

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 728 580

②1 N° d'enregistrement national : 94 15746

⑤1 Int Cl⁶ : C 10 G 9/16

CETTE PAGE ANNULE ET REMPLACE LA PRECEDENTE

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.12.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 28.06.96 Bulletin 96/26.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE — FR, PROCÉDES PETROLIERS ET PETROCHIMIQUES — FR et LENGLET ERIC — FR.

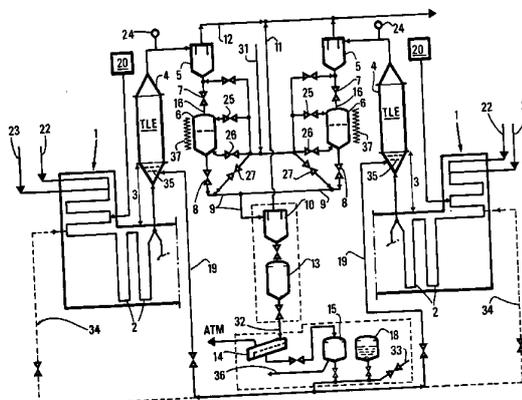
⑦2 Inventeur(s) : LENGLET ERIC, CAZOR HERVE, BROUTIN PAUL, BURZYNSKI JEAN PIERRE et HUIN ROLAND.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 PROCÉDE ET INSTALLATION DE VAPOCRAQUAGE COMPORTANT L'INJECTION DE POUDRES COLLECTÉES EN UN POINT UNIQUE.

⑤7 On décrit un procédé et une installation de vapocraquage, comprenant l'injection de poudres érosives pour réaliser un décokage au moins partiel des échangeurs de trempe, sans interruption du cycle de vapocraquage. Les poudres, injectées de préférence juste en amont des échangeurs de trempe (4) ou (TLE), sont séparées des gaz craqués dans des séparateurs gaz/solides primaires (5), stockées transitoirement dans des bidons de réception à température contrôlée, et évacuées vers un module commun de stockage et/ou de traitement de ces poudres, par transfert pneumatique au moyen d'un débit relativement faible de gaz incondensable. Le procédé et l'installation sont utilisables pour collecter des fragments solides générés par l'injection de composés chimiques catalyseurs de gazéification du coke par la vapeur d'eau.



FR 2 728 580 - A1



Le procédé de vapocraquage est le procédé de base de la pétrochimie. Il consiste à craquer thermiquement un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau à des températures élevées de l'ordre de 850 °C puis à tremper les effluents dans un échangeur de trempe indirecte généralement désigné par TLX ou TLE (transfer line exchanger) puis à fractionner les effluents refroidis.

Le problème opératoire principal de ce procédé provient des dépôts parasites de coke dans les tubes de pyrolyse et ceux de l'échangeur de trempe.

10 Pour limiter ou supprimer cet inconvénient, on a déjà proposé un procédé de vapocraquage avec injection de particules solides érosives (poudres), pour éliminer une partie au moins des dépôts de coke. Les particules sont injectées "en ligne" c'est à dire soit pendant le fonctionnement normal du vapocraquage, soit pendant des phases où l'on interrompt temporairement et brièvement
15 (conventionnellement pendant une durée inférieure à deux heures) l'alimentation en hydrocarbures, les fours étant balayés par de la vapeur d'eau seule, et restant reliés aux sections aval de traitement des gaz craqués. Le mode de fonctionnement préféré consiste à injecter les particules pendant le fonctionnement normal du four, éventuellement en augmentant temporairement le débit volume des gaz
20 craqués, au moment de l'injection des poudres, pour accroître leur efficacité.

Généralement, et en particulier si l'on injecte des particules minérales, ou métalliques, qui ne sont pas constituées essentiellement par du coke, il est nécessaire de séparer les poudres injectées, en sortie des échangeurs de trempe,
25 afin de ne pas polluer les sections aval de traitement des gaz craqués. Les poudres récupérées doivent alors être stockées, soit pour être évacuées si le procédé fonctionne sans recyclage, soit pour être recyclées, au moins en partie.

Dans une installation typique de vapocraquage, il y a une pluralité de fours,
30 comportant chacun, en général, plusieurs échangeurs de trempe (TLE) des effluents ; par exemple, on peut avoir 10 fours comprenant chacun deux TLE, soit au total 20 TLE fonctionnant en parallèle.

Pour des raisons de coût et de maintenance, il est souhaitable de n'avoir qu'un
35 nombre très limité de silos pour la réception et le stockage des poudres récupérées

(poudres usées), et/ou éventuellement d'équipements pour leur traitement avant recyclage.

5 Par exemple, on pourra limiter à deux, au maximum, le nombre de silos de réception et/ou de modules de traitement des poudres récupérées pour leur recyclage.

10 De façon préférée, on choisira si possible un seul module de réception et /ou de traitement des poudres récupérées, commun à l'ensemble de l'installation de vapocraquage.

15 Selon une première variante déjà décrite du procédé, on peut collecter l'ensemble des effluents des différents TLE, ce qui est généralement réalisé dans une installation classique de vapocraquage sans injection de poudres érosives, et séparer les poudres de l'effluent global de l'installation de vapocraquage, pour récupérer ces poudres en un point unique. Ceci implique d'installer un cyclone de très grande capacité très difficile et onéreux à implanter pour traiter l'ensemble des effluents du vapocraqueur, et également de véhiculer des particules solides dans l'ensemble des circuits de collecte des gaz craqués.

20

Cette solution technique est onéreuse et présente des risques liés à l'érosion éventuelle des nombreux coudes des circuits de collecte ; de plus, l'efficacité d'un cyclone de très grande taille est très médiocre.

25 On a par ailleurs, déjà proposé une autre variante du procédé de vapocraquage avec injection de poudres érosives et récupération en un point unique de ces poudres, consistant à injecter séquentiellement des doses de poudres dans différentes parties de l'installation, par exemple successivement en amont des différents TLE et/ou serpentins de tubes de pyrolyse, et à orienter séquentiellement, et de façon
30 coordonnée avec les injections de poudres les différents effluents chargés de particules vers un module de séparation gaz/solides unique.

35 Par exemple, on peut diriger séquentiellement les effluents de chacun des TLE, au moment de l'injection correspondante des poudres en amont du TLE considéré, vers un cyclone unique pour la récupération des particules véhiculées par les gaz craqués (poudres injectées et particules de coke érodé provenant des parois) ; ceci

permet de n'installer qu'un cyclone unique de taille moyenne, dont la capacité de traitement correspond aux gaz craqués provenant d'un seul TLE et non de l'ensemble des TLE du vapocraqueur, mais nécessite l'installation de jeux de vannes de relativement grand diamètre permettant d'orienter les effluents de chacun des TLE
5 soit vers les sections aval du vapocraqueur lorsqu'on n'injecte pas de poudres en amont de ce TLE, soit vers le cyclone unique lorsqu'on injecte des poudres en amont de ce TLE.

Ces vannes, qui doivent résister à l'érosion, sont très coûteuses pour des
10 dimensions typiques nécessaires de 250 à 300 mm de diamètre de passage des gaz.

Cette variante de procédé et d'installation évite donc d'installer un cyclone de très grande capacité, peu efficace, et souvent impossible à installer sur de nombreux vapocraqueurs existants, mais est cependant très coûteuse, car elle requiert un
15 grand nombre de vannes spéciales de grand diamètre (par exemple 20 vannes pour un vapocraqueur comprenant 10 TLE). De plus, les lignes de jonction entre les sorties des différents TLE et le cyclone unique sont des lignes de diamètre relativement important (250 à 300 mm également, en général), nécessairement en acier allié car véhiculant des gaz craqués de température élevée typiquement
20 450 °C à 530°C en fin de cycle.

Un premier objectif du procédé selon l'invention, et de l'installation correspondante, est de proposer une solution technique à la fois fiable et peu onéreuse à ce problème de collecte en un point unique des poudres circulant dans les
25 effluents de vapocraquage, lorsque l'on injecte des agents anticokage du type des poudres érosives.

Un second objectif du procédé selon l'invention, et de l'installation correspondante, est de résoudre ce même problème technique lorsqu'on injecte un autre type
30 d'agents anticokage, sans action érosive notable, mais provoquant eux aussi la circulation de particules et fragments solides indésirables.

Les demandeurs ont en effet trouvé une famille de composés chimiques très actifs pour catalyser la gazéification du coke des tubes de pyrolyse par la vapeur d'eau .
35

Ces composés très actifs peuvent être injectés pendant des phases de décokage à la vapeur d'eau seule, pour accélérer fortement la vitesse de décokage, mais également pendant le vapocraquage, pour réduire la vitesse de cokage, ou stopper le cokage, en catalysant la gazéification du coke par la vapeur d'eau de dilution.

5

Or il est apparu que ces composés chimiques (donc sans capacité érosive notable) provoquaient un effritement, sans doute mécanique, généré par la circulation des gaz, du fait probablement d'une fragilisation du coke par les composés chimiques.

1 0 On peut d'ailleurs noter que ces fragments de coke effrité ont alors une action érosive qui n'est pas nulle sur le coke des échangeurs de trempe situés en aval. Ces fragments peuvent présenter des risques d'érosion des lignes en aval des TLE
généraler des problèmes de pollution de l'huile de trempe (bouchage des filtres, morceaux trop gros non combustibles dans un brûleur conventionnel), et sont donc
1 5 indésirables.

L'objet de l'invention est donc de proposer un procédé de vapocraquage, bénéficiant d'une solution technique générale, fiable et économique, permettant de séparer et récupérer en un point unique des particules solides véhiculées par les gaz craqués,
2 0 générées par divers types d'agents anticokage.

L'invention propose donc à cet effet un procédé de vapocraquage d'hydrocarbures dans une installation comprenant au moins un four de vapocraquage, cette installation comprenant une pluralité de zones de craquage, et une pluralité
2 5 d'échangeurs de trempe (TLE) des gaz craqués issus de ces zones de craquage, le procédé comprenant l'injection en ligne, en une pluralité de points, d'agents de décokage générant la circulation de particules solides dans les dits échangeurs de trempe, et comprenant la séparation d'une partie au moins de ces particules solides des gaz qui les contiennent et leur acheminement en un point unique jusqu'à des
3 0 moyens de collecte communs pour cette installation, le procédé étant caractérisé en ce que :

- on sépare une partie au moins des dites particules, des effluents des dits échangeurs de trempe, dans une pluralité de séparateurs gaz/solides primaires,

3 5

• on récupère, par écoulement gravitaire, au moins une partie des particules ainsi séparées provenant des dits séparateurs primaires, dans une pluralité de bidons de réception V_1, \dots, V_n , chaque bidon V_i étant associé à au moins un séparateur primaire,

5

• on isole séquentiellement chacun des bidons de réception V_i du ou des séparateurs primaires associés puis l'on transfère pneumatiquement la plus grande partie au moins des particules contenues dans les bidons V_i , vers les dits moyens de collecte communs, au moyen d'un gaz de transport non cokant et de point de rosée atmosphérique inférieur à 110 °C, le débit q_i de gaz de transport pour l'évacuation de particules contenues dans un bidon V_i étant inférieur ou égal à 30 % volume du débit de gaz craqués traversant les séparateurs primaires associés à V_i .

10

Ce procédé, selon l'invention, présente des avantages très importants par rapport aux procédés antérieurement décrits :

15

D'une part, les particules sont séparées des gaz craqués qui les contiennent ou éventuellement un courant de vapeur d'eau seule dans une pluralité de séparateurs gaz/solides primaires.

20

Ces séparateurs primaires ont donc une capacité unitaire relativement faible, ce qui se traduit par des dimensions d'appareil réduites, facilitant leur implantation, ainsi qu'une efficacité accrue, l'efficacité d'un cyclone se dégradant rapidement avec la taille, de même que pour des séparateurs analogues.

25

D'autre part, les particules ne sont plus acheminées vers les moyens communs de collecte par les gaz craqués mais par un gaz "propre", non cokant sensiblement incondensable à des températures moyennes.

30

Il en résulte que ces lignes de transport de particules peuvent être des lignes relativement froides, non calorifugées, généralement en acier au carbone, sans que l'on puisse craindre de problèmes de cokage ou de condensation de goudrons. Ces lignes sont donc beaucoup moins onéreuses que dans les procédés antérieurement décrits. Par ailleurs on élimine les risques de collage de particules en présence de condensation de liquide, et de colmatage des lignes, ce qui est un avantage majeure.

35

Enfin, le débit de gaz acheminant les particules est déconnecté du débit de gaz craqués, et peut être beaucoup plus faible, par exemple 30 % ou même moins de 20 % volume, ce qui permet d'utiliser des lignes de diamètre très réduits : 50 à 100 mm contre 250 à 300 mm antérieurement, et de supprimer les vannes
5 spéciales de grand diamètre du procédé antérieur.

Selon une variante préférée, caractéristique de l'invention, les particules transférées à partir d'un bidon Vi sont extraites de ce bidon par des moyens exclusivement pneumatiques. Ce mode d'extraction, qui réalise une évacuation
10 pneumatique de la totalité des particules contenues dans le bidon (sauf des fragments éventuels de grande dimension bloqués mécaniquement par une grille) par mise en pression du bidon et alimentation de gaz de transport en sortie, est d'une très grande fiabilité, par comparaison avec une extraction mécanique par vis ou écluse, composants pouvant être bloqués par des fragments solides de grande
15 dimension, ou présenter parfois des problèmes d'écoulement de type "pontage", avec formation d'arches" de poudres.

Ainsi, le fonctionnement des bidons Vi comme sas d'expédition pneumatique, technique connue de l'homme de l'art dans d'autres industries, avec manutention de
20 poudres et évacuation des particules par le gaz de transport, augmente de façon importante la fiabilité du procédé selon l'invention, par rapport au procédé antérieurement décrit.

Selon une autre variante caractéristique, les bidons Vi sont chauffés par des
25 moyens thermiques dont le niveau de température est compris entre 110 °C et 340 °C, de préférence entre 150 et 250 °C, ce niveau restant supérieur au point de rosée du gaz de transport à la pression maximale opératoire des bidons Vi. Par niveau de température, on entend la température de condensation de la vapeur, lorsqu'on utilise un traçage à la vapeur d'eau, ou le niveau maximum de
30 température pouvant être maintenu si l'on utilise un traçage électrique.

Cette disposition préférée caractéristique du procédé, particulièrement utile lorsque l'on craque des charges lourdes telles que des gazoles lourds ou distillats sous vide, va à l'encontre des dispositions techniques antérieurement décrites, dans
35 le brevet EP-A-447 527, dans lequel, pour notamment le craquage des charges lourdes, on porte les particules à haute température, supérieure à la température

normale de sortie du TLE, par mélange des effluents du TLE les contenant avec une fraction de gaz craqués non refroidis provenant d'une dérivation autour du TLE, afin de vaporiser les traces de goudrons. On a en effet découvert, de façon surprenante, que des poudres ayant contacté des gaz craqués, y compris des gaz craqués de pyrolyse de charges très lourdes, riches en goudrons de pyrolyse, se trouvaient dans un état non aggloméré et très peu collant, lorsqu'elles étaient refroidies à des températures telles que celles décrites précédemment (inférieures à 340 °C et même de préférence à 250 °C). Cette observation inattendue, conduisant à refroidir les particules au lieu de les chauffer pour vaporiser les goudrons, provient probablement de la nature particulière des goudrons de pyrolyse : constitués de produits lourds composés essentiellement de composés polyaromatiques quasiment purs, ils ont, de façon inattendue, des points de fusion extrêmement élevés, et ils sont solides à des températures de l'ordre de 250°C.

15 La température limite basse des dits moyens thermiques (110 °C en général et de préférence 150 °C) vise à éviter toute condensation de vapeur de dilution (entraînée avec la poudre) ou de fractions d'essence de pyrolyse.

20 Les particules séparées dans un séparateur primaire, et qui sont, dans ce séparateur, à la température de sortie du TLE en amont, tombent dans un ballon de réception Vi, par écoulement gravitaire. Comme les débits moyens de particules sur un cycle de vapocraquage, selon les différentes variantes de procédé selon l'invention, sont toujours très faibles par rapport au débit de gaz craqués (moins de 1 % et généralement moins de 1 pour mille), la capacité calorifique de ces 25 particules est faible, et elles sont rapidement refroidies sensiblement à la température du bidon Vi, qui est déterminée par le niveau de température des moyens thermiques de chauffage de Vi. Ainsi, les particules sont stockées, temporairement, à une température inférieure à la température de fusion des goudrons de pyrolyse.

30 Il peut cependant se produire que les particules récupérées entraînent avec elles, lors de leur chute, des composés gazeux contenant des vapeurs condensables, telles que des vapeurs d'essence lourde de pyrolyse. Pour éviter ces condensations pouvant provoquer une prise en masse des particules recueillies, on peut prévoir, 35 de façon caractéristique, de balayer le gaz contenu dans un bidon Vi par un gaz non cokant de point de rosée atmosphérique (température de condensation initiale à la

pression atmosphérique) inférieur à 110 °C, avant d'isoler Vi, puis de transférer les particules contenus dans Vi. Ce balayage selon l'invention peut être réalisé également par une introduction de gaz de barrage dans Vi ou juste en amont de Vi, ce qui est un équivalent technique du dit balayage.

5

En plus de ce balayage, selon une disposition technique préférée et caractéristique, on peut réaliser une percolation des particules continues dans un bidon Vi, au moyen également d'un gaz non cokant de point de rosée atmosphérique inférieur à 110 °C, avant d'isoler le bidon Vi et de transférer les particules contenues dans Vi.

10

Cette percolation (traversée du lit de particules) par un gaz "sec", permet de réaliser un "strippage" de ces particules et de mieux éliminer les traces de liquide éventuellement présentes. De manière particulièrement avantageuse, on peut réaliser un séchage final des particules au cours de leur transfert pneumatique, en particulier en maintenant la température du mélange particules/gaz de transport, à l'issue du transfert pneumatique par exemple dans le séparateur gaz/solide secondaire, à une valeur comprise entre 40 °C et 180 °C, et de préférence 80 à 150 °C. Ces températures sont utilisables lorsque l'on utilise un gaz de transport incondensable à température ambiante (par exemple azote ou fuel gaz), ce qui est préféré. Si l'on utilise de la vapeur d'eau comme gaz de transport, il faut relever ces températures notablement au-dessus du point de condensation de la vapeur d'eau à la pression du séparateur secondaire.

15

20

Ce séchage final en lit fluidisé circulant lors du transfert pneumatique, permet d'améliorer encore jusqu'à un très haut niveau la qualité d'écoulement des particules.

25

Il sera très avantageusement utilisé lorsque l'on recycle les particules, au moins en partie.

30

Comme on l'a dit, les gaz de transport préférés sont les gaz incondensables à température et pression normales, en particulier ceux choisis dans le groupe de l'azote, du méthane, de l'hydrogène, des hydrocarbures légers comprenant de deux à quatre atomes de carbone, et des mélanges de ces composés.

35

Les gaz disponibles tel que l'azote, ou le fuel gaz du vapocraqueur (mélange variable de méthane et d'hydrogène) sont les mieux adaptés. Ils permettent d'utiliser des lignes de transfert pneumatique froides, généralement non calorifugées.

- 5 Les agents de décokage peuvent être injectés pendant des phases où l'alimentation en hydrocarbures de la zone de craquage en amont d'un TLE est interrompue (circulation de vapeur d'eau seule).

Cependant, la variante de procédé préférée consiste à injecter les agents de décokage pendant le fonctionnement normal de l'installation, c'est-à-dire pendant la phase de vapocraquage à débit normal, ou éventuellement accru momentanément de 10 à 10. 50 % volume, dans le cas où l'on introduit des particules solides érosives dont on veut accroître l'efficacité.

- 15 Pour ce qui concerne la nature des agents de décokage, deux types principaux d'agents efficaces peuvent être utilisés :

Selon une première variante du procédé, les agents de décokage comprennent des particules solides érosives, injectées en amont des échangeurs de trempe, en 20 particulier dans les zones de transfert de gaz craqués comprises entre les sorties des zones de craquage et les échangeurs de trempe.

Le diamètre moyen des particules peut être compris entre 0.02 et 4 mm, et de 25 préférence entre 0,07 et 0,8 mm. Lorsqu'on injecte des particules à l'entrée des zones de craquage, la dimension des particules doit être réduite, inférieure à 150 micromètres, pour se rapprocher d'un effet de gaz érosif. Lorsqu'on injecte au contraire les particules à l'entrée des TLE, pour décaper le coke de ces TLE et obtenir une flexibilité très importante des charges de craquage allant des charges 30 très légères aux charges très lourdes, on peut utiliser des particules de plus grand diamètre, typiquement compris entre 70 et 800 micromètres : en effet, les TLE ne comportent pas de coudes ou changements de direction, mais seulement des longueurs droites, et l'on ne craint pas de concentration d'impacts par des particules risquant de provoquer une érosion locale.

- 35 Les particules utilisables sont très variables, à partir du moment où elles ont une efficacité érosive. Pour cette raison, on préconise d'utiliser au moins 20 % de

particules angulaires (ou très irrégulières). En ce qui concerne la composition de ces particules, on peut utiliser par exemple du catalyseur de craquage fluide (FCC) usé, du clinker de cimenterie, des minerais broyés, des particules métalliques, du sable. Des particules particulièrement intéressantes sont des particules minérales dures et peu fragiles telles que du carbure de silicium, ou des oxydes simples ou mixtes de l'aluminium, du silicium et du zirconium. D'autres particules très intéressantes sont des particules de coke, notamment des particules de coke stabilisées par une calcination à 850 °C ou plus, réalisée avant ou après leur broyage. Ces particules de coke sont plus fragiles et moins efficaces que les particules minérales, et doivent être injectées en quantités accrues. Par contre, ces particules étant combustibles, les risques de pollution des sections aval, et notamment en définitive de pollution du fuel de pyrolyse, sont considérablement réduits et permettent d'envisager dans certains cas (notamment pour le craquage de charges légères et moyennes telles que du kérosène) une récupération simplifiée de ces particules (récupération moins efficace, mais plus économique qu'un cyclone), par exemple un "piège à coke". Un tel piège à coke peut être constitué par un changement de direction brusque de l'écoulement de gaz craqués, par exemple une déviation simple, non cyclonique, de l'écoulement d'un angle compris entre 30 et 180 °C, pour l'évacuation de la plus grande partie au moins des gaz craqués, et une chambre de récupération des particules située au niveau du changement de direction brusque, ou en aval, reliée par un rétrécissement à un bidon de réception des particules selon l'invention.

Les injections de particules sont de préférence réalisées séquentiellement, c'est à dire de façon discontinue. De préférence on injecte une dose de particules à intervalles fixes ou variables compris entre 0.3 et 72 heures et de préférence entre 1 et 20 heures, successivement en amont des différents TLE équipés selon l'invention. Au moment de l'injection, la quantité de particules instantanée, par rapport aux gaz craqués est comprise entre 0.5 et 25 % poids, notamment entre 1 et 10 % poids. Si l'on compare la quantité totale de particules injectées au cours d'un cycle de vapocraquage à la quantité totale de gaz craqués au cours de ce cycle, les taux moyens de particules sont alors beaucoup plus faibles, du fait que l'on n'injecte des particules que pendant une faible fraction du temps. Typiquement, le taux moyen de particules solides injectées au cours d'un cycle de vapocraquage, par rapport aux gaz craqués, est inférieur à 3000 ppm, et généralement compris entre 20 et 1500 ppm.

- Selon une variante caractéristique de l'invention, on recycle au moins une partie des particules récupérées dans les moyens communs de collecte, en réintroduisant ces particules en amont d'au moins un des échangeurs de trempes, après avoir réalisé une opération de criblage, effectuée au moins sur cette dite partie des
- 5 particules récupérées dans les moyens communs. L'opération de criblage peut être réalisée à pression atmosphérique et sous atmosphère essentiellement d'azote. On pourrait également cribler les particules sans les dépressuriser puis les recycler, par exemple, grâce à du fuel gaz.
- 10 Le recyclage des particules, au moins partiel, a déjà été décrit antérieurement ; il permet de réduire les consommations de particules "neuves". La disposition caractéristique du procédé avec recyclage selon l'invention, consistant à réaliser après le transfert pneumatique des particules par un gaz incondensable, une étape de criblage à pression atmosphérique, sous azote, est d'un très grand intérêt :
- 15 En effet l'invention permet, par ce transport pneumatique, de réaliser à la fois un séchage et un refroidissement des particules en lit fluidisé circulant. Ceci rend possible l'utilisation de cribles existants, économiques et de grande fiabilité, tels que des cribles, appelés également tamiseurs, centrifuges, ou de préférence
- 20 vibrants. En effet, les manchettes souples de liaison de ces appareils, en élastomère éventuellement renforcé seraient incompatibles avec les particules à très haute température (400 °C ou plus), qui traversent le filtre du procédé antérieurement décrit.
- 25 Or cette étape de filtration est essentielle pour éviter les risques de bouchage des injecteurs de poudre recyclée qui ont un faible diamètre. De plus, le criblage étant réalisé à pression atmosphérique température modérée et sous azote, les opérations de maintenance du crible sont aisées et peuvent être conduites rapidement.
- 30 Typiquement, on élimine les fragments (coke et corps étrangers) de diamètre supérieur à 3 ou 4 mm.
- Selon une autre variante caractéristique de l'invention, les agents de décokage comprennent des sels minéraux catalyseurs de gazéification du coke par la vapeur
- 35 d'eau, injectés en amont des zones de craquage.

En particulier ces sels minéraux peuvent comprendre au moins un sel d'un élément compris dans le groupe du sodium, du potassium, du lithium, du baryum et du strontium, ce sel étant actif pour promouvoir la gazéification du coke.

- 5 On a en effet découvert des sels minéraux très actifs pour gazéifier le coke des tubes de pyrolyse, comprenant des sels d'éléments alcalins et d'alcalino-terreux, en particulier de précurseurs d'oxydes ou de carbonates de ces éléments.

- 10 En particulier, des mélanges à point de fusion abaissé en dessous de 750 °C (par exemple voisin d'eutectiques) de carbonate de sodium et de carbonate de potassium ont une action de décockage ou de prévention du cokage très efficace.

- 15 On peut également utiliser des mélanges d'acétates, par exemple un mélange équimolaire d'acétate de sodium, d'acétate de potassium, d'acétate de lithium et d'acétate de baryum. Ces composés, dont la liste n'est pas limitative, peuvent catalyser la réaction de gazéification du coke (notamment la réaction du "gaz à l'eau" : $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) ; ils peuvent être introduits sous forme de poudre ou sous forme de solutions aqueuses, en particulier de solutions très diluées, atomisées dans un gaz chaud, et en particulier dans la vapeur d'eau de dilution, ou le
- 20 mélange vapeur d'eau / hydrocarbures en sortie de convection (à une température élevée de l'ordre de 500 à 650 °C).

- 25 Le mode d'injection préféré est l'injection pendant le fonctionnement normal du vapocraquage ; on peut également n'injecter ces sels minéraux que lors de phases de décockage à la vapeur d'eau seule, en particulier pour accélérer ce décockage. La quantité requise dépend de nombreux facteurs : nature des composés utilisés et de la charge à craquer, sévérité de craquage et température de peau des tubes de pyrolyse.

- 30 Les quantités les plus appropriées sont typiquement comprises entre 2 et 200 ppm, et de préférence entre 5 et 100 ppm, comptabilisés en poids d'éléments alcalins et/ou alcalino-terreux par rapport aux gaz craqués.

- 35 L'invention concerne également une installation de vapocraquage permettant de mettre en oeuvre le procédé. Plus précisément, cette installation comprend au moins un four de vapocraquage, une pluralité de zones de craquage, une pluralité

d'échangeurs de trempe des gaz craqués issus de ces zones de craquage, cette installation comprenant également des moyens d'injection en une pluralité de points, d'agents de décokage générant la circulation de particules solides dans les échangeurs de trempe, et comprenant en aval des échangeurs des moyens de récupération d'une partie au moins de ces particules solides, ces moyens de récupération comprenant des moyens communs de séparation et de collecte rassemblés en un point unique, cette installation étant caractérisée en ce qu'elle comprend également :

- 10 1) une pluralité de séparateurs gaz/solides primaires, pour l'épuration des effluents des échangeurs de trempe, chaque séparateur primaire étant relié en amont à au moins un échangeur de trempe qui lui est associé, et comprenant une sortie de gaz épurés et une sortie de particules solides,
- 15 2) une pluralité de bidons Vi pour la récupération par écoulement gravitaire d'une partie au moins des particules séparées dans les séparateurs primaires, chaque bidon Vi étant connecté à au moins une sortie de particules solides d'au moins un séparateur primaire associé à Vi,
- 20 3) une pluralité de canalisations de transfert de particules solides, chacune de ces canalisations étant reliée en amont à l'un des bidons Vi et en aval aux dits moyens communs de séparation et de collecte,
- 25 4) des moyens d'isolement séquentiel de chacun des bidons Vi du ou des séparateurs primaires qui lui sont associés, et des moyens pneumatiques pour le transfert, par les dites canalisations de transfert, de la plus grande partie au moins des particules contenues dans les bidons Vi ainsi isolés, ces moyens pneumatiques comprenant des moyens d'alimentation d'un gaz de transport non cokant et de point de rosée atmosphérique inférieur à 110 °C, à un débit q_i , pour l'évacuation et le transfert
- 30 de particules contenues dans un bidon Vi, inférieur à 30 %, en poids du débit de gaz traversant les séparateurs primaires associés à Vi.

Cette installation permet donc de transférer les poudres récupérées au moyen de débits relativement faibles de gaz de transport non encrassants, à température modérée. Les séparateurs primaires, ont individuellement une capacité unitaire

35 relativement faible par rapport au débit global de gaz craqués de l'installation

complète, et sont donc efficaces et faciles à implanter. Ils réalisent une épuration efficace des gaz craqués non seulement pendant les phases d'injection de particules solides, selon le procédé antérieurement décrit, mais également de manière permanente, et sont donc également efficaces vis à vis des émissions de particules solides après des phases d'injection d'agents de décokage. Ceci est utile aussi bien pour les particules résiduelles circulant après des phases d'injection de particules érosives qui sont restées dans les zones mortes, que lorsque l'on injecte les agents chimiques de gazéification du coke. Cette installation, qui ne comprend, pour ce qui concerne la partie récupération et collecte centralisée des particules, aucune vanne additionnelle de grand diamètre, typiquement supérieur à 150 mm, est donc à la fois plus efficace (récupération), plus fiable (risques d'encrassement) et plus économique du fait de l'utilisation de lignes de transfert de faible diamètre, de température modérée, et de l'absence de vannes spéciales de grand diamètre compatibles avec des particules solides. Par isolement séquentiel, on entend une alternance de phases où un bidon de réception Vi est en communication avec l'amont, et de phases où il est isolé de l'amont pour permettre une évacuation vers l'aval, vers les moyens communs de séparation et de collecte. Ceci sera de préférence, mais non impérativement, fait de manière coordonnée pour les différents bidons Vi, chacun de ces bidons pouvant être isolé successivement, de manière à échelonner les transferts. Il est en effet également possible de vidanger plusieurs bidons Vi simultanément.

Les moyens communs de collecte sont typiquement constitués par un bidon permettant de stocker de manière transitoire ou prolongée les particules, pouvant éventuellement comprendre des moyens de pesée. Un échangeur de trempe est dit associé à un séparateur primaire si ce séparateur primaire épure les effluents de cet échangeur de trempe. De même, un séparateur primaire est dit associé à un bidon de réception Vi si Vi récupère, par écoulement gravitaire, une partie au moins des particules séparées dans ce séparateur primaire. Ainsi, un séparateur primaire pourra être associé à un ou plusieurs échangeurs de trempe dont il épure les effluents ; un bidon de réception Vi pourra recueillir des particules provenant d'un ou de plusieurs séparateurs primaires. Selon une disposition caractéristique préférée de l'invention, l'installation peut comprendre en effet au moins deux séparateurs primaires associés à un même bidon de réception, chacun de ces séparateurs primaires étant relié à ce bidon par une conduite, et comprenant des moyens de commande de moyens d'obturation séquentielle d'au moins l'une des

conduites lorsque l'autre de ces conduites est ouverte, la disposition relative de ces séparateurs primaires et du bidon de réception étant telle que les conduites ont une inclinaison au moins égale à 60 degrés par rapport à l'horizontale.

- 5 Cette disposition permet d'utiliser un unique bidon Vi pour la réception et le transfert de particules provenant de plusieurs séparateurs primaires, et est donc intéressante économiquement, et du point de vue maintenance. L'isolement séquentiel d'au moins l'une des conduites permet d'éviter la circulation de gaz craqués via le bidon Vi d'un séparateur primaire vers l'autre, néfaste pour
- 10 l'efficacité de séparation.

De façon préférée, l'évacuation des particules contenues dans un bidon Vi est réalisée grâce à des moyens de vidange, reliés à Vi, qui sont exclusivement pneumatiques, et utilisent au moins une source de gaz du groupe de l'azote et du fuel

15 gaz (méthane ou mélange de méthane et d'hydrogène). Ces moyens de vidange pneumatique, par "sas d'expédition pneumatique", ou "bidon pressurisé", et qui comprennent typiquement une pressurisation du bidon Vi par rapport aux conditions en aval de la conduite de transfert pneumatique et une injection de gaz de transport en sortie de Vi, sont en effet très intenses, et permettent d'évacuer des

20 poudres présentant des difficultés d'écoulement ; ils sont plus efficaces que les moyens d'évacuation du procédé antérieurement décrit.

Le débit de gaz de transport permettant de transférer les particules n'est que de 30 % volume au plus du débit de gaz traversant les séparateurs primaires

25 associés à Vi pendant la même période, soit typiquement le débit normal de gaz craqués traités par le ou les séparateurs primaires dont les particules tombent dans Vi. La canalisation de transfert est donc de diamètre beaucoup plus faible que celui des canalisations de gaz craqués (inférieur ou égal à 100 mm contre typiquement 250 à 400 mm).

30

De façon préférée, ce gaz de transport est du fuel gaz ou de l'azote, gaz qui sont incondensables à température ambiante, et qui vont permettre un séchage des particules au cours de leur transfert. Les bidons Vi, selon une caractéristique préférée de l'invention, sont chauffés par des moyens thermiques dont le niveau de

35 température est compris entre 110 et 340 °C, et de préférence entre 150 et 250 °C. Ce niveau de température qui correspond à celui de la température de

condensation de la vapeur de traçage, ou de la température maintenue par des moyens électriques est en effet adéquat pour le maintien de goudrons de pyrolyse à l'état solide.

- 5 De façon caractéristique l'installation comprend des moyens de balayage du gaz contenu dans les bidons Vi, au moyen d'une source de gaz non cokant et de point de rosée atmosphérique inférieur à 110 °C. Ce balayage, qui par équivalent technique peut être constitué par un gaz de barrage, a pour fonction de purger Vi de traces éventuelles de gaz craqués, avant l'évacuation et le transfert des particules. Selon
- 10 une variante caractéristique préférée, l'installation comprend des moyens d'introduction d'un gaz non cokant et de point de rosée atmosphérique inférieur à 110 °C, au sein des particules contenues dans les bidons Vi, pour la percolation de ces particules avant leur évacuation des bidons Vi.
- 15 Ceci permet de réaliser un premier séchage des particules favorisant leur évacuation, avant celui réalisé au cours du transfert lui-même.

Selon une première variante caractéristique, les agents de décokage comprennent des particules solides érosives, et des moyens d'injection de ces particules en amont

20 des échangeurs de trempe, et notamment dans les zones de transfert entre les zones de craquage et les échangeurs de trempe.

De façon préférée, la totalité des particules solides injectées le sont dans les zones de transfert de gaz craqués entre les zones de craquage et les échangeurs de trempe,

25 en particulier dans les cônes d'entrée de ces échangeurs (considérés comme faisant partie des zones de transfert).

Avantageusement, les moyens communs de séparation qui réalisent une séparation secondaire particules solides/gaz de transport sensiblement incondensable,

30 comprennent une sortie de gaz de transport épuré reliée par une ligne de raccordement à une ligne de circulation de gaz craqués, pour l'évacuation de ce gaz de transport épuré.

Ce rebouclage de l'ensemble des sorties de gaz de transport épuré vers une ligne de

35 circulation de gaz craqués permet de rester sous pression, et dans un réseau "hydrocarbures", pour l'ensemble des différents transferts de particules vers les

moyens communs de séparation et de collecte, ce qui est intéressant vis à vis des problèmes de sécurité par comparaison avec une mise à l'atmosphère des gaz de transport épurés.

- 5 De façon préférée, le gaz de transport est alors du fuel gaz, ce qui évite la consommation d'azote et son mélange en quantité notable avec les gaz craqués.

1 0 Selon une variante caractéristique, l'installation comprend des moyens de recyclage d'une partie au moins des particules récupérées dans les moyens communs de séparation et de collecte.

1 5 Selon une disposition également caractéristique, l'installation comprend alors un crible vibrant fonctionnant sous atmosphère d'azote à pression sensiblement atmosphérique et à température inférieure à 200 °C, relié en amont aux moyens communs, de séparation et de collecte et relié en aval aux moyens de recyclage de particules.

2 0 Selon une autre variante caractéristique, l'installation comporte des moyens d'injection d'agents de décokage, comprenant des composés chimiques catalyseurs de gazéification du coke à la vapeur d'eau, en amont des zones de craquage. En particulier une telle installation peut avantageusement comprendre des moyens d'injection d'une solution comprenant au moins un sel minéral d'un élément compris dans le groupe du sodium, du potassium, du lithium, du baryum et du strontium, ce sel étant actif pour promouvoir la gazéification du coke à la vapeur
2 5 d'eau, cette gazéification fragilisant le coke et provoquant des émissions de morceaux de coke, qui peuvent être récupérés et transférés selon les moyens de l'invention.

3 0 Lorsque l'on injecte des particules solides érosives, ceci est réalisé très généralement lors de phases d'injection de courte durée, ne représentant qu'une faible partie du temps.

3 5 En dehors de ces courtes périodes d'injection, il peut circuler d'autres types de particules comme des fragments grossiers de coke (fragments pouvant se détacher des parois, naturellement, à l'occasion par exemple de chocs thermiques, ou favorisés par des injections de composés chimiques catalyseurs de gazéification).

Pour éviter le mélange des deux populations de particules, l'invention pourra comprendre des moyens d'injection séquentielle de particules érosives connectés auxdites zones de transfert, des moyens d'isolement séquentiel de chaque bidon Vi en dehors des phases d'injection de particules en amont de Vi, et des moyens d'évacuation des particules récupérées dans le ou les séparateurs associés à Vi en dehors de ces phases d'injection, sans transiter par Vi.

En particulier l'installation pourra comprendre de façon caractéristique des bidons Wi de réception des particules récupérées en dehors des phases d'injection de particules, et des aiguillages directionnels commandés à une entrée et deux sorties, chaque aiguillage étant relié en amont à un séparateur primaire, et en aval à un bidon de réception Vi, et à un bidon de réception Wi.

L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques, détails et avantages apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit faite à titre d'exemple en référence aux dessins annexés dans lesquels : la figure 1 représente schématiquement une installation de vapocraquage selon l'invention, comportant plusieurs dispositifs relatifs à différentes variantes caractéristiques selon l'invention.

La figure 2 représente schématiquement une partie d'une installation comportant un dispositif caractéristique de l'une des variantes de l'invention.

La figure 3 représente une partie d'une installation comportant un autre dispositif caractéristique, avantageux pour la réalisation de l'invention.

On se réfère d'abord à la figure 1, où l'on a représenté, en partie, deux fours de vapocraquage (1) comprenant chacun une alimentation (22) d'une charge d'hydrocarbures et une alimentation (23) de vapeur d'eau de dilution. La charge globale est préchauffée, vaporisée et surchauffée à une température typique de 500 à 650 °C dans les zones de convection de ces deux fours, puis craquée dans deux zones de craquage (2) constitués par des serpentins de tubes de pyrolyse. A la sortie de ces zones de craquage (sortie de l'enceinte du four), les gaz craqués transitent par l'intermédiaire de zones de transfert (3) vers deux échangeurs de trempes (4), ou "TLE" (Transfer Line Exchanger) permettant de baisser

- brutalement leur température à environ 360 à 630 °C, et très généralement à environ 360 à 500 °C, cette température étant mesurée par des indicateurs de température (24). Ces deux courants de gaz craqués refroidis traversent alors deux séparateurs primaires gaz/particules solides (5), par exemple deux cyclones. Chacun de ces séparateurs primaires comprend une sortie de gaz épurés qui rejoint une ligne (12) de circulation de gaz craqués refroidis, pour leur évacuation et leur traitement aval (fractionnement primaire, compression, désulfuration, séchage, fractionnement final).
- 5
- 10 Les deux séparateurs primaires (5) comprennent également chacun une sortie de particules solides reliée par une conduite (16) à un bidon de réception (6) maintenu en température par des moyens thermiques (37), pour la récupération de ces particules solides par écoulement gravitaire.
- 15 Les deux bidons de réception (6) comprennent chacun des moyens d'isolement séquentiel : en amont une vanne commandée (7) disposée sur la ligne (16), et en aval une vanne commandée (8). Ces deux bidons de réception (6) sont reliés en aval, chacun par une canalisation de transfert (9), à des moyens communs de séparation et de collecte de particules solides, comprenant un cyclone de séparation (10) et un bidon de collecte (13). Les gaz effluents du cyclone (10) sont introduits dans la ligne (12) par une ligne (11).
- 20
- Ce bidon de collecte (13) est relié en aval par une ligne (32) à un crible vibrant (14) relié à l'atmosphère par une ligne (ATM) fonctionnant sensiblement à pression atmosphérique, sous atmosphère d'azote, et à température modérée compatible avec des manchettes de liaison souples utilisées pour des cribles vibrants classiques. Le bidon (1), qui comporte des vannes d'isolement amont et aval, ainsi que des moyens non représentés de dépressurisation, remplit la fonction de sas de décompression des particules.
- 25
- 30 La sortie des fines particules du crible vibrant (14) (particules débarrassées par exemple des gros fragments de dimension supérieure à 3 mm) est reliée à un bidon de réception (15), équipé de vannes commandées amont et aval, ainsi que de moyens d'alimentation, non représentés, de gaz du groupe de l'azote et du fuel gaz. Dans la pratique, le crible vibrant (14) sera disposé au dessus du bidon (15), pour
- 35

permettre l'écoulement gravitaire des poudres (ce n'est pas le cas sur la figure 1 pour de simples raisons de dessin).

Le bidon (15) ainsi équipé peut alors fonctionner en sas d'expédition pneumatique, et constitue un moyen de recyclage de particules solides érosives dans l'installation. Il est relié en amont à une source de gaz de transport (33) (fuel gaz, azote ou vapeur d'eau), et en aval à différents moyens d'injection (19) (34) comprenant des vannes commandées et des conduits d'injection de particules solides. Les particules peuvent être injectées en amont des zones de craquage (2) par les lignes (34) en pointillé, ou de préférence, par les lignes (19), dans les zones de transfert de gaz craqués (3), et notamment au niveau des cônes d'entrée des échangeurs de trempe, cônes qui par convention font partie des zones de transfert (3). Dans ce cas, on installera préférentiellement un impacteur diffuseur (35) à l'intérieur de chaque cône d'entrée. Cet impacteur diffuseur a un double but : protéger la plaque tubulaire dans l'échangeur de trempe contre l'érosion, et distribuer de façon plus régulière les particules injectées, dans les différents tubes de l'échangeur (4).

Cet impacteur diffuseur (35) est avantageusement constitué de deux niveaux de surfaces de rebond des particules, décalés l'un par rapport à l'autre, de telle sorte qu'il est à la fois perméable aux gaz selon une pluralité de passages et sensiblement opaque vu de l'amont.

Le sas d'expédition (15) comporte une ligne (36) d'évacuation de particules usées ; on pourrait également envoyer les particules usées vers un silo de stockage grâce à un aiguillage disposé sur la ligne (32) ; un bidon (18) comportant des moyens de vidange contrôlée (vis ou écluse) permet de stocker des particules "neuves", et de remplacer les particules usées.

L'installation comprend également des moyens pneumatiques permettant de réaliser les transferts de particules depuis les bidons Vi (6) jusqu'aux moyens communs de séparation et de collecte, par l'intermédiaire des canalisations de transfert (9) : une source (31) de gaz non cokant, de point de rosée à la pression atmosphérique inférieur à 110 °C : vapeur d'eau ou de préférence azote ou fuel gaz, permet :

- a) d'injecter un gaz de barrage en amont de la vanne (7), pour s'opposer à la venue de gaz craqués dans le bidon de réception (6),
- 5 b) d'injecter grâce à la vanne (25) un tel gaz non cokant et de point de rosée atmosphérique inférieur à 110 °C pour vidanger le gaz contenu dans le bidon de réception Vi (6), avant l'évacuation et le transfert des particules, et de pressuriser le bidon (6) au cours du transfert pneumatique des particules.
- 10 c) d'injecter grâce à la vanne (26) un tel gaz au sein même des particules solides, pour réaliser un séchage au moins partiel des traces de liquide éventuelles, par percolation au moyen d'un gaz sec,
- d) d'injecter grâce à la vanne (27) un débit contrôlé d'un tel gaz de transport au cours de transfert pneumatique des particules.
- 15 L'installation décrite à la figure 1 comprend enfin un automate programmable (17) pour commander le fonctionnement séquentiel de l'installation, en particulier des vannes du sas de décompression et des sas d'expédition pneumatique. Elle comprend également des moyens (20) d'injection en amont de la zone de craquage
- 20 (2) de composés chimiques catalyseurs de gazéification du coke à la vapeur d'eau, par exemple de solutions aqueuses d'un mélange équimolaire de carbonate de sodium et de carbonate de potassium, ou un mélange équimolaire d'acétate de sodium, d'acétate de potassium, d'acétate de lithium et d'acétate de baryum.
- 25 Ces composés ont en effet une efficacité surprenante anticokage au niveau des zones de craquage (2).
- On se réfère maintenant à la figure 2, où sont représentés schématiquement deux échangeurs de trempe (4), ou "TLE" dont les cônes d'entrée comportent chacun un
- 30 conduit (19) d'injection de particules solides érosives. Ces échangeurs sont reliés en aval à deux séparateurs primaires (5) reliés par des lignes (16) comprenant chacune une vanne d'isolement commandée (7), à un même bidon de réception (6), qui constitue l'un des bidons Vi de l'installation, et est donc associé aux deux séparateurs primaires (5) représentés. En aval du bidon de réception, une
- 35 canalisation de transfert (9), comportant une vanne commandée (8) permet de transférer séquentiellement les particules vers des moyens communs (10),

(13) de séparation et de collecte, eux-mêmes reliés par d'autres canalisations de transfert (9), à d'autres bidons Vi de réception, non représentés. Le bidon (6) fonctionne en sas d'expédition pneumatique, avec pressurisation du sas et évacuation des particules par un gaz de transport.

5

Sur la figure 2, la disposition des deux séparateurs primaires (5) n'est pas quelconque, mais ces séparateurs sont installés de manière suffisamment rapprochée pour que les lignes de liaison (16) avec le bidon de réception unique (6) soient très inclinées et forment avec l'horizontale un angle α au moins égal à 60 °C.

10

On se réfère maintenant à la figure 3, qui représente un échangeur de trempe (4) relié à un séparateur primaire (5), lui-même relié à un bidon Vi de réception (6). Cette figure 3 comporte également d'autres éléments techniques déjà décrits antérieurement et référencés de la même façon. Par ailleurs, on a représenté un autre bidon, Wi, (28) de réception de particules solides, relié également au séparateur primaire (5), et un aiguillage directionnel commandé (29) (volet, clapet ou dispositif technique équivalent), permettant d'orienter les particules récupérées dans le séparateur primaire (5), soit vers le bidon Vi (6), soit vers le bidon Wi (28).

15

20

L'installation décrite à la figure 1 fonctionne de la façon suivante :

A- Injection de particules solides érosives. On réalise des injections intermittentes de particules érosives dans l'installation, par les moyens (19) : vannes commandées et conduits d'injection. Lorsque l'on craque une charge bien connue et constante, on peut injecter des particules par les lignes (34) en amont des zones de craquage (2) ; lorsque l'on craque des charges variables dans des conditions flexibles on injecte principalement, ou exclusivement, les particules dans les zones de transfert (3) au niveau des cônes d'entrée des échangeurs de trempe ; on a en effet trouvé que des conditions variables au niveau des charges pouvaient conduire à des vitesses de cokage des tubes de pyrolyse difficilement prévisibles et peu appropriées à un contrôle des injections de particules dans les zones de craquage. Au contraire, l'encrassement des échangeurs de trempe, qui s'est révélé de manière inattendue être le seul facteur limitant dans le choix des charges, en particulier des charges lourdes telles que gazoles et distillats sous vide, peut être

30

35

connu de manière simple et fiable par simple mesure de la température de sortie de cet échangeur.

- 5 Par ailleurs, le coke des échangeurs de trempe est, de façon surprenante, beaucoup plus facile à éliminer par érosion que celui des zones de craquage. Il est donc possible de contrôler les quantités de particules devant être injectées sans réaliser d'essais préalables, en se basant sur la température de sortie des échangeurs de trempe.
- 10 De façon préférée, on injecte de façon discontinue des doses de fines particules érosives, chaque dose correspondant à un poids de particules compris typiquement entre 5 et 150 kg, notamment entre 20 et 100 kg. Deux types de contrôle des injections sont possibles : selon le premier type de contrôle, on injecte des
- 15 particules, en un point d'injection donné, à intervalle de temps fixe, par exemple toutes les 3 heures. Et l'on ajuste les quantités injectées (par exemple par des moyens de pesée, non représentés sur la figure 1), pour que l'augmentation de la température de sortie de l'échangeur de trempe concerné situé en aval du point d'injection reste modérée, par exemple inférieure à 100 °C par mois et de
- 20 préférence à 30 °C par mois ou bien sensiblement nulle.
- Selon l'autre type de contrôle, on injecte des doses de quantités constantes de particules, mais à intervalles de temps variable, pour limiter ou annuler l'augmentation de la température de sortie de l'échangeur de trempe.
- 25 Les particules, injectées typiquement par un conduit (19) comprenant typiquement à son extrémité de 1 à 8 injecteurs de particules dans le cône d'entrée d'un échangeur de trempe (4) sont entraînées par les gaz craqués, rebondissent sur l'impacteur diffuseur (35), et se répartissent de façon améliorée dans les différents tubes de l'échangeur (4), où elles circulent à des vitesses comprises
- 30 entre 20 et 180 m/s et de préférence entre 35 et 120 m/s, et décapent une partie du coke ou des goudrons lourds déposée sur les parois de ces tubes.
- Ces particules sont alors séparées dans le cyclone (5), et tombent par l'intermédiaire de la ligne (16) dans le bidon Vi de réception (6) maintenu
- 35 typiquement à 150 °C par des moyens thermiques (37). La vanne commandée (7) est donc ouverte pendant l'injection de ces particules, pour permettre leur

récupération dans le bidon (6) ; par contre la vanne commandée (8) est fermée pendant cette période. Après l'injection des particules, qui sont donc stockées temporairement dans le bidon (6) correspondant, on injecte par les lignes (25) et (26) du gaz "propre" et sec, par exemple du fuel gaz ou de l'azote provenant d'une alimentation (31). Ceci permet de réaliser un premier séchage des particules (qui peuvent contenir éventuellement des traces de liquide), ainsi qu'un balayage du gaz contenu dans le bidon Vi pour éliminer des traces éventuelles de gaz craqués. On peut alors fermer la vanne commandée (7) pour isoler le bidon (6) de l'amont, et transférer pneumatiquement les particules, en pressurant le ballon (6) par exemple par la vanne (25), en ouvrant la vanne de sortie (8) et en injectant un débit contrôlé de gaz de transport propre et sec par la vanne (27). Ce fonctionnement du ballon (6) en sas d'expédition pneumatique peut être, sans sortir du cadre de l'invention réalisé selon plusieurs variantes, connues de l'homme de l'art, par exemple en fluidisant les particules, en ouvrant la vanne 8 et injectant du gaz de transport avant la pressurisation du ballon, en utilisant une vanne de sortie (8) sur tuyauterie par exemple horizontale, inclinée, verticale montante.

Les particules sont alors évacuées, en phase dense ou en phase diluée, par la canalisation de transfert (9). Le débit q_i de gaz de transport pour réaliser ce transfert est selon l'invention beaucoup plus faible que celui des gaz craqués traversant le séparateur primaire (5). La ligne (9) est donc de petit diamètre, de même que les vannes (7) et (8), car on a réalisé, grâce au changement de gaz véhiculant les particules : gaz craqués -> gaz propre sec (N₂, fuel gaz), un découplage avec le débit de gaz craqués, nécessairement très élevé.

Typiquement la ligne (9) et les vannes (7) et (8) sont de diamètre inférieur ou égal à 100 mm contre 350 mm typiquement pour les lignes de transfert de particules du procédé antérieurement décrit. De plus, la ligne (9) est relativement froide, généralement non tracée et non calorifugée sur une partie au moins et peut être réalisée en acier carbone.

Le transfert des particules selon l'invention est donc particulièrement économique, et également fiable car il permet de sécher les particules, dans le bidon Vi de réception (6) puis en lit circulant, grâce au gaz de transport, dans la canalisation de transfert (9).

- 5 Cette canalisation de transfert, dont la longueur est de plusieurs mètres au minimum, par exemple entre 5 et 100 m permet de refroidir les particules (l'échangeur thermique avec les parois plus froides de la ligne (9) étant favorisé par la circulation en lit fluidisé). Ceci est un autre avantage de l'invention : en effet cela va permettre de pouvoir utiliser en aval un crible vibrant classique, très fiable et éprouvé, comportant des manchettes souples de liaison qui n'auraient pas été compatibles avec les températures initiales des particules au niveau du séparateur primaire (5).
- 10 Les particules transitant dans la canalisation (9) sont donc refroidies à une température préférée typique de 80 à 150 °C, température modérée compatible avec le crible vibrant, mais suffisante pour réaliser un séchage éventuel complémentaire des particules.
- 15 Ces particules rejoignent par la canalisation de transfert (9) les moyens communs de séparation et de collecte.
- 20 Ces moyens communs comprennent un cyclone (10) de séparation particules/gaz de transport, et un bidon (13) de collecte des particules. Le gaz de transport épuré est renvoyé par la ligne (11) vers la ligne (12) d'évacuation des gaz craqués refroidis.
- 25 De façon séquentielle, après récupération d'une dose de particules ou de plusieurs doses de particules, le bidon de collecte (13) est isolé de l'amont, dépressurisé par des moyens non représentés, et vidangé par l'intermédiaire de la ligne d'évacuation (32). Cette vidange, par exemple gravitaire, est facilitée par le fait que les particules sont sèches et non collantes. Les particules sont alors tamisées dans le
- 30 et tombent dans le bidon de réception (15) dont la vanne amont est ouverte et la vanne aval fermée.
- 35 Le tamisage fin des particules est nécessaire lorsqu'on recycle ces particules pour éviter le bouchage des injecteurs à l'extrémité de la ligne (19), qui sont typiquement de faibles dimensions (par exemple 15 mm). Un premier criblage très grossier (maille de 15 à 20 mm) peut être réalisé au moyen d'une simple

grille dans les bidons de réception (6) pour éviter les risques d'obstruction des canalisations de transfert (9).

5 Lorsque les particules tamisées sont dans le bidon (15), on peut alors les recycler, en isolant le bidon (15) de l'amont, et en injectant un gaz de pressurisation et un gaz de transport, selon le même type de fonctionnement que le bidon (6) : l'évacuation par sas d'expédition pneumatique selon plusieurs variantes de réalisation, de même que pour le sas (6). Le gaz de transport préféré est le fuel gaz, ou l'azote.

10

Des vannes commandées, comprises dans les moyens (19) d'injection de particules permettent de sélectionner le ou les points d'injection choisis, par exemple ceux dont l'échangeur de trempage a la température de sortie la plus élevée. Le bidon (15) comprend également des moyens (16) d'évacuation de particules usées, d'efficacité érosive diminuée après un certain nombre de circulations. La dose de particules usées est alors remplacée par des particules neuves stockées dans le bidon (18), et véhiculées par une alimentation de gaz de transport (33).

20 L'installation de la figure 1 permet également d'injecter des agents chimiques de décochage par les moyens (20) pouvant comporter un réservoir d'une solution active, et une pompe doseuse. Ces composés sont injectés en continu ou en discontinu, de façon finement pulvérisée dans les gaz craqués.

25 L'installation comprend également un module de contrôle (17 voir figure 2) tel qu'un automate programmable permettant d'opérer l'ensemble des actions séquentielles de façon automatique.

30 Le dispositif décrit à la figure 2 fonctionne comme celui de la figure 1. Les deux vannes (7) ne sont cependant jamais ouvertes simultanément pour éviter une circulation parasite entre les deux cyclones (5), par l'intermédiaire des lignes (16). On injecte donc les particules dans les deux échangeurs (4) lors de phase différentes, la vanne (7) correspondante étant seule ouverte au cours d'une injection. L'angle minimum α d'au moins 60° permet d'assurer l'écoulement gravitaire des particules récupérées.

35

Le dispositif décrit à la figure 3 fonctionne de la façon suivante :

Lors des phases d'injection de particules, l'aiguillage directionnel (29) est orienté comme indiqué sur la figure pour permettre la récupération des particules érosives dans le bidon Vi de réception (6). En dehors des phases d'injection, c'est à dire pendant la plus grande partie du temps, l'aiguillage est orienté de façon inverse, pour que les particules tombent dans le bidon Wi de réception (28). Ainsi, les particules de coke détaché des parois pouvant circuler spontanément dans l'installation, ou résultant de la fragilisation du coke par les composés chimiques injectés, ne se mélangent pas avec les particules érosives, récupérées dans le bidon (6). Ceci améliore le fonctionnement et la fiabilité de l'installation. On pourrait également empêcher la chute de particules indésirables dans le bidon (6) en fermant la vanne (7) puis en injectant un gaz pour chasser les particules situées au-dessus de cette vanne.

15 Exemples :

Exemple 1 (comparatif) :

On considère une installation de vapocraquage comprenant 10 fours et 20 échangeurs de trempe de capacité unitaire de 10 000 kg/h de gaz craqués, cette installation étant équipée de moyens d'injection de particules érosives de coke en amont des échangeurs.

Selon une première variante, les particules contenues dans les effluents des échangeurs de trempe sont véhiculées par ces effluents vers le réseau général de traitement des gaz craqués qui comporte un cyclone unique. Dans cette installation, il y a 20 lignes de sortie de gaz craqués qui véhiculent les particules vers le cyclone commun.

Il y a donc 20 lignes de grand diamètre (350 mm par exemple) avec circulation de particules, chacune de ces lignes étant de capacité unitaire de 10 000 kg/h de gaz craqués. Le cyclone commun a une capacité de 20 x 10 000 kg/h soit 200 000 kg/h. Il est donc de taille considérable, très difficile à implanter et peu efficace. Cette variante n'est pas conforme à l'invention.

Selon une deuxième variante, déjà décrite antérieurement, chaque sortie d'un échangeur de trempe comprend deux vannes commandées permettant d'orienter les

effluents soit vers le réseau aval de traitement des gaz craqués lorsque l'on n'injecte pas de particules, soit vers des moyens communs de séparation et de collecte.

- 5 Cette installation connue permet de véhiculer les particules vers un point unique, au moyen de 20 lignes de gaz craqués supplémentaires, de 350 mm de diamètre typique, et comprend 20 x 2 soit 40 vannes spéciales de grand diamètre capables d'orienter les gaz craqués vers le réseau adéquat.
- 10 Le cyclone est par contre de capacité raisonnable 10 000 kg/h et est facilement implantable et efficace.

Cette installation onéreuse n'est pas conforme à l'invention.

- 15 Exemple 2, conforme à l'invention :
- On considère également une installation de vapocraquage comportant 10 fours et 20 échangeurs de trempe de capacité unitaire 10 000 kg/h. Cette installation comprend 20 cyclones primaires (5), chacun équipé d'un bidon de réception (6). Ces cyclones primaires ont une capacité unitaire de 10 000 kg/h et sont donc
- 20 efficaces et faciles à installer. Chacun des 20 bidons de réception (6) est relié par une canalisation de transfert (9) vers un cyclone commun (10). Il y a donc 20 canalisation de transfert. Comme le débit unitaire choisi pour le gaz de transport est de 1000 kg/h de fuel gaz successivement pour chacune des canalisations (9), ce débit est beaucoup plus faible que le débit de 10 000 kg/h de gaz craqués
- 25 traversant un séparateur primaire, conformément à l'invention.

Les canalisations de transfert (9) sont donc de très petit diamètre (50 à 100 mm), et le cyclone (10) est également très petit (capacité 1000 kg/h).

- 30 Cette installation permet d'injecter des particules érosives, par exemple des doses de 50 kg de coke angulaire, ou de carbure de silicium angulaire, et de récupérer ces particules en un lieu commun. Elle permet, grâce à ces injections de pouvoir éviter l'encrassement des échangeurs de trempe et de craquer des charges non conventionnelles (kérosène, gazole, condensats) avec des durées de cycle
- 35 supérieures à 1 mois, ce qui n'est pas réalisable sans injection de particules.

De préférence, en particulier pour des particules minérales, on recycle la plus grande partie des particules récupérées.

Exemple 3 :

- 5 On considère l'installation de l'exemple 2, qui comprend également 20 séparateurs primaires (cyclone (5)), mais seulement 10 bidons Vi de réception (6), disposés conformément à la figure 2, et 10 canalisations de transfert (9) de capacité unitaire 1000 kg/h de fuel gaz.
- 10 Cette installation, conforme à l'invention, est plus économique que celle de l'exemple 2.

Exemple 4 :

- 15 On considère toujours la même installation de vapocraquage, dans laquelle on installe non pas 20 mais 10 séparateurs primaires (5), chaque séparateur regroupant les effluents de deux échangeurs de trempe (1 four). On utilise 10 bidons de réception Vi et 10 canalisations de transfert (9) de capacité unitaire 1000 kg/h de fuel gaz. Cette installation a une efficacité de récupération des particules légèrement plus faible que celle des exemples 2 et 3, mais est
- 20 économiquement peu onéreuse.

Exemple 5 :

- 25 On considère l'installation de l'exemple 4, complétée par des moyens (20) d'injection de 15 à 100 ppm de composés chimiques (en poids de sodium plus potassium) par rapport aux gaz craqués, en solution aqueuse à 96 % d'eau, de composition équimolaire de carbonate de sodium et de carbonate de potassium. Ces composés favorisent la gazéification du coke des zones de craquage, et provoquent également une fragilisation de ce coke et des émissions de fragments détachés des parois.
- 30 Pour ne pas mélanger ces fragments de coke avec les particules érosives injectées (par exemple de carbure de silicium), on installe 10 aiguillages (29) et 10 bidons Wi de réception (28) conformément à la figure 3.
- 35 De façon générale, l'invention propose donc un procédé et une installation, avec plusieurs variantes, permettant de mettre en oeuvre des agents de décockage

efficaces pour autoriser le craquage de charges impossible à craquer dans des conditions classiques sans encrassement excessif, et de récupérer les particules solides générées par cette mise en oeuvre, de façon plus économique et plus fiable que dans les procédés et installations antérieurement décrits.

REVENDICATIONS

1. Procédé de vapocraquage d'hydrocarbures dans une installation comprenant au moins un four de vapocraquage, cette installation comprenant une pluralité de zones de craquage (2), et une pluralité d'échangeurs de trempe (4), (TLE), des gaz craqués issus des zones de craquage, le procédé comprenant l'injection en une pluralité de points, d'agents de décokage générant la circulation de particules solides dans lesdits échangeurs de trempe, et comprenant la récupération en aval de ces échangeurs de trempe d'une partie au moins de ces particules solides dans des moyens communs de séparation et de collecte rassemblés en un point unique, le procédé étant caractérisé en ce que :

• on sépare une partie au moins des dites particules, des effluents desdits échangeurs de trempe, dans une pluralité de séparateurs gaz/solides primaires (5),

• on récupère, par écoulement gravitaire, au moins une partie des particules ainsi séparées provenant desdits séparateurs primaires, dans une pluralité de bidons de réception V_1, \dots, V_n , chaque bidon V_i étant associé à au moins un séparateur primaire,

• on isole séquentiellement chacun des bidons de réception V_i du ou des séparateurs primaires associés puis l'on transfère pneumatiquement la plus grande partie au moins des particules contenues dans les bidons V_i , vers lesdits moyens communs de séparation et de collecte, au moyen d'un gaz de transport non cokant et de point de rosée atmosphérique inférieur à 110 °C, le débit q_i de gaz de transport pour l'évacuation de particules contenues dans un bidon V_i étant inférieur ou égal à 30 % poids du débit de gaz craqués traversant les séparateurs primaires associés à V_i .

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules transférées à partir d'un bidon V_i sont extraites de ce bidon par des moyens exclusivement pneumatiques.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel les bidons de réception Vi sont chauffés par des moyens thermiques dont le niveau de température est compris entre 110 °C et 340 °C, et de préférence entre 150 et 250 °C, et est supérieur au point de rosée du gaz de transport à la pression maximale opératoire des bidons Vi.
- 5
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel on effectue un balayage du gaz contenu dans un bidon Vi, par un gaz non cokant de point de rosée atmosphérique inférieur à 110 °C, avant d'isoler ce bidon Vi puis de transférer les particules contenues dans Vi.
- 10
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel on réalise une percolation des particules contenues dans un bidon Vi, au moyen d'un gaz non cokant de point de rosée atmosphérique inférieur à 110 °C, avant d'isoler ce bidon Vi puis de transférer les particules contenues dans Vi.
- 15
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le gaz de transport est un gaz incondensable à température et pression normales, choisi dans le groupe de l'azote, du méthane, de l'hydrogène, des hydrocarbures légers comprenant de deux à quatre atomes de carbone, et des mélanges de ces composés.
- 20
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on injecte une partie au moins des agents de décokage pendant le fonctionnement normal de l'installation.
- 25
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel les agents de décokage comprennent des particules solides érosives, injectées en amont des échangeurs de trempes, en particulier dans des zones dites de transfert (3) comprises entre les sorties des zones de craquage (2) et les échangeurs de trempes (4).
- 30
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel on recycle au moins une partie des particules récupérées dans les moyens communs de collecte, en amont d'au moins un des échangeurs de trempes, après avoir réalisé une opération de criblage effectuée au moins sur ladite partie des particules récupérées dans les moyens communs, l'opération de criblage étant réalisée à pression atmosphérique, et sous une atmosphère essentiellement d'azote.
- 35

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel les composés anticokage comprennent des sels minéraux catalyseurs de gazéification du coke par la vapeur d'eau, injectés en amont des zones de craquage (2).
- 5 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les dits sels minéraux comprennent au moins un sel d'un élément compris dans le groupe du sodium, du potassium, du lithium, du baryum et du strontium, le sel étant actif pour promouvoir la gazéification du coke.
- 10 12. Installation de vapocraquage, comprenant au moins un four de vapocraquage (1), une pluralité de zones de craquage (2), une pluralité d'échangeurs de trempe (4) des gaz craqués issus de ces zones de craquage, cette installation comprenant également des moyens d'injection en une pluralité de points, d'agents de décokage
- 15 comprenant en aval de ces échangeurs, des moyens de récupération d'une partie au moins de ces particules solides, ces moyens de récupération comprenant des moyens communs de séparation et de collecte rassemblés en un point unique, ladite installation étant caractérisée en ce qu'elle comprend également :
- 20 1) une pluralité de séparateurs gaz/solides primaires (5), pour l'épuration des effluents des échangeurs de trempe, chaque séparateur primaire étant relié en amont à au moins un échangeur de trempe qui lui est associé, et comprenant une sortie de gaz épurés et une sortie de particules solides,
- 25 2) une pluralité de bidons Vi pour la récupération par écoulement gravitaire d'une partie au moins des particules séparées dans les séparateurs primaires, chaque bidon Vi étant connecté à au moins une sortie de particules solides d'au moins un séparateur primaire associé à Vi,
- 30 3) une pluralité de canalisations de transfert de particules solides, chacune des canalisations étant reliée en amont à l'un des bidons Vi et en aval aux dits moyens communs de séparation et de collecte,
- 35 4) des moyens d'isolement séquentiel de chacun des bidons Vi du ou des séparateurs primaires qui lui sont associés, et des moyens pneumatiques pour le transfert, par les dites canalisations de transfert, de la plus grand partie au moins des particules

contenues dans les bidons Vi ainsi isolés, ces moyens pneumatiques comprenant des moyens d'alimentation d'un gaz de transport non cokant et de point de rosée atmosphérique inférieur à 110 °C.

- 5 13. Installation selon la revendication 12, caractérisée en ce que chacun des bidons Vi est relié à des moyens d'évacuation des particules, lesdits moyens étant exclusivement pneumatiques et utilisant au moins une source de gaz de transport du groupe de l'azote et du fuel gaz.
- 10 14. Installation selon l'une des revendications 12 et 13, comprenant des moyens thermiques pour le chauffage des bidons Vi.
- 15 15. Installation selon l'une des revendications 12 à 14, comprenant des moyens de balayage du gaz contenu dans les bidons Vi, au moyen d'une source de gaz non cokant et de point de rosée atmosphérique inférieur à 110 °C.
- 20 16. Installation selon la revendication 14, comprenant des moyens d'introduction d'un gaz non cokant et de point de rosée atmosphérique inférieur à 110 °C, au sein des particules contenues dans les bidons Vi, pour la percolation de ces particules avant leur évacuation des bidons Vi.
- 25 17. Installation selon l'une des revendications 12 à 16, dans laquelle les agents de décokage comprennent des particules solides érosives, l'installation comprenant des moyens d'injection desdites particules en amont des échangeurs de trempe, et notamment dans les zones de transfert entre les zones de craquage et les échangeurs de trempe.
- 30 18. Installation selon la revendication 17, dans laquelle la totalité des particules solides injectées le sont dans les zones de transfert (3) de gaz craqués entre les zones de craquage (2) et les échangeurs de trempe (4), en particulier dans les cônes d'entrée des échangeurs de trempe.
- 35 19. Installation selon l'une des revendications 12 à 17, dans laquelle les moyens commun de séparation (10), (13) comprennent une sortie de gaz de transport épuré reliée par une ligne (11) à une ligne (12) de circulation de gaz craqués, pour l'évacuation du gaz de transport épuré.

20. Installation selon l'une des revendications 12 à 19, comprenant des moyens de recyclage d'une partie au moins des particules récupérées dans les moyens communs de séparation et de collecte connectés aux zones de transfert (3).
- 5
21. Installation selon la revendication 20, comprenant un crible vibrant (14) fonctionnant sous atmosphère d'azote à pression sensiblement atmosphérique et température inférieure à 200 °C, relié en amont aux moyens communs (10), (13) de séparation et de collecte et relié en aval aux moyens (15), (19) de recyclage de particules.
- 10
22. Installation selon l'une des revendications 12 à 21, comprenant au moins deux séparateurs primaires (5) associés à un même bidon de réception (6), chacun des séparateurs primaires associés audit bidon de réception (6) étant relié audit bidon par une conduite (16), et comprenant des moyens de commande (17) de moyens (7) d'obturation séquentielle d'au moins l'une des conduites (16) lorsque l'autre de ces conduites est ouverte, la disposition relative de ces séparateurs primaires (5) et du bidon de réception (6) étant telle que les conduites (16) ont une inclinaison au moins égale à 60 degrés par rapport à l'horizontale.
- 15
- 20
23. Installation selon l'une des revendications 12 à 22, comportant des moyens d'injection d'agents de décokage comprenant des composés chimiques catalyseurs de gazéification du coke à la vapeur d'eau, en amont des zones de craquage (2).
- 25
24. Installation selon l'une des revendications 12 à 23, comprenant des moyens d'injection séquentielle de particules érosives connectés auxdites zones de transfert (3), des moyens d'isolement séquentiel de chaque bidon Vi en dehors des phases d'injection de particules en amont de Vi, et des moyens d'évacuation des particules récupérées dans le ou les séparateurs (5) associés à Vi, en dehors de ces phases
- 30
- d'injection, sans transiter par Vi.
25. Installation selon la revendication 24, comprenant des bidons Wi de réception des particules récupérées en dehors des phases d'injection de particules, et des aiguillages directionnels commandés à une entrée et deux sorties, chaque aiguillage
- 35
- étant relié en amont à un séparateur primaire, et en aval à un bidon de réception Vi, et à un bidon de réception WI.

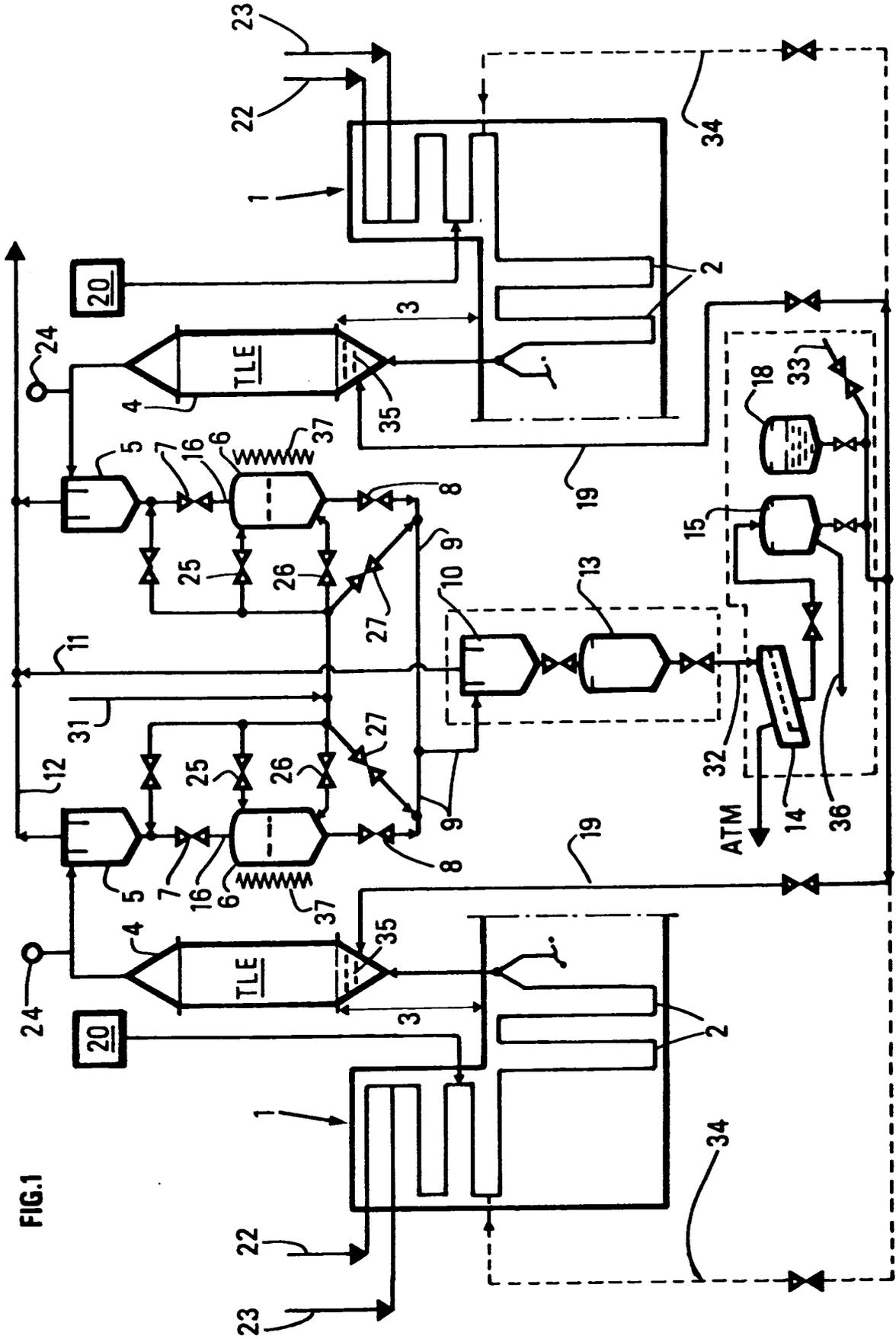
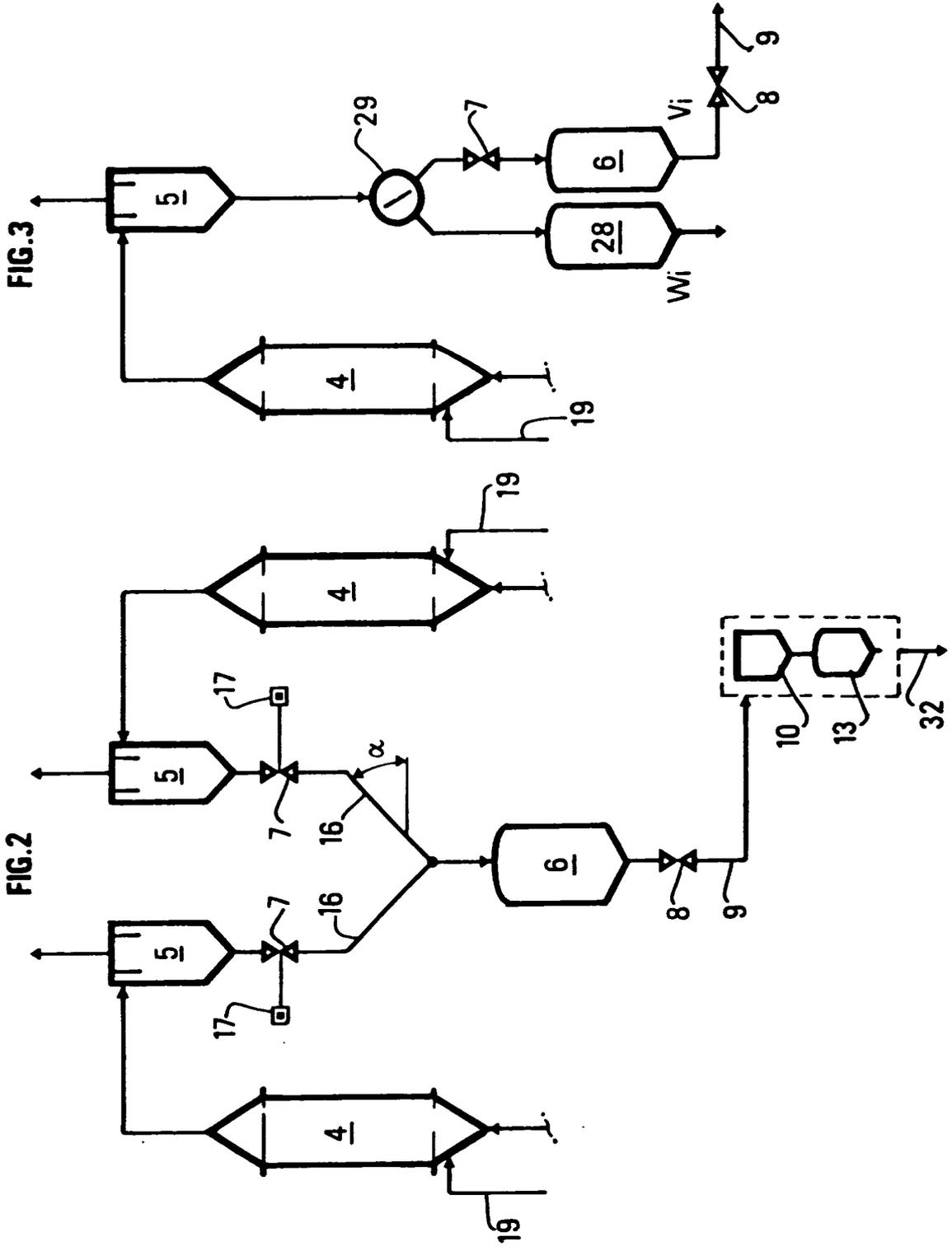


FIG. 1



| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| X | FR-A-2 706 479 (IFP-PROCEDES PETROLIERS ET PETROCHIMIQUES-LENGLET) * page 10, ligne 6 - ligne 19; revendications 1-14; figures 1-5 * --- | 1-25 |
| D,A | WO-A-90 12851 (PROCEDES PETROLIERS ET PETROCHIMIQUES - LENGLET) ----- | |
| | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6) |
| | | C10G |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur |
| 11 Septembre 1995 | | Michiels, P |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</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 & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | |

1

EPO FORM 1500 03.82 (P04C12)