de gaz inerte au contact desdits gaz circulant dans la calandre une combustion adéquate pour maintenir la température des gaz sensiblement constante tout le long des tubes, lesdits moyens de  
20 combustion étant connectés à des moyens (5b) d'introduction de combustible dans la calandre et éventuellement à des moyens (5c) d'introduction de gaz inerte, ledit réacteur-échangeur étant connecté audit organe (27) à quench dont une entrée est reliée aux moyens d'évacuation (26) de l'effluent gazeux chaud et dont une sortie est connectée à des moyens (28) de collecte de l'effluent refroidi.

25 Par gaz inerte, on entend des gaz tels que CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vapeur d'eau ou leur mélange.

Le générateur à gaz comprend en général un compresseur axial (2) comportant un arbre (7) de transmission relié à la première entrée (3) d'air, une chambre (4) de combustion du combustible  
30 par l'air comprimé connectée audit compresseur et à la seconde entrée (5) de combustible et une turbine (6) de récupération de puissance connectée à l'arbre du compresseur et adaptée à refouler l'air comprimé et les gaz de combustion sous pression dans le réacteur échangeur, ladite turbine comportant en outre ladite sortie des gaz.

35 Le générateur à gaz peut être l'équivalent d'un moteur à réaction d'un avion dit "Jet Engine", dont on atténue le bruit par des aménagements appropriés.

Selon une configuration préférée, le réacteur-échangeur de chaleur est vertical et il est adapté à une circulation à co-courant du mélange gazeux dans les tubes réactionnels et des gaz de chauffage dans la calandre, d'une extrémité vers l'autre et de préférence du bas vers le haut.

- 5 Pour augmenter la température des gaz de chauffage à l'entrée du réacteur-échangeur, il peut être utile d'interposer une chambre à post-combustion à la sortie des gaz de la turbine de récupération de puissance, généralement intégrée avec le générateur à gaz.

10 Selon une caractéristique du dispositif, il est généralement judicieux de maintenir la température des tubes réactionnels sensiblement constante. Pour ce faire, les moyens de combustion in-situ à l'intérieur du réacteur-échangeur de chaleur peuvent comporter au moins un tube d'injection (15) de préférence sensiblement parallèle à l'axe de l'échangeur et de préférence sensiblement parallèle aux tubes réactionnels disposé au centre d'un ensemble de tubes réactionnels, par exemple arrangés selon un cercle, relié par l'une de ses extrémités, aux  
15 moyens (5b) d'introduction du combustible et éventuellement aux moyens (5c) d'introduction de gaz inerte, l'autre extrémité pouvant être fermée, ledit tube d'injection étant percé à sa périphérie d'une pluralité d'orifices (16) avantageusement disposés selon plusieurs cercles à une distance appropriée, lesdits orifices ayant une surface d'ouverture de plus en plus petite dans le sens de l'écoulement desdits gaz de chauffage.

20 Avantageusement, le nombre de tubes d'injection judicieusement répartis dans l'ensemble de l'échangeur peut représenter 2 à 20% du nombre de tubes réactionnels et préférentiellement 5 à 10%.

25 De la vapeur d'eau de façon préférée peut être mélangée au combustible gazeux pour contrôler son débit et pour éviter les points chauds au niveau des orifices d'injection. Le rapport vapeur d'eau sur combustible gazeux peut être ajusté de façon à éviter le craquage des hydrocarbures présents dans le combustible.

30 Le procédé mis en oeuvre par le dispositif ci-dessus permet de réaliser le vapocraquage des molécules d'hydrocarbures à très haute température, maintenue sensiblement constante tout le long des tubes réactionnels. Par ailleurs, le temps de séjour du produit dans le réacteur-échangeur est très court. Les tubes réactionnels sont en général de faible diamètre, par exemple 10 à 40 mm. La différence de pression des gaz de chauffage entre l'extérieur des  
35 tubes et l'intérieur est telle qu'elle empêche, au moins en partie la dilatation radiale des tubes, de sorte que les risques de rupture des parois des tubes sont minimisés. Il s'en suit que

l'épaisseur d'acier de ces parois peut être réduite. Certes, la dilatation axiale demeure, mais un joint de dilatation thermique à l'extrémité de sortie des tubes peut en général amortir les variations d'allongement de ces derniers.

5 Par ailleurs, le quench est immédiat en sortie de la zone de chauffage. Il n'existe en effet pas l'équivalent du raccordement des tubes des différentes chambres comme dans les unités de l'art antérieur. Selon l'invention, le volume de tuyauterie nécessaire au transfert vers l'échangeur de quench est minimal et le profil de température de la réaction est sensiblement plus de type carré qu'il ne l'est selon l'art antérieur.

10

Enfin, l'énergie mécanique récupérée au niveau des turbines de récupération de puissance est sensiblement la même que celle qui est disponible à la sortie du générateur à gaz. Elle peut être judicieusement utilisée afin de rendre le procédé très économique.

15 L'invention sera mieux comprise au vu de la figure ci-jointe illustrant un mode de réalisation applicable à la production d'éthylène et de propylène par pyrolyse à la vapeur de naphta combinant la récupération d'énergie mécanique par une turbine de récupération de puissance. Un générateur à gaz 1, qui peut être un moteur à réaction (Jet Engine) comprend un compresseur 2 d'air axial amené par une ligne 3 qui le comprime à environ 10 à 20 bar. La  
20 température de l'air augmente d'environ 300 à 450°C par compression. L'air comprimé passe dans une chambre de combustion 4 qui est une partie intégrante du moteur à réaction et qui est alimentée en combustible par une ligne 5. Ce combustible peut être du méthane jusqu'au fuel oil (fioule). Une combustion exothermique est initiée et se déroule à pression constante pour augmenter la température de l'air à environ 1000 à 1200°C. L'air et les produits de combustion  
25 très chauds sont ensuite détendus vers une turbine de récupération de puissance à haute pression qui conduit le compresseur d'air 2 par l'arbre de transmission 7.

L'air et les produits de combustion quittent le générateur à gaz 1 à une pression d'environ 5 à 8 bar et à une température d'environ 700 à 800°C et sont envoyés par une ligne 8 à la sortie de la  
30 turbine 6, vers une chambre à post-combustion 9 dans laquelle du combustible est introduit par une ligne 5a. La température des fumées de combustion et de l'air (gaz de chauffage) qui peuvent encore contenir de 15 à 19% en volume d'oxygène peut atteindre environ 1100 à 1400°C. Ces gaz sont utilisés comme source de chaleur dans un réacteur-échangeur de chaleur ci-dessous et leur température peut être contrôlée par des moyens appropriés  
35 asservissant une vanne d'alimentation en combustible reliée à la post-combustion.

Ils sont envoyés par une ligne 10 vers l'extrémité inférieure d'un réacteur-échangeur de chaleur 11 qui est vertical et de forme allongée. Ce réacteur-échangeur de type tube et calandre comprend une enceinte 50 revêtue en matériau réfractaire contenant une calandre 14 en acier sans alliage par exemple, adaptée à supporter une pression d'environ 20 bar. Cette calandre  
5 comprend des internes 51 adaptés à réaliser une circulation en chicane des gaz et favorisant la turbulence et le mélange de ces gaz, par exemple des internes comprenant en alternance un disque plein central et un disque percé (disc and doughnut ; G.A. Skrotzki, Power, Juin 1954).

Le réacteur-échangeur contient par ailleurs une pluralité de tubes 12 réactionnels, un millier  
10 environ de 20 mm de diamètre, en acier type Incoloy, à haute teneur en nickel, sensiblement parallèles entre eux et sensiblement parallèles à l'axe du réacteur-échangeur de chaleur maintenus par des parois sensiblement transversales l'une (40) étant flottante, l'autre (41) étant soudée à l'enceinte 50. Ces tubes sont adaptés à recevoir, grâce à une alimentation en  
15 parallèle, un mélange préchauffé à 580-650°C sous 1,5 à 3 bar, de vapeur d'eau et d'hydrocarbures, une coupe naphta par exemple, par une ligne 13 débouchant à l'extrémité inférieure du réacteur 11, de sorte que le mélange gazeux hydrocarboné circule de bas en haut dans le réacteur-échangeur dans des conditions telles que son temps de séjour est limité à environ 100 à 300 ms.

20 Les tubes 12 sont chauffés essentiellement par convection sensiblement à la température des gaz de chauffage qui circulent dans la calandre 14 connectée à la ligne 10 par l'intermédiaire, par exemple d'un ajutage non représenté sur la figure à la base de la calandre. Ainsi, le gaz de chauffage riches en oxygène (10 à 19%) circulent dans le même sens d'écoulement que celui du mélange gazeux dans les tubes, ce qui favorise un apport de chaleur plus important au tout  
25 début de la réaction.

Le réacteur-échangeur comporte à l'une de ses extrémités, côté évacuation de l'effluent gazeux par exemple, une chambre 29 de mélange du combustible gazeux et de vapeur d'eau de dilution, sensiblement cylindrique, étanche aux gaz de chauffage et au mélange gazeux  
30 constituant la charge. Elle est délimitée, côté extrémité du réacteur-échangeur, par la paroi 40 circulaire et flottante qui supporte les tubes réactionnels traversant cette chambre et côté calandre par une paroi 42 circulaire flottante supportant les tubes d'injection qui débouchent dans ladite chambre. Celle-ci est connectée à des moyens d'introduction 5b, 5c de combustible gazeux (méthane par exemple) et de vapeur d'eau. Elle est adaptée à réaliser un préchauffage  
35 du combustible et de la vapeur d'eau et le refroidissement des parois de la chambre. Elle contribue également au mélange du combustible et de la vapeur d'eau qui est d'autant mieux

réalisé que les arrivées de combustible et de vapeur d'eau dans la chambre cylindrique sont tangentielles et diamétralement opposées. Sur la figure, la chambre de mélange est située à l'extrémité côté évacuation de l'effluent gazeux. Elle permet, selon ce mode de réalisation particulièrement avantageux, de réaliser une prétempe de l'effluent de 5 à 50°C par exemple, dans les tubes réactionnels refroidis par le mélange, sur une longueur représentant de 1/50 à 1/10 de leur longueur et avantageusement de 1/25 à 1/15 de leur longueur.

Afin de maintenir la température sensiblement constante vers 1000°C tout le long de la réaction, il est installé une pluralité de tubes 15 d'injection du combustible, en incoloy (environ 5% du nombre de tubes réactionnels) dont l'extrémité supérieure débouche dans la chambre de mélange 29 et dont l'autre extrémité inférieure est fermée.

Ces tubes sont sensiblement parallèles aux tubes réactionnels et sont disposés de façon à être sensiblement au centre d'un cercle que forment les tubes réactionnels avoisinants. Ces tubes d'injection de combustible gazeux sont percés à leur périphérie d'orifices 16 calibrés disposés selon des cercles judicieusement répartis tout le long de ces tubes, par exemple tous les mètres, de façon que l'augmentation locale de température soit en général d'environ 20 à 100°C et avantageusement 40 à 60°C. Ces orifices sont habituellement situés entre les disques constituant les internes. Compte tenu de la perte de charge existant dans la calandre, les orifices de préférence circulaires ont des surfaces d'ouvertures de plus en plus petites, dans le sens de l'écoulement des gaz dans la calandre pour pouvoir introduire sensiblement le même débit à chaque niveau d'injection.

Pour contrôler le niveau thermique de la réaction, pour éviter éventuellement les points chauds et pour minimiser les risques de craquage du combustible notamment des hydrocarbures autres que le méthane, il peut être ajouté à l'alimentation en combustible, de la vapeur d'eau qui permet de diluer le mélange, généralement dans un rapport vapeur basse pression sur combustible compris par exemple entre 0,2 et 20 et avantageusement entre 0,8 et 5 en poids. Finalement, la différence très élevée de température et donc la possibilité d'effectuer un transfert thermique rapide très important cumulée avec ces ajouts locaux d'énergie thermique contribuent à induire un profil de température sensiblement carré tout le long de la réaction, ce qui favorise un meilleur rendement en éthylène.

Les gaz de chauffage contenant encore de 10 à 12% en volume d'oxygène sont recueillis et évacués au sommet du réacteur-échangeur de chaleur à environ 900-1050°C et sous environ 5 à 7 bar par une ligne 17 et dirigés vers l'extrémité supérieure d'un échangeur 18 de chaleur

conventionnel gaz-gaz. Celui-ci est adapté à préchauffer à contre-courant par convection dans des tubes appropriés le mélange gazeux réactionnel d'hydrocarbures et de vapeur d'eau à 580-650°C qui est introduit grâce à une ligne d'alimentation 19 à la partie inférieure de ces tubes. Le mélange, une fois préchauffé est envoyé à l'extrémité inférieure du réacteur-échangeur de chaleur par la ligne 13.

Les gaz de chauffage circulant dans la calandre de cet échangeur 18 préchauffeur quittent celui-ci à son extrémité inférieure à une température de 700-950°C et environ 4 à 6 bar. Ils ont, à ces conditions, autant d'énergie mécanique potentielle qu'ils en auraient eue dans une configuration de turbine à gaz équivalente, c'est-à-dire à la sortie 8 de la turbine 6 de récupération de puissance. Les gaz de chauffage sont donc dirigés par une ligne 20 d'évacuation vers un récipient 21 de garde (dit KO Drum) puis sont détendus dans une turbine 22 de récupération de puissance pour en extraire l'énergie mécanique qui va être utilisée par exemple pour comprimer l'effluent gazeux. Les gaz détendus, sensiblement à la pression atmosphérique et à une température de 400-550°C sont amenés par une ligne 23 vers l'entrée d'une chambre à récupération de chaleur 30 permettant d'effectuer par convection un premier préchauffage de la charge hydrocarbonée et de la vapeur d'eau vers environ 350 à 450°C.

L'effluent gazeux à la sortie des tubes réactionnels 12 du réacteur-échangeur 11 est recueilli à une température de 800 à 900°C par un collecteur 24 approprié interne et muni d'un joint 25 d'expansion. Une ligne 26 de transfert de très courte longueur est connectée à l'extrémité supérieure du réacteur-collecteur et conduit l'effluent du collecteur à un organe 27 vertical, de type conventionnel, adapté à réaliser un refroidissement rapide (quençh) par une circulation à contre-courant de d'eau déminéralisée et qui génère de la vapeur d'eau à très haute pression, de l'ordre de 100 bar.

L'effluent refroidi est ensuite recueilli à l'extrémité inférieure de l'organe à quençh 27 par une ligne 28 qui le conduit vers des unités aval de séparation, non représentées sur la figure.

Le réacteur-échangeur comprend enfin des moyens de contrôle de son fonctionnement. Ils comportent un contrôleur automatique 31 relié par une ligne de transmission 32 à une sonde de température 33 disposée de préférence sur la ligne d'évacuation de l'effluent de vapocraquage 26. Le contrôleur asservit par un ligne de transmission 34 une vanne 35 d'ouverture partielle du combustible gazeux dans la calandre et en même temps par un ligne 36, une vanne 37 d'ouverture partielle de vapeur d'eau, de façon que la valeur du rapport

vapeur d'eau sur hydrocarbures reste sensiblement celle initialement choisie, par exemple égal à 1,0.

- 5 L'exemple suivant illustre de manière non limitative le procédé et le dispositif selon l'invention et notamment la quantité d'énergie mise en jeu. Pour une production de 400 000 tonnes/an d'éthylène à partir de la pyrolyse à la vapeur d'eau de naphta, on adopte les conditions opératoires suivantes :

Rapport d'eau sur naphta	0,5
Quantité injectée de naphta	135 T/h
Energie mécanique requise	60 MW
Générateur à gaz (GE LM 5000)	2 x 30 MW
Quantité d'air	2 x 450 T/h
Quantité de gaz de chauffage	2 x 460 T/h à 1150°C et 7 bar
Combustible injecté in situ "fuel gas"	4 x 3,5 T/h
Température de préchauffage de la charge	620°C à 2,5 bar
Réacteur-échangeur thermique : type tube et calandre	
Nombre	4
Nombre de tubes	1200
Diamètre extérieur	20 mm
Longueur	12 m
Surface de transfert de chaleur : 1150 m <sup>2</sup> par réacteur-échangeur	

- 10 Pour fournir toute la chaleur de réaction à la charge et à la vapeur d'eau (687 GJ/h) sans combustion in situ dans le réacteur-échangeur, le débit pondéral de gaz chaud devrait être augmenté d'un facteur 2, ce qui se traduirait par un récupération finale de puissance en excès de 50 MW.
- 15 Pour éviter ce surplus de puissance, on injecte du combustible par l'intermédiaire d'un tube présentant dix points d'injection calibrés le long de la hauteur du tube pour atteindre le niveau d'énergie requis et un profil de température sensiblement isotherme. Cette combustion dans le réacteur-échangeur apporte 5015 GJ/h.
- 20 Les gaz quittent le réacteur-échangeur à environ 950°C sous 6 bar et passent dans un échangeur où ils sont refroidis à environ 840°C en fournissant 119 GJ/h de chaleur de préchauffage à la charge. Ces gaz refroidis, à une pression de 5 bar, sont détendus dans deux

turbines de récupération de puissance délivrant 30 MW chacune pour des utilités soit 209 GJ/h. Les gaz d'échappement, à 500°C environ, de ces turbines sont ensuite envoyés dans une chambre commune de récupération de chaleur où 335 GJ/h de chaleur peuvent être récupérées pour un premier préchauffage de la charge et la production de vapeur tandis que  
 5 les gaz refroidis à la fin à 200°C sont évacués par une cheminée dans l'atmosphère. Le bilan thermique fait apparaître une efficacité thermique de 81% calculée ainsi :

	<b>Quantité d'énergie consommée par la combustion</b>	<b>GJ/h</b>
10	. Générateur à gaz	1 151
	. In-situ	515
	<b>TOTAL</b>	<b>1 666</b>
	<b>Quantité de chaleur absorbée</b>	
15	. Réaction	687
	. Préchauffage	119
	. Récupération	335
	<b>SOUS-TOTAL</b>	<b>1 141</b>
20	Quantité de puissance récupérée	
	60 MW ou	209
	<b>TOTAL</b>	<b>1 350</b>

**REVENDICATIONS**

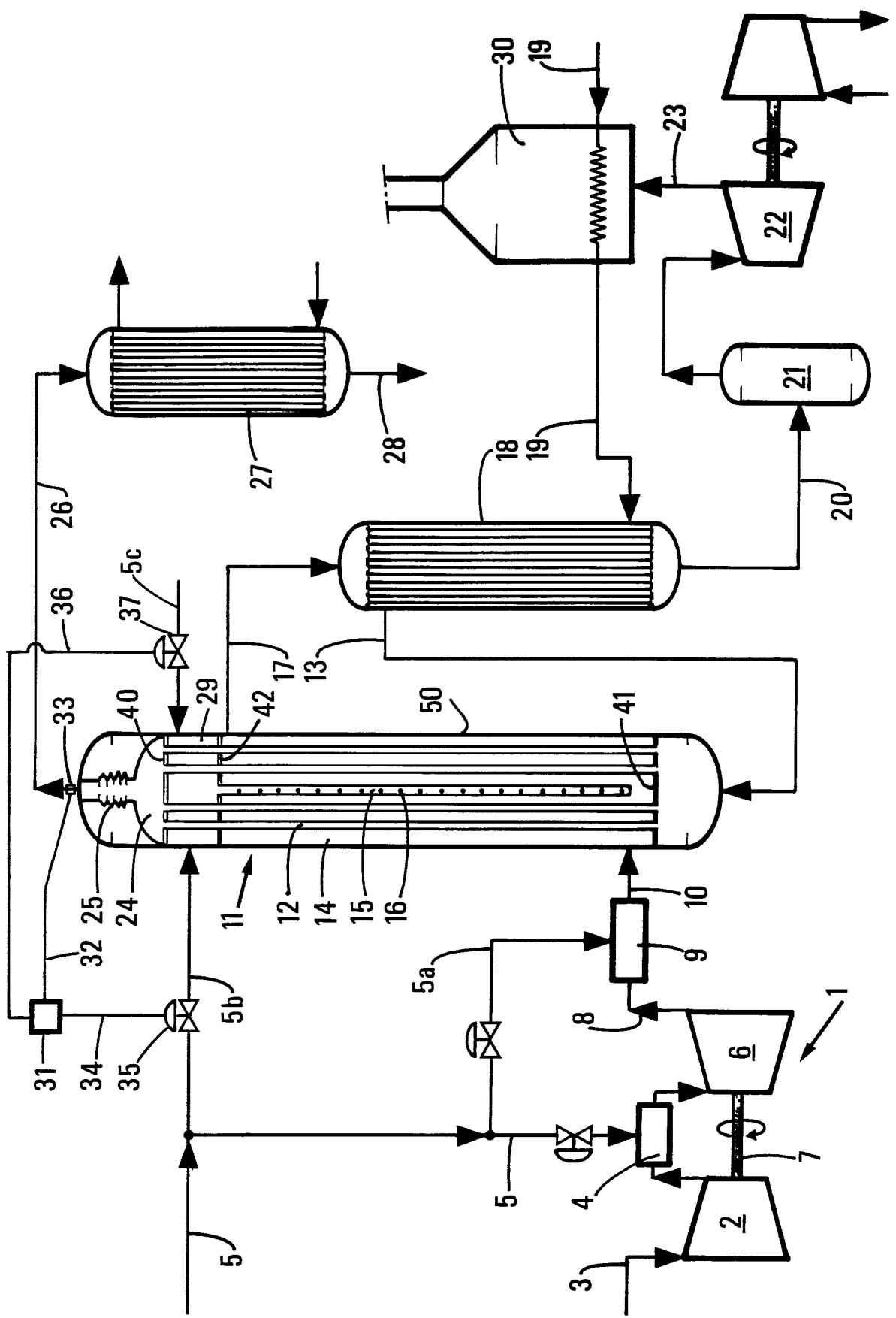
- 1 - Procédé de vapocraquage à partir d'un mélange gazeux d'une charge hydrocarbonée contenant de 2 à 20 atomes de carbone et de vapeur d'eau, comportant une phase de chauffage dans une zone de chauffage dans des conditions appropriées, qui délivre un effluent chaud de vapocraquage riche en éthylène et une phase de refroidissement rapide dudit effluent dans une zone de refroidissement dans des conditions appropriées et l'on récupère ledit effluent de vapocraquage refroidi, caractérisé en ce que :
- on introduit ledit mélange de préférence préalablement chauffé, dans un rapport adéquat hydrocarbures sur vapeur d'eau à une des extrémités d'un réacteur-échangeur de chaleur sous pression à tubes et à calandre, et on fait circuler le mélange à l'intérieur d'une pluralité de tubes contenus dans ledit réacteur-échangeur,
  - on effectue la phase de chauffage du mélange gazeux dans le réacteur-échangeur de chaleur selon les étapes suivantes :
    - a) on fait passer dans des conditions de débit appropriées une quantité d'air et une quantité de combustible dans au moins un générateur à gaz, adapté à délivrer des gaz de chauffage à une pression et à une température adéquates et contenant de 10 à 20% d'oxygène en volume ;
    - b) on envoie lesdits gaz à une entrée de la calandre du réacteur-échangeur de chaleur à l'une des extrémités, de préférence côté introduction du mélange, et on fait circuler lesdits gaz dans la calandre du réacteur-échangeur de chaleur de façon à échanger de la chaleur indirectement avec le mélange gazeux ;
    - c) on effectue une combustion in situ dans au moins une partie de la calandre du réacteur-échangeur, de préférence au milieu du réacteur-échangeur, d'une quantité appropriée de combustible gazeux et éventuellement de gaz inerte par au moins une partie desdits gaz, le combustible étant injecté dans des conditions telles que la température est maintenue sensiblement constante tout le long desdits tubes, et on évacue lesdits gaz de chauffage et de combustion in situ par une sortie de la calandre à l'autre extrémité, et l'on récupère un effluent chaud de vapocraquage riche en éthylène que l'on envoie immédiatement dans la zone de refroidissement.

- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la pression desdits gaz de chauffage est de 4 à 20 bar et leur température de 600 à 1400°C.
- 5 3 - Procédé selon les revendications 1 et 2, dans lequel la température de 600 à 1400°C est au moins en partie obtenue par la combustion d'une quantité appropriée de combustible grâce à au moins une partie desdits gaz contenant de l'oxygène provenant du générateur à gaz, dans une zone de post-combustion en aval de ce dernier.
- 10 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la pression desdits gaz est de 6 à 10 bar, leur température de 1000 à 1200°C et la teneur en oxygène desdits gaz est de 15 à 19% en volume.
- 15 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le temps de séjour du mélange dans le réacteur-échangeur est de 80 à 400 ms et avantageusement de 100 à 300 ms.
- 20 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel on évacue lesdits gaz ainsi que les gaz de combustion résultant de la combustion in-situ dans la calandre qui ont circulé à travers celle-ci à une température de 580°C à 1250°C et sous une pression de 1 à 19 bar et on les envoie dans un second échangeur de chaleur dans lequel on préchauffe le mélange d'hydrocarbures et de vapeur, de préférence à contre-courant du sens d'écoulement desdits gaz, à une température de 50 à 100°C inférieure à la température initiale de craquage du mélange.
- 25 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel on récupère les gaz ayant traversé le second échangeur de chaleur, à une température de 550°C à 950°C et sous une pression de 3 à 19 bar, de préférence à 700-950°C sous 4 à 10 bar et on les envoie dans au moins une turbine de récupération de puissance.
- 30 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel les injections de combustible et éventuellement de gaz inerte sont réalisées à partir d'orifices situées sur au moins un tube d'alimentation connecté à une entrée de combustible située de préférence vers l'extrémité d'où sortent lesdits gaz de chauffage, lesdits orifices ayant une surface d'ouverture décroissant dans le sens de circulation desdits gaz de chauffage et telle que l'augmentation de température au niveau de chaque injection soit de 20 à 100°C et de préférence de 40 à 60°C.
- 35

- 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel les gaz de chauffage sont introduits dans la calandre à un débit massique au moins égal à celui du mélange gazeux introduit dans les tubes et de préférence à un débit massique de 2 à 5 fois celui du mélange gazeux.
- 5
- 10 - Dispositif pour la mise en oeuvre d'une réaction endothermique telle qu'une réaction de vapocraquage, comportant un réacteur de chauffage et un organe adapté à réaliser une trempe et connecté audit réacteur de chauffage caractérisé en ce que le réacteur de chauffage comporte en combinaison :
- 10
- a) un générateur à gaz (1) comportant une première entrée (3) d'air et une seconde entrée (5) d'un combustible adapté à délivrer, par une sortie, des gaz de chauffage à une température et à une pression déterminées et à une teneur appropriée en oxygène ;
- 15
- b) un réacteur échangeur de chaleur (11) sous pression de forme allongée, de préférence vertical, à tubes (12) et à calandre (14) comportant à l'une de ses extrémités une entrée desdits gaz reliée à la sortie du générateur à gaz et connectée à la calandre (14) du réacteur-échangeur dans laquelle lesdits gaz circulent, et des moyens (13) d'alimentation en un mélange gazeux approprié comportant au moins un hydrocarbure reliés à une pluralité de tubes (12) réactionnels, ladite calandre comportant des moyens de turbulence des gaz pour chauffer lesdits tubes par chauffage indirect, ledit réacteur-échangeur comportant à l'autre extrémité, une sortie (17) desdits gaz ayant circulé à travers la calandre et des moyens d'évacuation (26) d'un effluent gazeux chaud connectés auxdits tubes réactionnels, ledit réacteur-échangeur comportant en outre des moyens (15, 16) de combustion contrôlée in situ à l'intérieur de la calandre, (14) adaptés à réaliser par des injections appropriées de combustible gazeux et éventuellement de vapeur d'eau au contact desdits gaz circulant dans la calandre, une combustion adéquate pour maintenir la température des gaz sensiblement constante tout le long des tubes, lesdits moyens de combustion étant connectés à des moyens (5b) d'introduction de combustible dans la calandre et éventuellement à des moyens (5c) d'introduction de gaz inerte, ledit réacteur-échangeur étant connecté audit organe (27) à quench dont une entrée est reliée aux moyens d'évacuation (26) de l'effluent gazeux chaud et dont une sortie est connectée à des moyens (28) de collecte de l'effluent refroidi.
- 20
- 25
- 30

- 11 - Dispositif selon la revendication 10 dans lequel le réacteur-échangeur de chaleur est adapté à une circulation à co-courant, du mélange gazeux dans le tubes réactionnels et des gaz de chauffage dans la calandre.
- 5 12 - Dispositif selon l'une des revendications 10 à 11 dans lequel le générateur à gaz comprend en général un compresseur axial (2) comportant un arbre (7) de transmission relié à la première entrée (3) d'air, une chambre (4) de combustion du combustible par l'air comprimé connectée audit compresseur et à la seconde entrée (5) de combustible et une turbine (6) de récupération de puissance connectée à l'arbre du compresseur et  
10 adaptée à refouler l'air comprimé et les gaz de combustion (gaz de chauffage) sous pression dans le réacteur échangeur, ladite turbine comportant en outre ladite sortie des gaz.
- 13 - Dispositif selon l'une des revendications 10 à 12 dans lequel une chambre (9) à post-combustion comportant des moyens d'alimentation en combustible est interposée entre  
15 ladite sortie des gaz de la turbine (6) de récupération de puissance et ladite entrée des gaz dans le réacteur-échangeur (11).
- 14 - Dispositif selon l'une des revendications 10 à 13 dans lequel lesdits moyens de  
20 combustion à l'intérieur du réacteur-échangeur comportent au moins un tube d'injection (15) disposé avantageusement au centre d'un ensemble de tubes réactionnels, relié par l'une de ses extrémités, aux moyens 5b d'introduction du combustible et éventuellement aux moyens (5c) d'introduction de gaz inerte, ledit tube d'injection étant percé à sa  
25 périphérie d'une pluralité d'orifices (16) avantageusement disposés selon plusieurs cercles à une distance appropriée, lesdits orifices ayant une surface d'ouverture de plus en plus petite dans le sens de l'écoulement desdits gaz de chauffage.
- 15 - Dispositif selon l'une des revendications 10 à 14 dans lequel le nombre de tubes  
30 d'injection représente 2 à 20% du nombre de tubes réactionnels et avantageusement 5 à 10%.
- 16 - Dispositif selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce qu'il comprend un  
35 second échangeur de chaleur gaz-gaz (18) en aval de la sortie des gaz de chauffage du réacteur échangeur de chaleur adapté à préchauffer, de préférence à contre-courant, par échange indirect avec lesdits gaz, le mélange gazeux d'alimentation avant son entrée dans le réacteur-échangeur de chaleur sous pression.

- 17 - Dispositif selon l'une des revendications 10 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une turbine (22) de récupération de puissance connectée à la sortie des gaz de chauffage du second échangeur de chaleur.
- 5
- 18 - Dispositif selon l'une des revendications 10 à 17 dans lequel le réacteur échangeur comporte à l'une de ses extrémités une chambre de mélange (29) du combustible et de la vapeur d'eau sensiblement cylindrique, étanche auxdits gaz de chauffage et au dit mélange gazeux, délimitée côté extrémité par une paroi (40) circulaire flottante qui supporte les tubes (12) réactionnels traversant ladite chambre et par une paroi (42) circulaire flottante, côté calandre, supportant les tubes (15) d'injection qui débouchent dans la dite chambre, ladite chambre étant connectée aux moyens d'introduction (5b, 5c) du combustible et de gaz inerte, de préférence de la vapeur d'eau, ladite chambre étant adaptée à réaliser un préchauffage du combustible et de gaz inerte et le refroidissement desdites parois de la chambre.
- 10
- 15
- 19 - Dispositif selon la revendication 18, dans lequel la chambre de mélange est située à l'extrémité du réacteur-échangeur, côté évacuation de l'effluent gazeux et est adaptée à effectuer une prétempérature de l'effluent dans les tubes réactionnels sur une longueur représentant de 1/50 à 1/10 de leur longueur et avantageusement de 1/25 à 1/15 de leur longueur.
- 20
- 20 - Dispositif selon l'une des revendications 10 à 19 caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de contrôle et d'asservissement comportant un contrôleur automatique (31) relié à une sonde de température (33) disposée sur les moyens d'évacuation (26) de l'effluent et adapté à asservir au moins une vanne (35) de débit de combustible alimentant la calandre.
- 25



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FR 9104688  
FA 458708

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	WO-A-8 700 546 (IFP) * le document en entier * ----	1-20
A	FR-A-1 540 734 (GOSUDARSTVENNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY ENERGETICHESKY INSTITUT IMENI G) * le document en entier * ----	1-20
A	US-A-2 395 091 (UOP) * le document en entier * ----	1
A	FR-A-2 641 543 (IFP) * figure 2; exemple 1 * ----	1-20
A	DE-A-2 923 596 (SELAS-KIRCHNER) * figure 13 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C10G B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche 10 JANVIER 1992		Examineur MICHIELS P.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		