



(11) **EP 1 497 606 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
06.01.2010 Bulletin 2010/01

(51) Int Cl.:
F28G 13/00 ^(2006.01) **C10G 9/12** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **03709908.2**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2003/000280

(22) Date de dépôt: **30.01.2003**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/078914 (25.09.2003 Gazette 2003/39)

(54) **PROCEDE D'ELIMINATION AU MOINS PARTIELLE DE DEPOTS CARBONES DANS UN
ECHANGEUR DE CHALEUR**

VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON KOHLENSTOFFABLAGERUNGEN IN EINEM
WÄRMETAUSCHER

METHOD OF AT LEAST PARTIALLY REMOVING CARBON DEPOSITS FROM A HEAT EXCHANGER

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**

(30) Priorité: **15.03.2002 FR 0203209**

(43) Date de publication de la demande:
19.01.2005 Bulletin 2005/03

(73) Titulaires:
• **Institut Français du Pétrole
92852 Reuil-Malmaison Cedex (FR)**
• **Packinox SA
71105 Chalons sur Saone (FR)**

(72) Inventeurs:
• **NASTOLL, Willy
F-38370 Les Roches de Condrieu (FR)**
• **SABIN, Dominique
F-71640 Mellecey (FR)**

(56) Documents cités:
FR-A- 1 501 836 FR-A- 2 119 481
FR-A- 2 767 529 US-A- 1 470 359
US-A- 3 054 700 US-A- 4 376 694
US-A- 4 420 343 US-A- 4 849 025

EP 1 497 606 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention concerne un procédé d'élimination au moins partielle de dépôts carbonés à l'intérieur d'un échangeur de chaleur. De nombreux procédés de l'industrie du raffinage du pétrole et de la pétrochimie utilisent des échangeurs indirects de chaleur entre deux fluides notamment de procédé, afin de réaliser une récupération thermique et diminuer la consommation énergétique. On utilise notamment très fréquemment des échangeurs charge/effluent, par lesquels la charge d'un réacteur chimique est réchauffée, au moins en partie par l'effluent de ce réacteur. Les procédés utilisant de tels échangeurs sont très répandus et l'on peut citer à titre d'exemples non limitatifs : le réformage catalytique d'hydrocarbures, les procédés d'hydrotraitement d'hydrocarbures, comprenant notamment les procédés d'hydrodésulfuration, d'hydrodéaromatisation, d'hydrodéazotation, d'hydrodémétallation, les procédés d'hydrodeshydrogénation de paraffines légères, d'hydrocraquage, les procédés permettant de réaliser une distillation dite atmosphérique, ou sous pression, ou sous vide d'une fraction pétrolière ou d'un pétrole brut etc... On connaît également des échangeurs de trempe (c'est à dire de refroidissement rapide) d'effluents de procédés opérant à haute température, par exemple 800°C ou plus par exemple des effluents de vapocraquage ou de vaporéformage.

[0002] Les échangeurs de chaleur, dénommés ci-après "échangeurs", opérant dans les installations pour la mise en oeuvre de ces différents procédés contiennent parfois des impuretés diverses ou des produits lourds divers pouvant provoquer des encrassements notamment des encrassements carbonés tels que du coke, des polymères des gommes etc... Ces dépôts ne correspondent pas à des composés bien identifiés de composition et de morphologie constante mais à des produits d'une variabilité notable tant en ce qui concerne la composition chimique, notamment le rapport H/C, que la morphologie, la présence éventuelle d'hétéroatomes, par exemple de soufre, d'azote ou de métaux, par exemple la présence de fer en quantités parfois importantes, pouvant dans certains cas atteindre plusieurs pourcents voire 10, ou 20 % poids voire plus.

[0003] Ces dépôts carbonés (contenant typiquement au moins 50 %, et généralement plus de 70 % poids de carbone, le reste étant constitué d'hydrogène et d'autres composés notamment de soufre et de métaux) sont probablement formés à partir de plusieurs mécanismes réactionnels ce qui peut expliquer leur variabilité. Sans être lié par une explication particulière ou exhaustive, on peut penser que la formation de gommes peut éventuellement résulter de la présence, permanente ou accidentelle, de traces d'oxygène dans la charge (susceptible de former des peroxydes très réactifs avec des composés insaturés (notamment oléfiniques, dioléfiniques ou acétyléniques).

[0004] La présence de ces composés insaturés, ou de composés lourds comme des asphaltènes, ou de cer-

tains produits de craquage tels que des aromatiques polycondensés ou des radicaux provenant d'un craquage partiel ou d'un craquage en amont, peut éventuellement favoriser certaines réactions de polymérisation, ou de polycondensation, ou de cokage. Les impuretés notamment métalliques (fer, nickel etc...), peuvent aussi catalyser certaines réactions conduisant à des dépôts.

[0005] Il existe donc un besoin pour l'élimination de dépôts carbonés formés dans des échangeurs. On connaît déjà des procédés d'élimination de dépôts carbonés, et notamment des procédés de décokage de fours tubulaires à serpentins, par exemple dans des fours de vapocraquage, le décokage à l'aide d'un mélange air/vapeur d'eau étant typiquement opéré dans ces fours à une température d'environ 800 à 900 °C.

[0006] Les serpentins de four sont typiquement constitués de tubes robustes d'épaisseur élevée (généralement entre 5 et 15 mm) et ont typiquement une extrémité libre, étant suspendus par des ressorts ou contrepoids, ou reposent sur des supports autorisant une dilatation. Ils sont par conséquent peu sensibles à des dilatations différentielles dues à des hétérogénéités de température. Par ailleurs, leur durée de vie est limitée, par exemple fréquemment comprise entre 3 et 8 ans dans les fours de vapocraquage qui sont soumis aux décokages les plus fréquents.

[0007] Pour ce qui concerne les échangeurs, les surfaces d'échange ont typiquement des épaisseurs plus faibles (classiquement moins de 3 mm et même de l'ordre de 1 mm ou moins pour des échangeurs à plaques utilisés en raffinerie). De plus, leur réalisation mécanique entraîne des soudures beaucoup plus nombreuses (par exemple au niveau des plaques tubulaires pour les échangeurs tubulaires, ou sur tout le pourtour des plaques pour des échangeurs à plaques).

[0008] Ces échangeurs sont donc fondamentalement des systèmes mécaniquement plus contraints que des tubes de four, beaucoup plus sensibles à des dilatations différentielles ou des "points chauds", et donc beaucoup plus fragiles d'un point de vue thermo-mécanique. De plus la durée de vie attendue pour un échangeur atteint et généralement dépasse 20 années, ce qui exclut toute procédure pouvant conduire à un vieillissement prématuré de l'appareil.

[0009] Pour ces raisons, le décokage des échangeurs à l'aide des procédés traditionnels de décokage des fours (sous un mélange air-vapeur à haute température) se heurte à un préjugé défavorable de l'Homme du métier et n'est pas pratiqué dans le cas des échangeurs conventionnels, malgré l'avantage théorique résultant des possibilités de nettoyage in situ, du fait des risques importants de détérioration thermo-mécanique dus notamment à l'occurrence de "points chauds" liés à l'exothermicité élevée des réactions de combustion.

[0010] Le procédé classique utilisé pour le décokage des échangeurs (et plus généralement pour l'élimination de dépôts carbonés) consiste à réaliser un décokage mécanique, par ringardage des tubes d'échange, ou par

l'action mécanique d'un jet d'eau à très forte pression de plusieurs dizaines de mégapascals (décokage hydraulique). Ces techniques classiques sont cependant plus contraignantes au niveau durée d'intervention et maintenance que la technique de décokage des fours par combustion, du fait de l'obligation de refroidir l'équipement et de réaliser un démontage pour accéder aux tubes à décoker. Par ailleurs ces techniques ne sont pas applicables aux échangeurs à plaques soudées: Ces échangeurs ne peuvent être décokés mécaniquement ou hydrauliquement du fait d'un espace entre plaques le plus souvent très inférieur à 10 mm, et de l'existence de corrugations sur les plaques empêchant le passage d'un outil de nettoyage ou l'accès d'un jet hydraulique.

[0011] On connaît cependant des échangeurs pouvant être décokés par combustion: Le brevet français FR 2 490 317 décrit des échangeurs de trempe d'effluents de vapocraquage qui permettent de réaliser un décokage par combustion. La procédure de décokage décrite consiste essentiellement à vidanger l'appareil à température modérée (de préférence à 550 °C ou moins), puis à monter la température pour décoker (c'est-à-dire, comme il est indiqué, jusqu'à environ 750 à 600 °C et de préférence jusqu'à environ 700 °C). Cette procédure est décrite exclusivement pour des échangeurs très particuliers du type tubulaire à tubes doubles, qui utilisent par ailleurs des dispositions particulières de conception mécanique et un dispositif thermique particulier (corps d'isolation thermique placé autour d'un groupe de tubes doubles), permettant de réduire la fragilité de l'appareil au cours du décokage.

[0012] On connaît enfin des procédés d'élimination de dépôts au moyen de produits chimiques, par exemple des oxydants tels notamment que l'ozone ou l'eau oxygénée. Ces procédés utilisent des produits chimiques qui ne sont généralement pas utilisés en raffinerie ou sur site pétrochimique, et qui peuvent poser des problèmes de mise en oeuvre ou de gestion des rejets chimiques.

[0013] L'invention propose un procédé permettant d'éliminer par oxydation contrôlée à basse température une partie notable ou la totalité des dépôts carbonés des échangeurs d'un certain type de procédés, par oxydation contrôlée in situ, avec des moyens techniques courants, et ceci sans risques de détérioration mécanique de l'appareil. Le procédé ne nécessite pas la modification des échangeurs et est applicable à tous types d'échangeurs tubulaires et également aux échangeurs à plaques soudées. L'invention propose également un procédé d'élimination au moins partielle de dépôts carbonés de façon relativement rapide ce qui permet de limiter la durée de l'intervention, toujours sans risques de détérioration mécanique de l'appareil.

[0014] Dans la description qui suit de l'invention, on utilisera les conventions et définitions suivantes:

On appellera échangeur de chaleur, ou simplement échangeur, un échangeur de chaleur entre au moins deux fluides (sans exclure un nombre plus élevé

dont au moins l'un comprenant des hydrocarbures, un échangeur selon l'invention peut être à contre-courant (cas le plus fréquent), mais également à co-courant, ou courant croisé ou contre-courant d'ensemble, sans exclure d'autres configurations. Un échangeur selon l'invention comprend un corps allongé et deux extrémités, dont l'une au moins (et généralement les deux) est le siège d'un échange thermique entre deux fluides entrant ou sortant de l'échangeur, c'est-à-dire alimentant ou issus de l'échangeur; ces fluides peuvent être deux fluides entrant, ou deux fluides sortant, ou un fluide entrant et un fluide sortant de l'échangeur. On appelle fluide le plus chaud le fluide entrant ou sortant de l'échangeur de température la plus élevée. On appelle extrémité chaude de l'échangeur l'extrémité qui est le siège d'un échange thermique entre le fluide le plus chaud et au moins un autre fluide (généralement unique). On appelle approche chaude la différence de température entre d'une part le fluide le plus chaud et d'autre part le fluide le plus froid échangeant de la chaleur avec le fluide le plus chaud à l'extrémité chaude de l'échangeur. Dans le cas général, il n'y a que deux fluides échangeant de la chaleur au niveau de l'extrémité chaude, et l'approche chaude est la différence de température entre ces deux fluides. On appelle température de service d'un échangeur la température maximale du fluide le plus chaud pendant le fonctionnement normal de l'échangeur.

Par traitement chimique, on entend un traitement dans un réacteur chimique mettant en oeuvre une ou plusieurs réactions chimiques. Les traitements chimiques selon l'invention comprennent les hydrotraitements, c'est à dire les traitements sous hydrogène d'hydrocarbures pour réaliser notamment, et de façon non exclusive, l'une ou plusieurs des réactions suivantes: désulfuration, déazotation, hydrogénation d'aromatiques, démétallation. Les traitements chimiques selon l'invention comprennent également les hydrogénations sélectives d'acétyléniques et/ou de dioléfiniques, les réactions de déshydrogénation, par exemple de butène en butadiène, de propane en propylène, ou la déshydrogénation d'autres paraffines (par exemple éthane, butane, paraffines notamment linéaires à environ 10 à 14 atomes de carbone pour la préparation d'oléfines précurseurs d'alkylbenzènes linéaires, etc...). Les traitements chimiques selon l'invention comprennent également l'hydrocraquage, le réformage catalytique, le vaporéformage, la saturation totale d'oléfiniques, de dioléfiniques ou d'acétyléniques, et plus généralement d'autres réactions de l'industrie pétrolière ou pétrochimique.

[0015] L'invention est très généralement applicable aux échangeurs dont la température de service est inférieure à environ 540 °C, et de préférence inférieure à environ 520 °C. De préférence elle n'est pas mise en

oeuvre dans des services à haute température par exemple pour le décokage des échangeurs de trempe d'effluents de vapocraquage, pour des raisons qui seront exposées ci-après.

[0016] La température conventionnelle d'une étape d'oxydation des dépôts est par définition la température maximale d'une paroi d'échange thermique au niveau de l'extrémité chaude. Cette température, qui peut être fixe ou variable, sera selon l'invention calculée conventionnellement au début de la zone d'échange, après la zone de distribution et/ou d'évacuation des fluides. Ce calcul peut être effectué aisément par l'homme du métier en utilisant les lois générales de la thermique. Il peut cependant se produire des différences mineures dans le résultat du calcul selon la méthode de calcul utilisée. L'homme du métier pourra alors pour réaliser l'invention considérer la valeur la plus élevée qui correspond à une valeur conservative pour la mise en oeuvre de l'invention.

[0017] Par élimination de dépôts in situ, on signifie que l'échangeur reste en place pendant l'opération d'élimination des dépôts, et n'est pas démonté et transporté sur un autre site.

[0018] Par installation d'hydrotraitement comprenant un dispositif d'élimination de dépôts on signifie que cette installation comprend au moins les moyens techniques principaux du dispositif installés sur le site même de l'installation, et pouvant être raccordés facilement (par exemple par un flexible, une manchette de tuyauterie etc...) en cas d'occurrence d'un encrassement de l'échangeur.

Description de l'invention :

[0019] L'invention propose un procédé d'élimination au moins partielle de dépôts carbonés dans un échangeur de chaleur entre deux fluides dont au moins un fluide hydrocarboné, cet échangeur opérant avec une température maximale de service inférieure à environ 540 °C, et de préférence inférieure à environ 520 °C, dans une installation pour la mise en oeuvre d'un procédé de traitement chimique ou de fractionnement, dans lequel :

- on purge l'échangeur par un gaz inerte pour sensiblement éliminer les hydrocarbures,
- on effectue un préchauffage de l'échangeur, puis on le soumet à un traitement d'oxydation d'une partie au moins des dépôts carbonés, comprenant au moins une étape d'oxydation contrôlée à une température conventionnelle comprise entre environ 400 et environ 500 °C pendant une durée d'au moins 4 heures, au moyen d'un fluide oxydant comprenant majoritairement un gaz inerte du groupe formé par l'azote, la vapeur d'eau, et leurs mélanges, et une quantité mineure d'oxygène, dans des conditions telles que les températures des fluides alimentant ou issus de l'échangeur restent inférieures à environ 520°C pendant toute la durée du traitement d'oxydation, et en ce que l'approche chaude de l'échangeur reste inférieure à environ 120°C pendant toute

la durée du traitement d'oxydation. De préférence, on s'assure également que l'approche froide de l'échangeur reste inférieure à 120 °C, et plus particulièrement à 100 °C, bien que ce paramètre soit généralement moins critique.

[0020] Typiquement, le procédé selon l'invention réalise une élimination in situ de ces dépôts, c'est à dire sans déplacer l'échangeur qui reste installé sur son site d'utilisation. Le procédé selon l'invention peut cependant également être mis en oeuvre sur un autre site.

[0021] De préférence, les températures des fluides alimentant ou issus de l'échangeur sont maintenues en dessous d'environ 500°C pendant toute la durée du traitement d'oxydation, et l'approche chaude de l'échangeur reste inférieure à environ 100°C pendant toute la durée du traitement d'oxydation.

[0022] Ces limitations thermiques importantes peuvent laisser penser que la vitesse d'oxydation des dépôts carbonés est très faible, rendant le procédé inapplicable: On a en effet réalisé des essais d'oxydation de coke de four de vapocraquage, à 500 °C, avec des taux d'oxygène de 1 et 2,5 %, ces essais montrant que l'élimination par oxydation contrôlée de ce coke n'est pas applicable avec une vitesse acceptable industriellement dans ces conditions.

[0023] On a par contre réalisé des essais d'oxydation contrôlée de dépôts formés dans des échangeurs d'hydrotraitement, le plus souvent avec des températures de service comprises entre environ 200 et environ 450°C. Ces dépôts se sont révélés de façon surprenante sensibles à une oxydation à basse température, y compris avec des taux d'oxygène faibles tels que de 1 à 2,5 % et même moins. Ces dépôts ont pu être oxydés et réduits ou éliminés sans nécessité de les broyer pour augmenter la surface de contact avec le fluide oxydant. On a aussi trouvé qu'il était possible de maîtriser des conditions douces d'oxydation et d'éviter toutes excursions de températures et points chauds au cours de la procédure d'oxydation.

[0024] On pense, sans être lié par cette explication, que les dépôts formés à relativement basse température et qui n'ont pas subi une maturation à des températures élevées, supérieures à environ 520 à 540 °C du fait des conditions opératoires de l'échangeur sont de nature différentes d'un coke formé ou calciné à relativement haute température, et sont beaucoup plus facilement oxydables. Les applications préférées selon l'invention sont l'élimination de dépôts dans des échangeurs de température de service inférieure ou égale à environ 450°C.

[0025] Les limitations thermiques importantes et atypiques des températures des fluides oxydants alimentant ou issus de l'échangeur, et de l'approche chaude de l'échangeur pendant l'oxydation contrôlée, permettent de maîtriser les paramètres thermiques dont dépendent les contraintes thermomécaniques de l'échangeur. Les basses températures permettent de sensiblement éviter les points chauds à température élevée et les risques

d'emballage thermique. Le maintien de l'approche chaude à une valeur modérée limite également les contraintes thermomécaniques. On a pu ainsi par modélisations thermomécaniques valider l'absence de détérioration d'un échangeur y compris d'un échangeur à plaques dans le domaine d'approches chaudes allant jusqu'à 100 ou même 120 °C.

[0026] Ces limitations thermiques peuvent être obtenues de différentes façons selon le procédé de l'invention:

- Il est possible de réduire la température de l'un au moins des fluides alimentant l'échangeur si, pendant le traitement d'oxydation, la température de l'un des fluides alimentant ou issus de l'échangeur atteint ou dépasse une température limite égale au plus à environ 490°C.
- Il est également possible de réduire la température de l'un au moins des fluides alimentant l'échangeur si, pendant le traitement d'oxydation, l'approche chaude atteint ou dépasse une valeur limite égale au plus à environ 90 °C.

[0027] Dans ces deux cas, la réduction des températures dans l'échangeur conduit à un ralentissement de l'oxydation des dépôts ce qui tend à réduire et homogénéiser les températures et les approches.

- On peut aussi réduire ou annuler la teneur en oxygène du fluide oxydant si, pendant le traitement d'oxydation, la température de l'un des fluides alimentant ou issus de l'échangeur atteint ou dépasse une température limite égale au plus à environ 490°C.
- On peut aussi réduire ou annuler la teneur en oxygène du fluide oxydant si, pendant le traitement d'oxydation, l'approche chaude atteint ou dépasse une valeur limite égale au plus à environ 90 °C.

[0028] La réduction de la teneur en oxygène du fluide oxydant a également pour effet de ralentir de l'oxydation des dépôts ce qui tend à réduire les températures et les approches.

- On peut enfin à la fois réduire ou annuler la teneur en oxygène, et réduire la température de l'un au moins des fluides alimentant l'échangeur, si l'une des valeurs limite des paramètres thermiques est atteinte. A titre d'exemple, on peut à la fois réduire de 10 °C la température de l'un au moins des fluides alimentant l'échangeur, et réduire de 10% la teneur en oxygène (ou des valeurs plus élevées de ces deux paramètres si l'on n'obtient pas le résultat escompté.

[0029] On peut également réaliser une régulation de l'un ou de ces deux paramètres à une valeur voulue, en modulant la ou les températures d'alimentation de l'échangeur et la teneur en oxygène.

[0030] Le plus souvent, la teneur en oxygène du fluide oxydant pendant le traitement d'oxydation est inférieure ou égale à environ 2,5 % molaire, et de façon préférée inférieure ou égale à environ 2,0 % molaire. Une gamme de teneurs en oxygène particulièrement bien adaptée est la gamme allant de 0,4 à 2,0 % molaire. La gamme préférée dépend de plusieurs facteurs. L'un d'entre eux est la nature du fluide inerte composant la partie principale du fluide oxydant: De façon préférée, la teneur en oxygène du fluide oxydant pendant le traitement d'oxydation est telle que le différentiel de température en combustion totale adiabatique est inférieur à environ 120 °C et de façon très préférée inférieur à 100 °C. Selon l'invention, on définit le différentiel de température en combustion totale adiabatique d'un fluide oxydant comme l'augmentation de température obtenue en combustion totale adiabatique (l'oxygène se retrouvant sous forme de CO₂ et H₂O), en partant conventionnellement de 450°C, à la pression moyenne de l'opération, et avec du méthane en quantité stoechiométrique comme réactif de l'oxygène.

[0031] Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre selon plusieurs variantes.

[0032] Selon l'une des variantes préférées, le traitement d'oxydation comprend au moins deux étapes d'oxydation contrôlée dans lequel on fait circuler dans l'échangeur pendant la première de ces deux étapes un premier fluide oxydant de teneur en oxygène c1 comprise entre environ 0,4 et environ 1,5 % molaire à une température comprise entre environ 420 et environ 490 °C pendant une durée d' au moins quatre heures et suffisante pour oxyder une partie au moins des dépôts carbonés, puis on fait circuler dans l'échangeur pendant la deuxième de ces deux étapes un deuxième fluide oxydant de teneur en oxygène c2 supérieure à c1 et comprise entre environ 1,3 et environ 2,0 % molaire pendant une durée d' au moins deux heures à une température comprise entre environ 420 et environ 490°C. Selon cette variante, on commence le traitement d'oxydation avec des conditions d'oxydation très modérées ce qui permet d'éliminer les dépôts très faciles à oxyder dans des conditions très douces. On poursuit ensuite l'oxydation pour obtenir une élimination complémentaire des dépôts avec une teneur en oxygène un peu plus élevée. Cette variante permet d'augmenter encore le contrôle des températures et de l'approche chaude de l'échangeur à des valeurs modérées.

[0033] Selon une autre des variantes préférées, le traitement d'oxydation comprend au moins une étape principale d'oxydation contrôlée et une étape complémentaire d'oxydation contrôlée, dans laquelle on fait circuler dans l'échangeur pendant l'étape principale un fluide oxydant principal de teneur en oxygène c3 comprise entre 0,8 et 2,0 % molaire à une température comprise entre environ 420 et environ 480 °C pendant une durée d' au moins quatre heures et suffisante pour oxyder la plus grande partie au moins des dépôts carbonés, puis on fait circuler dans l'échangeur pendant l'étape complémen-

taire un fluide oxydant complémentaire de teneur en oxygène c4 strictement inférieure à c3 et comprise entre environ 0,2 et environ 0,8 % molaire, pendant une durée d' au moins deux heures à une température comprise entre environ 480 et environ 525°C. Selon cette variante, on réalise l'élimination de la plus grande partie des dépôts dans une étape principale d'oxydation contrôlée, et l'on réalise une opération complémentaire d'oxydation contrôlée à relativement plus haute température mais avec une teneur en oxygène très faible. Ceci permet de poursuivre une certaine élimination de dépôts sans risque d'emballement thermique ou d'atteindre des températures trop élevées.

[0034] Cette variante du procédé selon l'invention peut être combinée avec la variante décrite précédemment: On peut par exemple commencer l'oxydation par une première étape d'oxydation contrôlée dans laquelle on fait circuler dans l'échangeur un premier fluide oxydant de teneur en oxygène c1 comprise entre environ 0,4 et environ 1,5 % molaire à une température comprise entre environ 420 et environ 490 °C pendant une durée d' au moins quatre heures et de préférence d'au moins 12 heures, et suffisante pour oxyder une partie au moins des dépôts carbonés (par exemple avec environ 450°C et 1% d'oxygène), poursuivre par une deuxième étape avec un deuxième fluide oxydant de teneur en oxygène c2 supérieure à c1 et comprise entre environ 1,3 et environ 2,0 % molaire pendant une durée d' au moins deux heures, et de préférence d'au moins 8 heures, à une température comprise entre environ 420 et environ 490°C (par exemple avec 450°C et 2% d'oxygène), et terminer par une troisième étape avec un fluide oxydant complémentaire de teneur en oxygène c4 strictement inférieure à c3 et comprise entre environ 0,2 et environ 0,8 % molaire, pendant une durée d' au moins deux heures et de préférence d'au moins 8 heures, à une température comprise entre environ 480 et environ 525°C (par exemple avec 500°C et 0,5% d'oxygène).

[0035] De façon générale, selon l'invention on ne cherche pas à éliminer nécessairement la totalité des dépôts: Si après un traitement prolongé, on constate que des dépôts résiduels subsistent (par exemple si l'on a réduit l'augmentation de perte de charge due au cokage de seulement 75 à 95 % et que le décokage ne progresse sensiblement plus), on ne cherche pas à monter les températures (par exemple à 600 °C et plus) et/ou à monter les teneurs en oxygène (par exemple à 5% ou plus).

[0036] Pour cette raison le procédé est plus particulièrement adapté aux dépôts carbonés dans des échangeurs de température de service n'excédant pas environ 520°C à 540°C, qui fournissent des dépôts carbonés plus facilement oxydables.

[0037] Selon l'une des dispositions préférées du procédé de l'invention, pour l'élimination au moins partielle de dépôts carbonés dans un échangeur à deux passes charge/effluent d'un réacteur chimique, on fait circuler pendant l'étape d'oxydation contrôlée un fluide (identique ou différent) dans chacune des deux passes de

l'échangeur. Ceci permet de réduire encore les variations de température: On a en effet constaté de façon inattendue que les encrassements étaient rarement disposés des deux côtés des surfaces d'échange de l'échangeur; dans de nombreux cas (et le plus souvent dans les échangeurs charge/effluent, en particulier pour les hydrotraitements) les dépôts carbonés apparaissent exclusivement côté charge, du fait d'impuretés généralement accidentelles contenues dans cette charge. La circulation d'un fluide des deux côtés de la surface d'échange permet que le fluide situé du côté non encrassé capte une partie de la chaleur d'oxydation des dépôts du côté encrassé, limitant ainsi l'élévation des températures.

[0038] La circulation dans l'échangeur peut être réalisée avec le même fluide ou des fluides différents dans les deux passes, en parallèle ou en série, et peut être réalisée à co-courant ascendant ou descendant (pour un échangeur disposé verticalement) ou à contre-courant.

[0039] De façon préférée on fait circuler pendant l'étape d'oxydation contrôlée au moins une partie du débit de fluide oxydant dans les deux passes de l'échangeur en série et à co-courant.

[0040] Dans l'une des variantes préférées, on fait circuler pendant l'étape d'oxydation contrôlée au moins une partie du débit de fluide oxydant dans les deux passes de l'échangeur en série, avec un refroidissement intermédiaire par mélange ou échange thermique avec un fluide plus froid. Ceci permet d'assurer un meilleur contrôle des températures.

[0041] On peut notamment faire circuler pendant l'étape d'oxydation contrôlée au moins une partie du débit de fluide oxydant dans les deux passes de l'échangeur en série, à co-courant ascendant.

[0042] On peut aussi et de préférence faire circuler pendant l'étape d'oxydation contrôlée au moins une partie du débit de fluide oxydant dans les deux passes de l'échangeur en série, d'abord côté effluent puis côté charge.

[0043] Ces différentes variantes de circulation et/ou de refroidissement de fluide peuvent être utilisées indépendamment ou bien combinées entre elles.

[0044] Le plus souvent, le ou les fluides oxydants sont constitués pour leur plus grande partie soit par de la vapeur d'eau, soit par de l'azote, avec l'addition d'une quantité mineure d'air et des quantités mineures éventuelles de monoxyde ou de dioxyde de carbone. Si l'on utilise de l'azote comme inerte, principalement en circuit fermé, le fluide oxydant peut en effet également comprendre du CO2. On peut alors optionnellement éliminer le CO2 dans la boucle de recyclage par absorption (par exemple par lavage aux amines). Le gaz de la boucle peut éventuellement comprendre également de petites quantités d'oxyde de carbone CO.

[0045] La pression opératoire (pression maximale dans l'échangeur) durant le procédé d'oxydation peut varier dans de larges limites, par exemple entre 0,01 et 10 MPa. La gamme de pression préférée est située entre 0,1 et 2 MPa, et plus particulièrement entre 0,1 et 1 MPa.

Selon l'une des variantes de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on préchauffe l'échangeur à une température d'au moins environ 360°C, et de préférence au moins environ 400°C en l'absence d'air et d'oxygène avant de commencer le traitement d'oxydation. Ceci permet de débiter le traitement d'oxydation avec une température notable et de réduire la durée du traitement d'oxydation. Celle-ci peut être très variable selon la nature et la quantité de dépôts. Elle peut se situer entre 4 heures et environ 400 heures voire plus, la durée préférée est comprise entre 6 et 200 heures, et de façon très préférée entre 8 et 150 heures. Le plus souvent, on utilisera un traitement d'oxydation d'une durée d'au moins 24 heures.

[0046] Lorsque le fluide oxydant contient majoritairement de la vapeur d'eau, on préchauffe de préférence initialement l'échangeur sous une atmosphère essentiellement constituée d'azote, à une température d'au moins environ 160 °C et suffisante pour éviter sensiblement toute condensation ultérieure d'eau, avant d'alimenter l'échangeur par un fluide principalement constitué de vapeur d'eau, pour le préchauffage final et/ou le traitement d'oxydation. Il est en effet préférable d'éviter des condensations d'eau qui peuvent provoquer des corrosions en présence de certaines impuretés par exemple des chlorures. De même, après le traitement d'oxydation, on refroidit de préférence l'échangeur sous une atmosphère essentiellement constituée de vapeur d'eau jusqu'à une température inférieure à 400 °C mais supérieure à environ 160 °C et suffisante pour éviter sensiblement toute condensation antérieure d'eau, puis on alimente l'échangeur par un fluide essentiellement constitué d'azote, pour réaliser un refroidissement final de l'échangeur en dessous de 100 °C sans risques de condensation d'eau dans l'échangeur. Optionnellement, on peut ne pas refroidir l'échangeur en dessous d'une température pour laquelle il y a des risques de condensation d'eau et procéder immédiatement à la remise en service de l'échangeur sans refroidissement important. Ceci n'est toutefois possible que lorsque les températures de tous les fluides entrant et sortant de l'échangeur sont suffisamment élevées.

[0047] Le procédé selon l'invention est applicable notamment à des échangeurs du type à plaques métalliques soudées disposées à l'intérieur d'une virole métallique. On peut alors de préférence faire circuler dans un espace compris entre les plaques et la virole, pendant le préchauffage et/ou l'étape d'oxydation contrôlée, une partie au moins de l'un au moins des fluides alimentant ou issus de l'échangeur. Ceci tend à réduire les différences de température entre les plaques et la virole. En alternative, on peut mettre cet espace sous une atmosphère d'azote, par exemple à une pression égale ou légèrement supérieure à la pression la plus haute de l'échangeur.

[0048] L'échangeur peut aussi être du type tubulaire, à tubes, plaque(s) tubulaire(s) et calandre.

[0049] Le procédé est mis en oeuvre dans un dispositif d'élimination au moins partielle de dépôts carbonés par

oxydation contrôlée in situ dans un échangeur de chaleur opérant à au plus 540 °C, de préférence au plus 520 °C, dans une installation de traitement d'hydrocarbures, ce dispositif comprenant des moyens d'alimentation d'un fluide oxydant comprenant essentiellement un gaz inerte du groupe formé par la vapeur d'eau, l'azote, et leurs mélanges, ainsi qu'une quantité d'oxygène inférieure à 2,5 % molaire, et au moins un moyen de maintien des températures des fluides alimentant ou issus de l'échangeur au cours du traitement d'oxydation en dessous d'environ 500°C. Le dispositif comprend également de préférence au moins un moyen de maintien de l'approche chaude de l'échangeur, au cours du traitement d'oxydation, en dessous d'environ 100 °C, par exemple l'un des moyens techniques précédemment évoqués pour les variantes du procédé: moyen de réduction de la température d'alimentation de l'un au moins des fluides, moyen de réduction de la teneur en oxygène, moyens de mesure de la température maximale de l'ensemble des fluides entrant ou sortant de l'échangeur avec alarme haute, moyen de mesure de l'approche chaude avec alarme haute, etc. Le plus souvent le dispositif comprend à la fois au moins un moyen d'alimentation d'un fluide oxydant comprenant essentiellement un gaz inerte du groupe formé par la vapeur d'eau, l'azote, et leurs mélanges, ainsi qu'une quantité d'oxygène inférieure à 2,5 % molaire (ce moyen étant par exemple une tuyauterie de connexion à un réseau d'air ou d'oxygène), au moins un moyen de réglage de la teneur en oxygène (par exemple vanne de réglage et débitmètre) et au moins un moyen de réduction de cette teneur (par exemple système de commande automatisé de réduction ou fermeture de la vanne de réglage d'air, ou manuel d'instructions opératoires destiné à l'opérateur) relié (dans le cas d'une procédure automatisée) à une indication ou une alarme de température haute de l'un des fluides alimentant ou issus de l'échangeur, ou à une indication ou une alarme (haute) de température moyenne du côté chaud de l'échangeur ou à une indication ou alarme de valeur trop élevée de l'approche chaude de l'échangeur.

[0050] De préférence, la procédure d'oxydation peut être gérée par un automate programmable ou un ordinateur de contrôle de procédé.

[0051] L'installation d'hydrotraitement d'hydrocarbures distillables, comprend un échangeur de chaleur charge/effluent opérant à au plus 540 °C, de préférence au plus 520 °C, et comprenant également un dispositif d'élimination au moins partielle de dépôts carbonés dans l'échangeur par oxydation contrôlée in situ dans cet échangeur de chaleur, ce dispositif comprenant des moyens d'alimentation d'un fluide oxydant comprenant essentiellement un gaz inerte du groupe formé par la vapeur d'eau l'azote, et leurs mélanges, ainsi qu'une quantité d'oxygène inférieure à 2,5 % molaire, et au moins un moyen de maintien des températures des fluides alimentant ou issus de l'échangeur au cours du traitement d'oxydation en dessous d'environ 500°C.

[0052] De préférence l'installation d'hydrotraitement

comporte un dispositif comprenant également au moins un moyen de maintien de l'approche chaude de l'échangeur en dessous d'environ 100 °C.

[0053] Les moyens précédemment cités concernant l'installation d'hydrotraitement peuvent comprendre par exemple, en cas d'approche chaude trop élevée et/ou de température trop élevée de l'un des fluides alimentant ou issus de l'échangeur, une vanne permettant de réduire la teneur en oxygène du fluide oxydant et/ou un système de réduction de la préchauffe de l'un au moins des fluides alimentant l'échangeur.

[0054] Selon une variante d'installation d'hydrotraitement, l'installation d'hydrotraitement comprend un réacteur comprenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement, et comprend un dispositif d'élimination au moins partielle de dépôts carbonés, ce dispositif comprenant au moins un moyen commun, pour d'une part, l'élimination au moins partielle de dépôts carbonés dans l'échangeur, et d'autre part, et en partie au moins de façon simultanée, la régénération du catalyseur par oxydation contrôlée. Ce moyen peut être par exemple une boucle de circulation au moins en partie commune (par exemple un ventilateur ou compresseur de recyclage de gaz riche en azote, un moyen commun d'analyse de la composition d'effluents d'oxydation contrôlée).

[0055] De façon générale, l'installation d'élimination de dépôts utilise préférentiellement des moyens communs avec l'installation d'hydrotraitement (notamment par exemple le four de procédé pour la préchauffe du fluide oxydant, des mesures de débit, ou de température avec alarmes de température haute, des tuyauteries etc...).

[0056] Parmi les installations d'hydrotraitement concernées, on peut notamment citer, les installations d'hydrotraitement de naphta (avant réformage catalytique), d'hydrotraitement d'essence, notamment de craquage catalytique, pour désulfurer cette essence par exemple à 10 ppm poids ou même moins, d'hydrotraitement de distillats moyens ou de coupes gazole (bases de carburant diesel) pour une désulfuration à 10 ppm poids ou même moins, ou de fuel domestique, ou de kérosène, et les hydrotraitements de distillat sous vide pour désulfuration et/ou déaromatisation partielle.

[0057] Selon une variante d'installation d'hydrotraitement, l'installation d'hydrotraitement comprend un dispositif, comprenant au moins un moyen commun, pour d'une part l'élimination au moins partielle de dépôts carbonés dans l'échangeur, et d'autre part, et en partie au moins de façon simultanée, la régénération du catalyseur par oxydation contrôlée.

[0058] On ne sortirait pas du cadre de l'invention si l'on introduisait une petite quantité d'oxygène ou d'air dès le début ou au cours du préchauffage de l'échangeur et non après celui-ci, et notamment si l'on commençait l'oxydation à des températures sensiblement inférieures à 360°C, telles qu'environ 300°C voire moins. On ne sortirait pas non plus du cadre de l'invention si la température ou la composition du ou des fluides oxydants au

cours de l'une ou de plusieurs étapes d'oxydation n'étaient pas constantes mais variables ou évolutives, ou si l'on utilisait dans le procédé, ou le dispositif, ou l'installation selon l'invention, différentes variantes techniques ou moyens techniques connues de l'homme du métier.

[0059] On se réfère maintenant aux figures annexées, dans lesquelles les figures 1 et 2 représentent deux variantes de dispositif d'élimination de dépôts pour la réalisation du procédé de l'invention.

[0060] la figure 1 représente une variante de dispositif d'élimination au moins partielle de dépôts, avec recyclage d'une partie du fluide oxydant après oxydation des dépôts- En fait le recyclage est surtout, et notamment au début de la procédure d'élimination de dépôts un recyclage d'inerte, l'oxygène pouvant être consommé de façon importante ou totale. Cette installation fonctionne de préférence avec un gaz inerte comprenant principalement de l'azote, avec des quantités mineures de monoxyde ou dioxyde de carbone provenant du recyclage.

[0061] L'échangeur 1 de la figure 1 est un échangeur charge/effluent par exemple d'une installation d'hydrotraitement de gazole (pendant son service normal), et est du type à plaques comprenant un faisceau 3 de plaques soudées, disposé à l'intérieur d'une virole 2 résistante à la pression. On a représenté symboliquement en ligne brisée les deux passes de l'échangeur (l'une, 4, pour la circulation de l'effluent, l'autre, 5, pour celle de la charge au cours du service normal. Typiquement, les dépôts sont situés dans la passe 5, côté charge. Le dispositif comprend le four 19 de préchauffe du fluide oxydant qui est également le four de procédé de l'installation d'hydrotraitement. En sortie du four 19, le fluide oxydant (qui peut à ce niveau être éventuellement essentiellement composé d'inertes) circule dans la ligne 20. Une partie de ce fluide peut optionnellement être dérivée par la ligne 21 vers un circuit de régénération (comportant un décokage) du catalyseur contenu dans le réacteur d'hydrotraitement 27; cette régénération étant de préférence effectuée au moins en partie simultanément avec l'élimination de dépôts dans l'échangeur. Le fluide dérivé par la ligne 21 est rejoint par une alimentation d'air arrivant par la ligne 22, pour réaliser un décokage du catalyseur contenu dans le réacteur 27. La teneur en oxygène est mesurée par l'analyseur 23 disposé sur la ligne 21. Le fluide traverse alors l'échangeur 24 pour ajuster sa température (par refroidissement ou réchauffage) à la valeur voulue pour la régénération du catalyseur, cette température de régénération du catalyseur pouvant être différente de celle utilisée pour l'élimination de dépôts dans l'échangeur. Pour le contrôle de cette température, une prise de température 26 avec alarme de température haute est installée sur la ligne 25 de sortie du fluide de l'échangeur 24. Le fluide (oxydant) pour le décokage du catalyseur rejoint alors le réacteur 27, puis en aval du réacteur rejoint la ligne 20 par la ligne 28, extrémité aval de la dérivation. L'effluent gazeux de ces deux lignes circule dans la partie aval de la ligne 20 qui comprend

une prise de température 29. La ligne 20 est rejointe par une alimentation d'air par la ligne 30 sur laquelle est installée une vanne de réglage commandée 31 pour ajuster la teneur en oxygène du fluide oxydant utilisé pour l'oxydation des dépôts de l'échangeur. Une partie relativement faible de ce fluide oxydant peut optionnellement être prélevée par la ligne 32, traverser l'espace libre entre le faisceau de plaques 3 et la virole 2 (pour homogénéiser leurs températures) et être évacuée par la ligne 33 qui rejoint la ligne 6 mentionnée ci-après. Le fluide oxydant principal, après le prélèvement optionnel par la ligne 32, circule dans la partie terminale de la ligne 20 sur laquelle est disposé un analyseur 34 de mesure de la teneur en oxygène du fluide oxydant afin de permettre un contrôle de cette teneur, et une prise de température 42 pour la mesure de la température du fluide oxydant alimentant la passe 6 (côté effluent) de l'échangeur 1. Le fluide oxydant, dont la teneur en oxygène est de préférence ajustée à la valeur voulue rejoint alors l'échangeur qu'il traverse par la passe 4 (côté effluent de l'hydrotraitement).

[0062] Après avoir circulé dans la passe 4 de l'échangeur, de façon préférée verticale ascendante, le fluide oxydant sort de l'échangeur et circule dans la ligne 6. De l'amont vers l'aval, cette ligne 6 comprend une prise de température 40 (avec alarme de température haute), est rejointe par la ligne 33 mentionnée précédemment, puis est rejointe par une ligne 35 d'alimentation de fluide relativement froid. Cette alimentation, optionnelle mais préférée, permet de refroidir le fluide oxydant, qui généralement s'est réchauffé en traversant une première fois l'échangeur dans la passe 4, avant d'alimenter la passe 5 encrassée par les dépôts. Le fluide relativement froid alimenté par la ligne 35 peut être par exemple de l'azote, de la vapeur d'eau ou une partie du fluide oxydant (ou sensiblement inerte) recyclé, par exemple recyclé à partir de la ligne 18 en amont du four de préchauffe 19 (cette ligne de recyclage n'étant pas représentée sur la figure 1). Avantagusement, le contrôle du procédé tient compte de cette arrivée de fluide froid pour l'évaluation de la teneur en oxygène du fluide oxydant. En alternative, il est possible de mesurer directement la teneur en oxygène en aval du point de mélange avec le fluide plus froid au moyen d'un analyseur non représenté.

[0063] Le fluide oxydant ainsi refroidi circule alors dans la partie aval de la ligne 6 qui comprend une prise de température 43, puis alimente la passe 5 encrassée de l'échangeur, pour réaliser l'oxydation contrôlée des dépôts carbonés, de préférence de façon verticale ascendante, à co-courant avec la circulation dans la passe 4. Après avoir traversé la passe 5 de l'échangeur en oxydant les dépôts carbonés, le fluide oxydant (éventuellement devenu sensiblement inerte) circule dans la ligne 7, qui comprend une prise de température 41 avec alarme haute et un analyseur 8 (ou plusieurs appareils d'analyse) qui mesure les teneurs en CO, CO₂, et en oxygène résiduel de l'effluent d'oxydation des dépôts. Cet effluent d'oxydation est alors refroidi dans l'échangeur de chaleur 9, puis circule dans la ligne 10 et alimente une installation

de traitement de gaz 11. Cette installation comprend de préférence un ballon séparateur pour éliminer l'eau condensée, et éventuellement un système d'élimination de CO₂, par exemple par lavage aux amines. En sortie de l'installation 11, le gaz résiduel circule dans la ligne 12, et est recomprimé dans le compresseur (ou ventilateur) 13. En sortie de ce compresseur 13, une partie du gaz résiduel circulant dans la ligne 14 est purgée par la ligne 15, pour éliminer un excédent de gaz résultant notamment de l'azote de l'air alimenté par les lignes 22 et 30. La partie complémentaire, comprenant principalement de l'azote et des quantités mineures de CO₂ et CO, est recyclée par la ligne 16. Cette ligne 16 est rejointe par une ligne 17 d'alimentation d'azote, utilisée principalement pour les phases de démarrage et de refroidissement de l'installation dans lesquelles le fluide alimentant l'échangeur est en dessous d'environ 160 °C et pourrait condenser dans l'échangeur, ce qui pourrait provoquer des corrosions. La ligne 16 alimente alors l'échangeur (optionnel) 9, puis rejoint le four 19 via la ligne 18.

[0064] Ce dispositif de la figure 1 fonctionne donc de préférence avec une boucle de recyclage comprenant principalement de l'azote. Elle permet de pouvoir ajuster séparément, d'une part pour l'oxydation contrôlée des dépôts carbonés de l'échangeur, et d'autre part (optionnellement) pour le décokage du catalyseur, les paramètres de l'opération d'oxydation, et notamment la teneur en oxygène et la (ou les) température(s) d'alimentation du fluide oxydant. A titre d'exemple, on peut alimenter la passe 4 de l'échangeur par un fluide oxydant avec un taux d'oxygène inférieur à 2,5% volume, et suffisamment bas pour que le différentiel de température de combustion adiabatique soit inférieur ou égal à 80 °C. On choisit une température d'alimentation de 430 °C au niveau de la prise de température 42, puis l'on refroidit le fluide (réchauffé) issu de la passe 4 par mélange avec du gaz recyclé prélevé sur la ligne 18 (de façon non représentée) et alimenté par la ligne 35, pour ramener la température d'entrée de la passe encrassée 5, mesurée par la prise de température 43, à une valeur de 430 °C. On contrôle que les températures mesurées par les prises 40,41,42,43 sont toutes inférieures à 500°C et que les approches chaude et froide sont inférieures à 100°C. Si l'un de ces paramètres dépasse la valeur voulue on réduit la teneur en oxygène et également de préférence la température au niveau de la prise de température 42 en limitant la préchauffe dans le four 19.

[0065] Un dispositif d'élimination au moins partielle de dépôts peut être mis en oeuvre de façon différente de celle de la figure 1. A titre d'exemple non limitatif, les fluides peuvent circuler à co-courant descendant et non co-courant ascendant, et/ou alimenter d'abord la passe 5 puis en série la passe 4 (à l'inverse de la figure 1), ou à contre-courant avec la passe 4 alimentée d'abord, ou bien la passe 5 alimentée d'abord, soit en courant ascendant soit en courant descendant. On peut réaliser le décokage du catalyseur en parallèle ou en série avec l'oxydation des dépôts de l'échangeur (ou ne pas réaliser

ce décokage avec des moyens techniques communs). L'installation peut également comprendre d'autres équipements ou moyens techniques non représentés tels que des filtres ou mesures de pression, régulations diverses etc... bien connus dans le domaine des procédés ou du génie chimique.

[0066] Le dispositif de la figure 2 représente une variante de dispositif d'élimination au moins partielle de dépôts, sans recyclage d'une partie du fluide oxydant après oxydation des dépôts. Le fluide oxydant comprend principalement de la vapeur d'eau additionnée d'une petite quantité d'air. Dans la variante de dispositif de la figure 2, le fluide oxydant circule en série à contre-courant dans l'échangeur, d'abord dans la passe 4 (en courant descendant), circule dans les lignes 53 puis 54, puis dans la passe encrassée 5 (côté charge) en courant ascendant, puis ressort par la ligne 55 et est évacué (à la torche, à la cheminée ou dans une zone de combustion finale, ces éléments n'étant pas représentés). La vapeur est alimentée par la ligne 50, avec un débit mesuré par le débitmètre 60. L'air est ajouté par la ligne 51, avec un débit mesuré par le débitmètre 61. En sortie du four de préchauffe 19, on mesure la température et la teneur en oxygène du fluide préchauffé, qui circule dans la ligne 52, respectivement par la prise de température 45 et l'analyseur 34. L'installation comprend également d'autres prises de température 44, 46 et 47, avec alarmes hautes, et un refroidissement du fluide sortant en bas de l'échangeur, par la ligne 53, au moyen d'un fluide relativement froid (par exemple de la vapeur non préchauffée) alimenté par la ligne 35, optionnelle mais préférée. Le fluide issu du mélange est réintroduit dans le bas de l'échangeur pour alimenter la passe 5 (côté charge) et permettre l'oxydation des dépôts. On peut, à titre d'exemple non limitatif, fonctionner avec des conditions voisines de celles de la figure 1, et par exemple alimenter les fluides dans l'échangeur à 430 °C, aussi bien au niveau de la prise de température 45 que de la prise de température 46. Le taux d'oxygène peut également être choisi avec les mêmes critères que pour la description du fonctionnement de la figure 1, et l'on peut utiliser les mêmes moyens de contrôle thermique. Les dispositifs des figures 1 et 2 peuvent également fonctionner selon d'autres variantes telles que celles décrites dans la présente description.

EXEMPLES :

[0067] Les exemples suivants explicitent, de façon non limitative, des conditions opératoires utilisables dans le procédé de l'invention :

Exemple 1, selon l'invention: Essais sur maquette:

[0068] On utilise une maquette d'échangeur à plaques soudées en acier inoxydable comprenant deux plaques soudées, à corrugations de type chevron, disposées dans une virole externe chauffée par des résistances

électriques. Les plaques sont entourées par de l'azote et chauffées à la fois par rayonnement de la virole externe et par échange convectif avec l'azote.

[0069] On mesure d'abord la perte de charge initiale de la maquette sous azote, dans des conditions de débit mesurées avec précision.

[0070] Puis on procède à des essais d'encrassement de la maquette par des dépôts carbonés dans des conditions de température et de pression voisines de celles d'un procédé d'hydrotraitement d'essence. On fait circuler entre ces deux plaques une essence de craquage catalytique oléfinique, additionnée d'azote comme diluant, de qualité suivante:

Intervalle de distillation: [20 - 220°C].

Composition en pourcentage massique Paraffines / Oléfines / Naphtènes / Aromatiques: 33 / 63 / 33 / 28.

[0071] On préchauffe la charge à 200°C, porte sa température, dans la maquette, de 200 à 250°C, puis l'on observe l'évolution de la perte de charge: Celle-ci n'évolue pas, indiquant que le cokage ou l'encrassement ne se produit pas.

[0072] On additionne alors à la charge 1% de résidu atmosphérique de pétrole arabe léger, pour simuler une pollution accidentelle de cette charge, et l'on contacte cette charge à température ambiante avec un courant composé d'azote additionné d'une petite quantité d'air pour simuler un contact de la charge avec de l'oxygène dans un réservoir de stockage mal inerté. On alimente et opère la maquette avec cette nouvelle charge dans les conditions précédentes.

[0073] On observe alors une augmentation progressive de la perte de charge, indiquant un encrassement de la maquette. Lorsque la perte de charge a augmenté de 60% par rapport à la perte de charge initiale, on arrête la circulation d'hydrocarbures en laissant circuler l'azote pour purger la maquette, puis l'on augmente le préchauffage de l'azote alimentant la maquette de 50°C/heure jusqu'à atteindre 440 °C. Le chauffage de la maquette elle-même est réglé sur une température de sortie de 450 °C.

[0074] On alimente alors progressivement de l'air en partant d'une teneur en oxygène de 0,5% volume, jusqu'à 1,5% volume. On veille à ce que la température de sortie de la maquette ne dépasse pas 470 °C (cette valeur pouvant être plus élevée que la température régulée du fait de la combustion des dépôts), en réduisant si besoin est la température d'alimentation de la maquette (en dessous de 430 °C ou plus bas) et la teneur en oxygène (en dessous de 1 % volume ou plus bas).

[0075] On mesure par ailleurs la quantité de monoxyde de carbone CO et de dioxyde de carbone CO₂ dans les effluents de sortie. Après une durée de 10 heures, on constate que la quantité de CO + CO₂ devient non mesurable, et l'on arrête l'oxydation contrôlée, puis l'on refroidit la maquette, et l'on mesure la perte de charge de la maquette dans les mêmes conditions que celles de la

maquette non encrassée. La perte de charge mesurée est plus élevée de seulement 2,4 % par rapport à la perte de charge initiale, ce qui indique que la maquette est très peu encrassée ou éventuellement n'est plus du tout encrassée compte tenu de la précision des mesures. On constate après démontage que les plaques soudées de la maquette ne sont pas du tout déformées, que l'on n'observe aucune coloration du métal traduisant l'occurrence d'un point chaud et que l'état mécanique et métallurgique de ces plaques est identique à l'état initial.

Exemple 2, selon l'invention; Essais sur maquette :

[0076] On réalise, dans la même maquette que dans l'exemple 1, des expérimentations d'encrassement par des dépôts carbonés avec une autre charge: un gasoil atmosphérique de craquage catalytique, charge généralement connue sous le sigle "LCO".

[0077] Les caractéristiques de ce gasoil sont les suivantes:

Intervalle de distillation: [221 - 350 °C].

Composition en pourcentage massique: Saturés (paraffines + naphthènes) / Oléfines / Aromatiques: 16/4/80.

[0078] On préchauffe la charge à 310°C, porte sa température, dans la maquette, de 310 à 348°C, puis l'on observe l'évolution de la perte de charge: Celle-ci n'évolue pas, indiquant que, comme dans le cas précédent, le cokage ou l'encrassement ne se produit pas.

[0079] On modifie alors la charge par addition d'un peu de polluants lourds et de traces d'oxygène, comme indiqué dans l'exemple 1. La perte de charge augmente, bien que plus lentement que dans l'exemple 1.

[0080] Lorsque l'échangeur est encrassé, on procède à une oxydation contrôlée dans des conditions voisines de celles décrites à l'exemple 1, mais avec trois étapes:

Etape 1: oxydation contrôlée à environ 450 °C et teneur en oxygène de 1,0% pendant 10 heures, avec maintien des températures d'entrée / sortie en dessous de 470 °C.

Etape 2: oxydation contrôlée à environ 450 °C et teneur en oxygène de 1,9% pendant 10 heures, avec maintien des températures d'entrée / sortie en dessous de 470 °C.

Etape 3: oxydation contrôlée à environ 485 °C et teneur en oxygène de 0,5% pendant 5 heures, avec maintien des températures d'entrée / sortie en dessous de 500 °C.

[0081] Après refroidissement, la perte de charge sous azote, s'établit à une valeur supérieure de seulement 1,2 % à celle l'appareil propre, valeur non significative compte tenu de la précision des mesures. Ceci indique que la maquette est très peu encrassée ou pas du tout encrassée. On constate également, après démontage, que les

plaques soudées de la maquette ne sont pas du tout déformées, que l'on n'observe aucune coloration du métal traduisant l'occurrence d'un point chaud et que l'état mécanique et métallurgique de ces plaques est identique à l'état initial. On procède alors à la découpe des plaques à la périphérie (essai destructif), pour observer l'aspect des surfaces internes. Celui-ci est normal, sans dégradation métallurgique ou de l'état de surface. Aucune trace de dépôt carboné n'est retrouvée, indiquant que l'oxydation des dépôts a été sensiblement complète.

Exemple 3, selon l'invention, applicable à un échangeur à plaques industriel :

[0082] Cas d'application: Echangeur charge/effluent d'une unité d'hydrotraitement d'essence de craquage catalytique pour abaisser la teneur en soufre en dessous de 10 ppm poids. L'échangeur, disposé verticalement, est du type à faisceau de plaques en acier inoxydable formées par explosion, soudées ensemble à leur périphérie, ce faisceau de plaques étant disposé à l'intérieur d'une virole cylindrique résistant à la pression. On utilise des moyens d'élimination des dépôts tels que décrits à la figure 1.

[0083] L'oxydation contrôlée de l'appareil est de préférence réalisée sans attendre que l'encrassement soit très élevé. On peut par exemple réaliser le traitement si la perte de charge augmente brutalement de façon inexpliquée, ou a augmenté de façon rapide ou progressive d'environ 50% par rapport à la valeur normale, et de préférence dès que la perte de charge a augmenté d'environ 15 à 40 %. Il est alors préférable de réaliser le traitement d'oxydation sans attendre une augmentation supplémentaire, et / ou une transformation chimique des dépôts par maturation, pouvant rendre plus long ou difficile le nettoyage.

[0084] Un exemple de procédure de nettoyage d'un échangeur encrassé est donné ci-après:

- Dès que la perte de charge de l'appareil a augmenté d'environ 25% par rapport à la valeur normale, arrêt de l'installation, purge et vidange de l'appareil, balayage et mise sous azote.
- Refroidissement (éventuel) à la température ambiante.
- Mise en pression d'azote de l'espace entre le faisceau de plaques d'échange.
- Réchauffement de l'appareil sous vapeur d'eau à la vitesse de 50 °C/ heure, jusqu'à une température moyenne de 430 °C. Le réchauffement initial (éventuel) jusqu'à 200°C est réalisé sous azote afin d'éviter toute condensation au moment du basculement sous vapeur d'eau.
- Etape 1 d'oxydation contrôlée à environ 450 °C (demi-somme des températures des deux fluides entrant et sortant du côté le plus chaud de l'échangeur), sous environ 0,4 MPa, avec une teneur en oxygène de 1,0% molaire pendant 15 heures, avec maintien

des températures d'entrée / sortie échangeur en dessous de 485 °C et de l'approche chaude en dessous de 70 °C. Si l'un de ces deux paramètres atteint la valeur limite, on réduit la température d'entrée et la teneur en oxygène pour rétablir une valeur acceptable de ce paramètre.

On mesure les pourcentages molaires de CO, CO₂, O₂ dans l'effluent refroidi, après condensation et élimination de l'eau, et l'on poursuit l'oxydation contrôlée au-delà de la durée prévue si l'efficacité de l'oxydation reste substantielle, par exemple si %CO + %CO₂ / %O₂ > 0,20.

- Etape 2 d'oxydation contrôlée à environ 450 °C sous environ 0,4 MPa, avec une teneur en oxygène de 1,9% molaire pendant 15 heures, avec maintien des températures d'entrée / sortie échangeur en dessous de 485 °C et de l'approche chaude en dessous de 70 °C. Si l'un de ces deux paramètres atteint la valeur limite, on réduit la température d'entrée et la teneur en oxygène pour rétablir une valeur acceptable de ce paramètre.

On mesure les pourcentages molaires de CO, CO₂, O₂ dans l'effluent refroidi, après condensation et élimination de l'eau, et l'on poursuit l'oxydation contrôlée au-delà de la durée prévue si l'efficacité de l'oxydation reste substantielle, par exemple si %CO + %CO₂ / %O₂ > 0,20.

- Etape 3 d'oxydation contrôlée à environ 480 °C sous environ 0,4 MPa, avec une teneur en oxygène de 0,5% pendant 10 heures, avec maintien des températures d'entrée / sortie échangeur en dessous de 500 °C et de l'approche chaude en dessous de 40 °C. Si l'un de ces deux paramètres atteint la valeur limite, on réduit la température d'entrée et la teneur en oxygène pour rétablir une valeur acceptable de ce paramètre.

On mesure les pourcentages molaires de CO, CO₂, O₂ dans l'effluent refroidi, après condensation et élimination de l'eau, et l'on poursuit l'oxydation contrôlée au-delà de la durée prévue si l'efficacité de l'oxydation reste notable par exemple si %CO + %CO₂ / %O₂ > 0,10.

- Arrêt de l'oxydation et refroidissement de l'appareil à une vitesse d'environ 50 °C/heure. Le refroidissement final (éventuel), en dessous de 200°C est réalisé sous azote, après arrêt de l'alimentation en vapeur pour éviter toute condensation d'eau.
- Mesure de la perte de charge sous azote et vérification de l'efficacité de l'élimination des dépôts. L'opération pourrait être renouvelée si l'élimination des dépôts était jugée insuffisante.
- Redémarrage de l'installation selon la procédure conventionnelle.

[0085] Le procédé selon l'invention permet de réaliser une élimination in situ de dépôts carbonés dans les échangeurs travaillant à des températures modérées ou moyennes, en particulier dans les installations de désul-

furation et d'hydrotraitement et ceci de façon efficace, rapide et fiable, contrairement aux procédés connus de l'art antérieur. La combinaison de différents moyens techniques utilisables (contrôle de température, de température limite, de teneur en oxygène, de mesure des teneurs en CO, CO₂, O₂, de circulation de vapeur ou d'azote) sont des techniques très bien maîtrisées en raffinerie ou sur site pétrochimique, ce qui rend le procédé facile à mettre en oeuvre. L'invention ouvre également de nouveaux débouchés pour l'utilisation des échangeurs à plaques avec un procédé d'élimination de dépôts plus efficace et/ou plus facile à mettre en oeuvre que les procédés de l'art antérieur.

Revendications

1. Procédé d'élimination au moins partielle de dépôts carbonés dans un échangeur de chaleur entre deux fluides dont au moins un fluide hydrocarboné, cet échangeur opérant avec une température maximale de service inférieure à environ 540 °C dans une installation pour la mise en oeuvre d'un procédé de traitement chimique ou de fractionnement, dans lequel

- on purge l'échangeur par un gaz inerte pour sensiblement éliminer les hydrocarbures,
- on effectue un préchauffage de l'échangeur, puis on le soumet à un traitement d'oxydation d'une partie au moins des dépôts carbonés, comprenant au moins une étape d'oxydation contrôlée à une température conventionnelle comprise entre environ 400 et environ 500°C. pendant une durée d'au moins 4 heures, au moyen d'un fluide oxydant comprenant majoritairement un gaz inerte du groupe formé par l'azote, la vapeur d'eau, et leurs mélanges, et une quantité mineure d'oxygène, dans des conditions telles que les températures des fluides alimentant ou issus de l'échangeur restent inférieures à environ 520°C pendant toute la durée du traitement d'oxydation, et en ce que l'approche chaude de l'échangeur reste inférieure à environ 120°C pendant toute la durée du traitement d'oxydation.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les températures des fluides alimentant ou issus de l'échangeur sont maintenues en dessous d'environ 500°C pendant toute la durée du traitement d'oxydation, et l'approche chaude de l'échangeur reste inférieure à environ 100°C pendant toute la durée du traitement d'oxydation.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel on réduit ou annule la teneur en oxygène dudit fluide oxydant si, pendant le traitement d'oxydation, la température de l'un des fluides alimentant ou issus

de l'échangeur atteint ou dépasse une température limite égale au plus à environ 490°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la teneur en oxygène du fluide oxydant pendant le traitement d'oxydation est inférieure ou égale à environ 2,5 % molaire.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la teneur en oxygène du fluide oxydant pendant le traitement d'oxydation est telle que le différentiel de température en combustion totale adiabatique est inférieur à environ 100 °C.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le traitement d'oxydation est réalisé in situ.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant au moins deux étapes d'oxydation contrôlée dans lequel on fait circuler dans l'échangeur pendant la première de ces deux étapes un premier fluide oxydant de teneur en oxygène c1 comprise entre environ 0,4 et environ 1,5 % molaire à une température comprise entre environ 420 et environ 490 °C pendant une durée d' au moins quatre heures et suffisante pour oxyder une partie au moins des dépôts carbonés, puis on fait circuler dans l'échangeur pendant la deuxième de ces deux étapes un deuxième fluide oxydant de teneur en oxygène c2 supérieure à c1 et comprise entre environ 1,3 et environ 2,0 % molaire pendant une durée d' au moins deux heures à une température comprise entre environ 420 et environ 490°C.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant au moins une étape principale d'oxydation contrôlée et une étape complémentaire d'oxydation contrôlée, dans lequel on fait circuler dans l'échangeur pendant l'étape principale un fluide oxydant principal de teneur en oxygène c3 comprise entre 0,8 et 2,0 % molaire à une température comprise entre environ 420 et environ 480 °C pendant une durée d' au moins quatre heures et suffisante pour oxyder la plus grande partie au moins des dépôts carbonés, puis on fait circuler dans l'échangeur pendant l'étape complémentaire un fluide oxydant complémentaire de teneur en oxygène c4 strictement inférieure à c3 et comprise entre environ 0,2 et environ 0,8 % molaire, pendant une durée d' au moins deux heures à une température comprise entre environ 480 et environ 525°C.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, pour l'élimination au moins partielle de dépôts carbonés dans un échangeur à deux passes charge/effluent d'un réacteur chimique, dans lequel on fait circuler pendant l'étape d'oxydation contrôlée un fluide dans

chacune des deux passes de l'échangeur.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel on fait circuler pendant l'étape d'oxydation contrôlée au moins une partie du débit de fluide oxydant dans les deux passes de l'échangeur en série et à co-courant.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel on fait circuler pendant l'étape d'oxydation contrôlée au moins une partie du débit de fluide oxydant dans les deux passes de l'échangeur en série, à co-courant ascendant.
12. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, dans lequel on fait circuler pendant l'étape d'oxydation contrôlée au moins une partie du débit de fluide oxydant dans les deux passes de l'échangeur en série, d'abord côté effluent puis côté charge.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel l'échangeur est du type à plaques métalliques soudées disposées à l'intérieur d'une virole métallique.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel l'échangeur est du type tubulaire, à tubes, plaque(s) tubulaire(s) et calandre.

Claims

1. Process for the at least partial elimination of carbon deposits in a heat exchanger between two fluids including at least one hydrocarbon fluid, this exchanger operating with a maximum service temperature below approx. 540°C, in a system for the implementation of a chemical treatment or fractionation process, in which:
 - the exchanger is purged by an inert gas to virtually eliminate the hydrocarbons,
 - a pre-heating of the exchanger is carried out, then it is subjected to an oxidation treatment of at least part of the carbon deposits, comprising at least one controlled-oxidation stage at a conventional temperature between approx. 400 and approx. 500°C for a period of at least 4 hours, by means of an oxidizing fluid comprising for the greater part an inert gas of the group formed by nitrogen, steam and their mixtures, and a lesser quantity of oxygen, under conditions such that the temperatures of the fluids feeding or leaving the heat exchanger remain below approx. 520°C throughout the oxidation treatment, and in that the hot approach of the exchanger remains below approx. 120°C throughout the oxidation treatment.

2. Process according to claim 1 in which the temperatures of the fluids feeding or leaving the exchanger are kept below approx. 500°C throughout the oxidation treatment, and the hot approach of the exchanger remains below approx. 100°C throughout the oxidation treatment. 5
3. Process according to one of claims 1 and 2 in which the oxygen level in said oxidizing fluid is reduced or cancelled if, during the oxidation treatment, the temperature of one of the fluids feeding or leaving the exchanger reaches or exceeds a limit temperature equal at most to approx. 490°C. 10
4. Process according to one of claims 1 to 3, in which the oxygen level in the oxidizing fluid during the oxidation treatment is less than or equal to approx. 2.5 molar %. 15
5. Process according to one of claims 1 to 4, in which the oxygen level in the oxidizing fluid during the oxidation treatment is such that the temperature differential in total adiabatic combustion is below approx. 100°C. 20
6. Process according to one of the previous claims in which the oxidation treatment is carried out in situ. 25
7. Process according to one of claims 1 to 6, comprising at least two controlled-oxidation stages in which a first oxidizing fluid with an oxygen level c1 between approx. 0.4 and approx. 1.5 molar % is circulated in the exchanger during the first of these two stages at a temperature between approx. 420 and approx. 490°C for a period of at least four hours and sufficient to oxidize at least part of the carbon deposits, then a second oxidizing fluid with an oxygen level c2 greater than c1 and between approx. 1.3 and approx. 2.0 molar % is circulated in the exchanger during the second of these two stages for a period of at least two hours at a temperature between approx. 420 and approx. 490°C. 30
8. Process according to one of claims 1 to 7, comprising at least one main controlled-oxidation stage and a supplementary controlled-oxidation stage in which a main oxidizing fluid with an oxygen level c3 between 0.8 and 2.0 molar % is circulated in the exchanger during the main stage at a temperature between approx. 420 and approx. 480°C for a period of at least four hours and sufficient to oxidize at least the greater part of the carbon deposits, then a supplementary oxidizing fluid with an oxygen level c4 clearly below c3 and between approx. 0.2 and approx. 0.8 molar % is circulated in the exchanger during the supplementary stage for a period of at least two hours at a temperature between approx. 480 and approx. 525°C. 45
9. Process according to one of claims 1 to 8 for the at least partial elimination of carbon deposits in a two-pass feed/effluent exchanger of a chemical reactor, in which a fluid is circulated, during the controlled-oxidation stage, in each of the two passes of the exchanger. 5
10. Process according to claim 9, in which at least part of the flow of oxidizing fluid is circulated in the two passes of the exchanger in series and in cocurrent, during the controlled-oxidation stage. 10
11. Process according to claim 10, in which at least part of the flow of oxidizing fluid is circulated in the two passes of the exchanger in series, in ascending cocurrent, during the controlled-oxidation stage. 15
12. Process according to one of claims 10 and 11, in which at least part of the flow of oxidizing fluid is circulated in series in the two passes of the exchanger, during the controlled-oxidation stage, first on the effluent side, then on the feed side. 20
13. Process according to one of claims 1 to 12, in which the exchanger is of the type with welded metal plates arranged inside a metallic shell. 25
14. Process according to one of claims 1 to 12, in which the exchanger is of the tubular type, with tubes, tubular-plate(s) and shell. 30

Patentansprüche

1. Verfahren zur wenigstens teilweisen Beseitigung von Ölkohleablagerungen in einem Wärmetauscher zwischen zwei Fluiden, von denen wenigstens eines ein kohlenwasserstoffhaltiges Fluid ist, wobei dieser Wärmetauscher bei einer maximalen Betriebstemperatur unter ungefähr 540 °C in einer Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur chemischen Behandlung oder zur Fraktionierung arbeitet, wobei:
 - der Wärmetauscher mit einem Inertgas gespült wird, um die Kohlenwasserstoffe im Wesentlichen zu beseitigen;
 - ein Vorwärmen des Wärmetauschers durchgeführt wird und dieser anschließend einer Oxidationsbehandlung wenigstens eines Teils der Ölkohleablagerungen unterzogen wird, welche wenigstens einen Schritt der kontrollierten Oxidation bei einer konventionellen Temperatur zwischen ungefähr 400 und ungefähr 500 °C während einer Dauer von wenigstens 4 Stunden mittels eines oxidierenden Fluids, das überwiegend ein Inertgas aus der von Stickstoff, Wasserdampf und deren Gemischen gebildeten Gruppe und in einer geringeren Menge Sauer-

- stoff umfasst, unter solchen Bedingungen, dass die Temperaturen der Fluide, die in den Wärmetauscher eingespeist werden oder aus ihm austreten, während der gesamten Dauer der Oxidationsbehandlung unter ungefähr 520 °C bleiben, umfasst, und wobei die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des warmen Fluids und der Austrittstemperatur des kalten Fluids (Hot Approach) des Wärmetauschers während der gesamten Dauer der Oxidationsbehandlung unter ungefähr 120 °C bleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Temperaturen der Fluide, die in den Wärmetauscher eingespeist werden oder aus ihm austreten, während der gesamten Dauer der Oxidationsbehandlung unter ungefähr 500 °C gehalten werden und die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des warmen Fluids und der Austrittstemperatur des kalten Fluids (Hot Approach) des Wärmetauschers während der gesamten Dauer der Oxidationsbehandlung unter ungefähr 100 °C bleibt.
 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei der Sauerstoffgehalt des oxidierenden Fluids verringert oder zu Null gemacht wird, wenn während der Oxidationsbehandlung die Temperatur des einen der Fluide, die in den Wärmetauscher eingespeist werden oder aus ihm austreten, eine Grenztemperatur erreicht oder überschreitet, die höchstens gleich ungefähr 490 °C ist.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Sauerstoffgehalt des oxidierenden Fluids während der Oxidationsbehandlung kleiner oder gleich ungefähr 2,5 Mol-% ist.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Sauerstoffgehalt des oxidierenden Fluids während der Oxidationsbehandlung einen solchen Wert hat, dass das Temperaturdifferential bei vollständiger, adiabatischer Verbrennung kleiner als ungefähr 100 °C ist.
 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Oxidationsbehandlung in situ durchgeführt wird.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, welches wenigstens zwei Schritte der kontrollierten Oxidation umfasst, wobei man während des ersten dieser zwei Schritte ein erstes oxidierendes Fluid mit einem Sauerstoffgehalt c1 zwischen ungefähr 0,4 und ungefähr 1,5 Mol-% bei einer Temperatur zwischen ungefähr 420 und ungefähr 490 °C während einer Dauer, die wenigstens vier Stunden beträgt und ausreichend ist, um wenigstens einen Teil der Ölkohleablagerungen zu oxidieren, in dem Wärmetauscher zirkulieren lässt und man anschließend während des zweiten dieser zwei Schritte ein zweites oxidierendes Fluid mit einem Sauerstoffgehalt c2, der größer als c1 ist und zwischen ungefähr 1,3 und ungefähr 2,0 Mol-% liegt, während einer Dauer von wenigstens zwei Stunden bei einer Temperatur zwischen ungefähr 420 und ungefähr 490 °C in dem Wärmetauscher zirkulieren lässt.
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, welches wenigstens einen Hauptschritt der kontrollierten Oxidation und einen ergänzenden Schritt der kontrollierten Oxidation umfasst, wobei man während des Hauptschrittes ein oxidierendes Hauptfluid mit einem Sauerstoffgehalt c3 zwischen 0,8 und 2,0 Mol-% bei einer Temperatur zwischen ungefähr 420 und ungefähr 480 °C während einer Dauer, die wenigstens vier Stunden beträgt und ausreichend ist, um wenigstens den größten Teil der Ölkohleablagerungen zu oxidieren, in dem Wärmetauscher zirkulieren lässt und man anschließend während des ergänzenden Schrittes ein ergänzendes oxidierendes Fluid mit einem Sauerstoffgehalt c4, der streng kleiner als c3 ist und zwischen ungefähr 0,2 und ungefähr 0,8 Mol-% liegt, während einer Dauer von wenigstens zwei Stunden bei einer Temperatur zwischen ungefähr 480 und ungefähr 525 °C in dem Wärmetauscher zirkulieren lässt.
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur wenigstens teilweisen Beseitigung von Ölkohleablagerungen in einem Wärmetauscher mit zwei Durchgängen Beschickung/Effluent eines chemischen Reaktors, wobei man während des Schrittes der kontrollierten Oxidation ein Fluid in jedem der zwei Durchgänge des Wärmetauschers zirkulieren lässt.
 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man während des Schrittes der kontrollierten Oxidation wenigstens einen Teil der Durchflussmenge des oxidierenden Fluids in den zwei Durchgängen des Wärmetauschers in Reihe und nach dem Gleichstromprinzip zirkulieren lässt.
 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei man während des Schrittes der kontrollierten Oxidation wenigstens einen Teil der Durchflussmenge des oxidierenden Fluids in den zwei Durchgängen des Wärmetauschers in Reihe, nach dem Gleichstromprinzip aufwärts zirkulieren lässt.
 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 und 11, wobei man während des Schrittes der kontrollierten Oxidation wenigstens einen Teil der Durchflussmenge des oxidierenden Fluids in den zwei Durchgängen des Wärmetauschers in Reihe, zuerst auf der Seite des Effluents und danach auf der Seite der Beschickung zirkulieren lässt.

kung, zirkulieren lässt.

- 13.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Wärmetauscher von dem Typ mit geschweißten Metallplatten ist, die im Inneren eines metallischen Mantels angeordnet sind. 5
- 14.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Wärmetauscher vom Typ eines Rohrbündel-Wärmetauschers ist, mit Rohren, Rohrplatte(n) und Mantel. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG.1

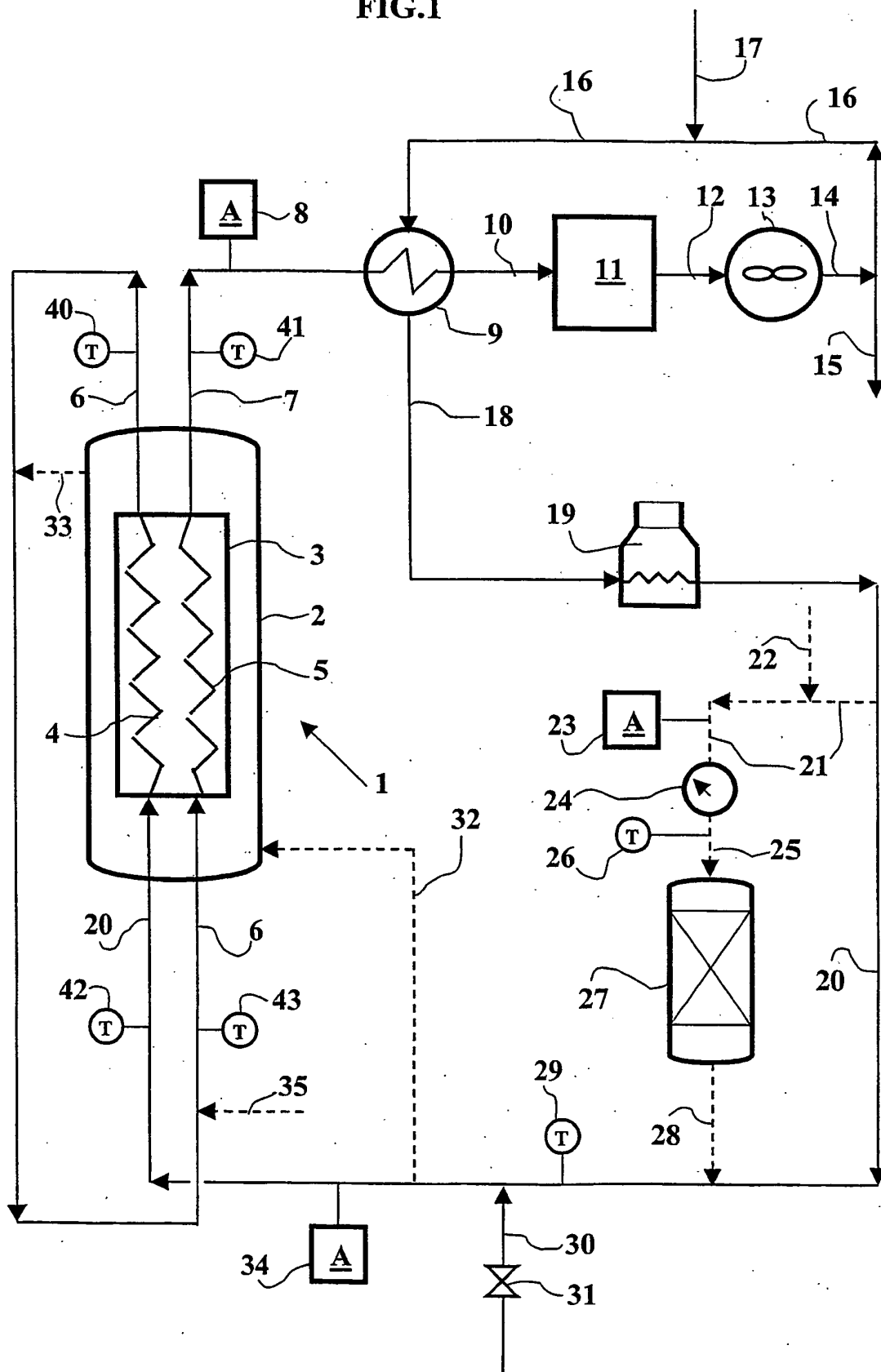
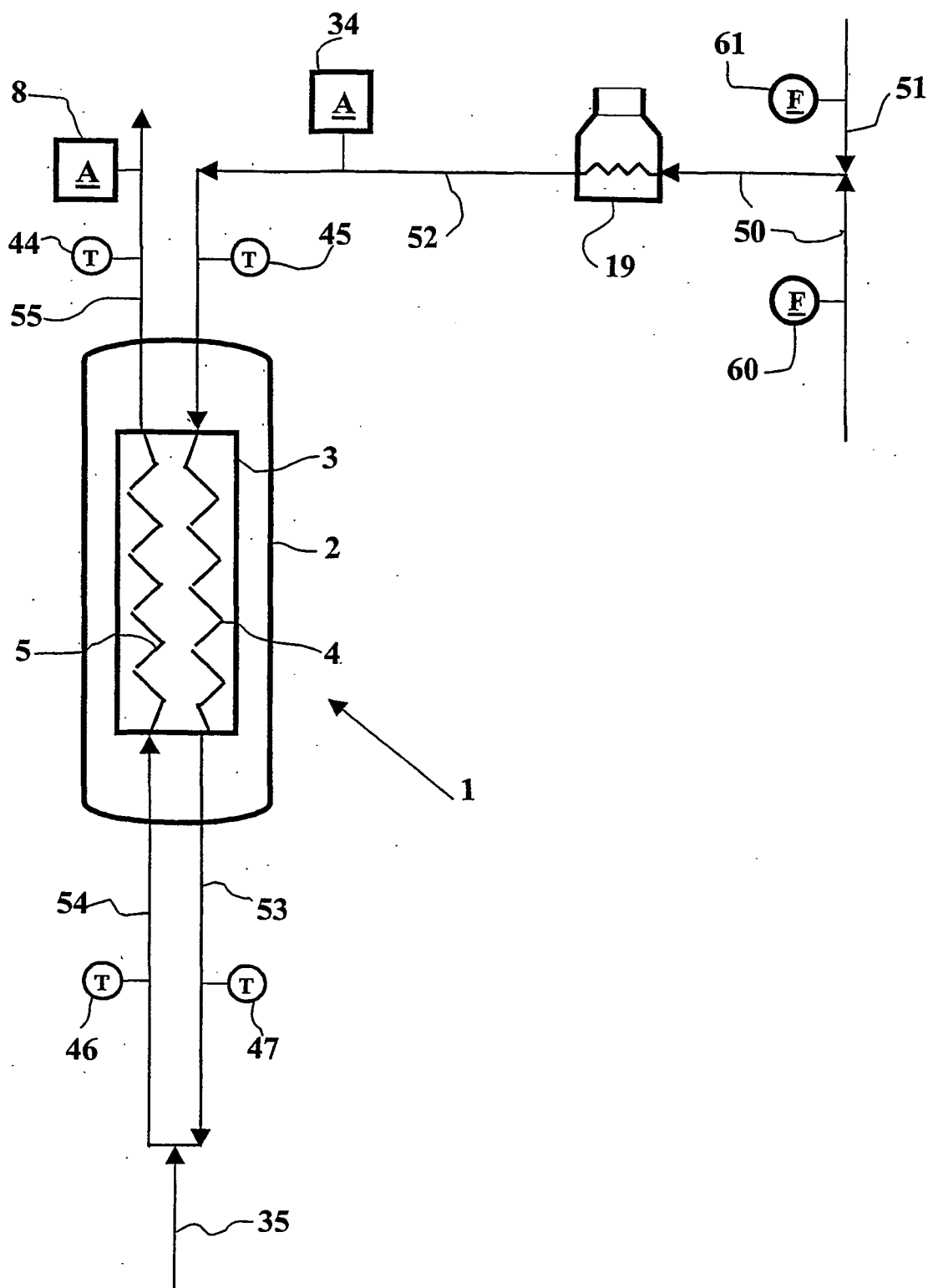


FIG.2



RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2490317 [0011]