

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 600 665

②1 N° d'enregistrement national :

86 09217

⑤1 Int Cl⁴ : C 10 G 9/20; C 07 C 11/02, 11/12.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 25 juin 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 53 du 31 décembre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *NAPHTACHIMIE Société Anonyme.* —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : André Martens, Serge Bellet et Jean
Pierre Toulet.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jean Cauquil.

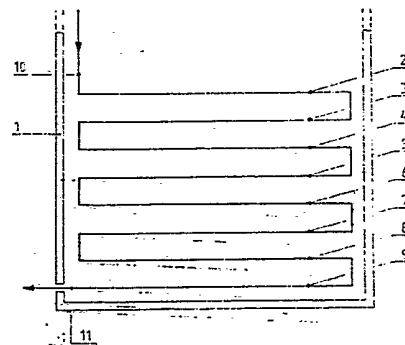
⑤4 Procédé et four de vapocraquage d'hydrocarbures liquides destinés à la fabrication d'oléfines et de dioléfines.

⑤7 Procédé de fabrication d'oléfines et de dioléfines par
craquage à la vapeur d'eau d'hydrocarbures liquides, caracté-
risé en ce que :

a. La température de craquage du mélange d'hydrocarbures
liquides et de vapeur d'eau augmente depuis la température
d'entrée de la zone de radiation comprise entre 400 et 650 °C
jusqu'à la température de sortie de cette zone comprise entre
720 et 860 °C;

b. Le temps de séjour moyen du mélange d'hydrocarbures
liquides et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage
entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation est compris
entre 850 et 1 800 millisecondes; et

c. Le volume réactionnel de la première moitié de la lon-
gueur du tube de craquage, située vers l'entrée de la zone
de radiation, est de 1,3 à 4 fois supérieur à celui de la deuxième
moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette
zone.



FR 2 600 665 - A1

D

La présente invention se rapporte à un procédé de craquage à la vapeur d'eau d'hydrocarbures liquides, réalisé dans le but d'accroître à la fois le rendement du craquage en oléfines et en dioléfines ainsi que la production relative de propylène, d'isobutène 5 et de butadiène, par rapport à celle d'éthylène. La présente invention a également pour objet un dispositif constitué par un four de craquage destiné à la mise en oeuvre de ce procédé.

Il est connu de réaliser le craquage à la vapeur d'eau des hydrocarbures liquides comportant de 5 à 15 atomes de carbone, tels 10 que le naphta, les essences légères et le gas-oil, dans des fours dont la température de sortie est généralement comprises entre 750°C et 850°C. Dans ce procédé, connu sous le nom de craquage ou de pyrolyse à la vapeur d'eau, ou encore sous le nom de vapocraquage, on fait passer à travers la partie radiante d'un four un mélange d'hy- 15 drocarbures liquides et de vapeur d'eau circulant dans un tube de craquage disposé sous la forme d'un serpentin à l'intérieur de ce four, la pression de ce mélange à la sortie du four étant généralement comprise entre 120 kPa et 240 kPa. Les hydrocarbures liquides sont ainsi transformés préférentiellement en oléfines comportant 20 généralement de 2 à 6 atomes de carbone, telles que l'éthylène, le propylène et l'isobutène, et en dioléfines telles que le butadiène. Il est connu, en particulier, que l'éthylène se forme à plus haute température que les oléfines supérieures comportant au moins 3 atomes de carbone. On sait, par ailleurs, que ces oléfines supérieures 25 subissent à des températures élevées en présence d'hydrogène, des réactions secondaires d'hydrocraquage et de condensation, favorisant la formation d'hydrocarbures légers et d'essence. Généralement, dans un tel procédé de vapocraquage, le rendement en oléfines et en dioléfines est déterminé par le rapport pondéral de la quantité 30 d'oléfines produites comportant de 2 à 4 atomes de carbone et de la quantité de butadiène produite à la quantité d'hydrocarbures liquides mise en oeuvre.

Les procédés de vapocraquage, connus jusqu'à présent, sont réalisés dans le but, évidemment, d'obtenir un rendement le plus 35 élevé possible en oléfines et en dioléfines, mais dans des conditions

qui favorisent la production d'éthylène par rapport à celles des autres oléfines et des dioléfinés. Pour obtenir ce résultat, les fours de vapocraquage modernes sont conçus pour fonctionner selon des conditions dites de haute sévérité. Ces conditions sont telles que le mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau, circulant dans le tube de craquage disposé sous la forme d'un serpentín à l'intérieur de la partie radiante d'un four, est soumis à une température élevée et à une pression faible, pendant un temps relativement court. En outre, le four de vapocraquage comprend un dispositif de chauffe qui répartit la charge thermique de façon homogène le long du tube, de telle sorte que le mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau est soumis à une température qui, dès l'entrée dans le four, croît rapidement pour atteindre en un temps relativement court une température élevée proche de la température de sortie du four.

Il est également connu que le développement d'installations industrielles de vapocraquage d'hydrocarbures gazeux, tels que le gaz naturel constitué principalement d'éthane, a conduit à des excédents d'éthylène sur le marché. Il est, ainsi, apparu depuis quelques années un besoin urgent de modifier les procédés de vapocraquage des hydrocarbures liquides dans le but d'accroître sensiblement la production des oléfines supérieures et des dioléfinés par rapport à la production d'éthylène. Cependant, compte tenu de la taille importante des installations industrielles de vapocraquage et du coût élevé des investissements, il n'est pas concevable que la modification envisagée du procédé entraîne des transformations trop importantes et onéreuses des unités déjà existantes de vapocraquage. Par ailleurs, il n'est pas non plus concevable économiquement que le procédé de vapocraquage des hydrocarbures liquides soit modifié en acceptant une baisse, aussi minime soit elle, du rendement en oléfines et en dioléfinés. Ainsi, depuis plusieurs années, de nombreuses études ont été menées dans ce domaine et des efforts incessants de recherche ont été réalisés aussi bien au stade laboratoire qu'au stade industriel.

Il a été maintenant trouvé un procédé et un four de craquage à la vapeur d'eau d'hydrocarbures liquides permettant non seulement d'accroître très sensiblement la production en propylène, en

isobutène et en butadiène par rapport à la production d'éthylène, mais également d'accroître significativement le rendement du craquage en oléfines et en dioléfines. Le procédé et le four de craquage de l'invention peuvent être, en outre, facilement adaptés aux installations déjà existantes de vapocraquage d'hydrocarbures liquides.

La présente invention concerne tout d'abord un procédé de fabrication d'oléfines et de dioléfines par craquage à la vapeur d'eau d'hydrocarbures liquides, consistant à faire passer, à travers une zone de radiation d'un four, un mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau, circulant dans un tube de craquage placé à l'intérieur de cette zone, sous une pression de sortie de four comprise entre 120 kPa et 240 kPa, procédé caractérisé en ce que

(a) la température de craquage du mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau augmente depuis la température d'entrée de la zone de radiation, comprise entre 400 et 650°C, jusqu'à la température de sortie de cette zone, comprise entre 720 et 860°C, cette augmentation de température étant associée à une répartition non homogène de la puissance thermique du four appliquée le long du tube, répartition telle que la puissance thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de la zone de radiation, est de 1,5 à 5 fois supérieure à celle appliquée à la première moitié de la longueur du tube, située vers l'entrée de cette zone,

(b) le temps de séjour moyen du mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation est compris entre 850 et 1800 millisecondes, et

(c) le volume réactionnel de la première moitié de la longueur du tube de craquage, située vers l'entrée de la zone de radiation, est de 1,3 à 4 fois supérieur à celui de la deuxième

moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette zone.

La figure 1 est une illustration schématique d'un four horizontal de vapocraquage, comprenant une enceinte thermique de radiation, également appelée zone de radiation, à travers laquelle passe un tube de craquage disposé sous la forme d'un serpent.

Les figures 2 et 3 sont des graphiques tridimensionnels représentant la répartition du flux thermique à l'intérieur de l'enceinte thermique de radiation d'un four horizontal de vapocraquage, répartition obtenue respectivement selon une puissance de chauffe de type non-homogène, telle que décrite selon la présente invention, et une puissance de chauffe de type homogène.

La figure 4 est un graphique représentant l'augmentation de la température de craquage du mélange d'hydrocarbure liquides et de vapeur d'eau circulant dans un tube de craquage depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation d'un four horizontal de vapocraquage en fonction du temps de séjour moyen du mélange dans le four.

Le procédé selon la présente invention est caractérisé, tout d'abord, par le domaine de température de craquage du mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau circulant dans le tube. Cette température augmente le long du tube de craquage, entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four, c'est-à-dire dans le sens d'écoulement du mélange. En particulier, la température de craquage du mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau est à l'entrée de la zone de radiation du four comprise entre 400°C et 650°C, de préférence comprise entre 430°C et 560°C ; elle est à la sortie de cette zone comprise entre 720°C et 860°C, de préférence comprise entre 760°C et 810°C. De préférence, le mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau est soumis à un préchauffage avant son entrée dans la zone de radiation du four, ce préchauffage pouvant être réalisé par tout moyen connu, notamment dans une zone de chauffage par convection du four.

Par ailleurs, le procédé de l'invention est caractérisé par le fait que la température de craquage du mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur n'augmente pas d'une façon uniforme le long du tube, entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four.

5 Plus précisément, l'augmentation de la température de craquage du mélange est relativement modérée dans la première moitié de la longueur du tube, située vers l'entrée de la zone de radiation du four, tandis que l'augmentation de la température de craquage du mélange est plus importante dans la seconde moitié de la longueur du tube,

10 située vers la sortie de la zone de radiation du four. Le réglage de la température de craquage du mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur, circulant dans le tube entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four, est obtenue par une répartition graduée de la puissance thermique appliquée au tube. En particulier, la puissance

15 thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de la zone de radiation du four, est de 1,5 à 5 fois supérieure, de préférence de 2 à 4 fois supérieure à celle appliquée à la première moitié de la longueur du tube, située vers l'entrée de cette zone.

20 Le procédé, selon la présente invention, est également caractérisé par un temps de séjour moyen du mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau, circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four. Ce temps de séjour moyen est relativement plus long que celui existant habituellement dans les procédés de vapocraquage des hydrocarbures liquides, fonctionnant dans des conditions de haute sévérité. Il est, en particulier, compris entre 850 et 1800 millisecondes, de préférence compris entre 900 et 1500 millisecondes, et plus particulièrement compris entre 1000 et 1400 millisecondes.

30 Par ailleurs, le volume réactionnel de la première moitié de la longueur du tube de craquage, située vers l'entrée de la zone de radiation, est de 1,3 à 4 fois supérieur, de préférence de 1,5 à 2,5 fois supérieur à celui de la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette zone. Plus particulièrement, le

35 volume réactionnel par unité de longueur du tube de craquage diminue

d'une façon continue ou discontinue depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation du four. En pratique, on préfère réaliser cette diminution d'une façon discontinue, par paliers le long du tube de craquage.

5 On constate que dans ces conditions la combinaison d'une répartition non homogène de la puissance thermique appliquée le long du tube de craquage avec un volume réactionnel décroissant par unité de longueur du tube de craquage a pour résultat de faire augmenter significativement le temps de séjour moyen du mélange dans la
10 première moitié de la longueur du tube de craquage située vers l'entrée de la zone de radiation du four. Plus précisément, ce temps de séjour moyen du mélange dans la première moitié de la longueur du tube est de 2,4 à 4 fois supérieur, de préférence de 2,6 à 3 fois supérieur à celui existant dans la deuxième moitié de la longueur du
15 tube, située vers la sortie de cette zone. L'effet de cette combinaison permet ainsi au mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau de traverser relativement lentement la partie du tube de craquage où la puissance thermique appliquée est la plus faible, et au contraire plus rapidement la partie du tube de craquage où la
20 puissance thermique appliquée est la plus importante. Le procédé de l'invention a pour résultat d'accroître non seulement la production de propylène, d'isobutène et de butadiène par rapport à la production d'éthylène, mais aussi le rendement du craquage en oléfines et en dioléfines. Ce résultat est, en outre, obtenu avec un rendement
25 thermique de radiation amélioré par rapport aux procédés antérieurement connus, du fait d'une température moyenne de craquage relativement plus faible.

Le procédé selon la présente invention procure, en outre, d'autres avantages importants. En particulier, il permet de diminuer
30 les phénomènes de cockage se produisant à l'intérieur du tube de craquage. Il permet, en outre, d'accroître la durée de vie d'une installation de vapocraquage.

La composition du mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau, mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention, est
35 telle que le rapport pondéral de la quantité d'hydrocarbures liquides

à la quantité de vapeur d'eau est compris entre 1 et 10, de préférence compris entre 3 et 6.

Les hydrocarbures liquides, mis en oeuvre dans le mélange avec la vapeur d'eau, peuvent être choisis parmi le naphta, constitué
5 d'hydrocarbures comportant environ de 5 à 10 atomes de carbones, les essences légères constituées d'hydrocarbures comportant environ 5 ou 6 atomes de carbone, le gas-oil constitué d'hydrocarbures comportant environ de 8 à 15 atomes de carbone, ainsi que leurs mélanges. Ils peuvent, en outre, être utilisés en mélange avec des hydrocarbures
10 saturés et insaturés comportant de 3 à 6 atomes de carbone.

Le procédé de la présente invention est particulièrement avantageux pour accroître la production des oléfines supérieures et des dioléfines par rapport à celle de l'éthylène, notamment la production des oléfines comportant 3 ou 4 atomes de carbone, telles que
15 le propylène et l'isobutène et la production des dioléfines telles que le butadiène. On apprécie cet avantage, notamment, en définissant, d'une part, une sélectivité, S_3 , en hydrocarbures produits comportant 3 atomes de carbone, et d'autre part une sélectivité, S_4 , en hydrocarbures produits comportant 4 atomes de carbone, selon les
20 équations suivantes :

$$S_3 = \frac{\text{poids total d'hydrocarbures produits comportant 3 atomes de carbone}}{\text{poids total d'hydrocarbures produits comportant 2 atomes de carbone}}$$

et

$$25 \quad S_4 = \frac{\text{poids total d'hydrocarbures produits comportant 4 atomes de carbone}}{\text{poids total d'hydrocarbures produits comportant 2 atomes de carbone}}$$

Ainsi le procédé selon la présente invention permet de réaliser le vapocraquage des hydrocarbures liquides avec une sélec-
30 tivité S_3 égale ou supérieure à 0,75, de préférence égale ou supérieure à 0,78 et une sélectivité S_4 égale ou supérieure à 0,50, de préférence égale ou supérieure à 0,55.

La présente invention concerne, également, un dispositif permettant la mise en oeuvre du procédé de vapocraquage d'hydrocarbu-
35 res liquides décrit précédemment, en particulier un dispositif cons-

titué par un four de craquage à la vapeur d'eau d'hydrocarbures liquides, comprenant une enceinte thermique de radiation munie de moyens de chauffe, enceinte à travers laquelle passe au moins un tube de craquage où circule le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbures liquides à craquer, dispositif caractérisé en ce que :

- 10 (a) le rapport entre la longueur et le diamètre moyen interne du tube de craquage traversant l'enceinte thermique de radiation est compris entre 200 et 600,
- (b) le diamètre interne du tube de craquage diminue d'une façon continue ou discontinue depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation, de telle sorte que le rapport entre les diamètres internes du tube à l'entrée et à la sortie de cette enceinte est compris entre 1,2 et 3, et
- 15 (c) les moyens de chauffe sont constitués par des brûleurs dont la puissance thermique augmente le long du tube de craquage, depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation, de telle sorte que le rapport entre la puissance thermique des brûleurs appliquée à la première moitié de la longueur du tube de craquage, située vers l'entrée de l'enceinte thermique de radiation, et celle appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la
- 20 sortie de cette enceinte, est compris entre 40/60 et 15/85.
- 25

Le four de vapocraquage, selon la présente invention, comprend une enceinte thermique de radiation à travers laquelle passe au moins un tube de craquage disposé sous la forme d'un serpentín horizontal ou vertical. Ce tube de craquage doit présenter un rapport entre la longueur et le diamètre moyen interne compris entre 200 et 600, de préférence compris entre 300 et 500. En particulier, le diamètre moyen interne du tube de craquage est, de préférence, égal ou supérieur à 100 mm, de telle sorte que le temps de séjour moyen du

30 mélange dans le tube de craquage puisse être relativement important

35

et que les pertes de charge du mélange circulant dans le tube de craquage puissent être faibles. Toutefois, le diamètre moyen interne et la longueur du tube doivent rester dans des domaines de valeurs compatibles avec les contraintes mécaniques et thermiques auxquelles sont soumis les matériaux constituant le tube de craquage. En particulier, le diamètre moyen interne du tube de craquage ne peut excéder 250 mm environ.

Par ailleurs, le diamètre interne du tube de craquage diminue d'une façon continue ou discontinue depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation du four, c'est-à-dire dans le sens de l'écoulement du mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau. En particulier, la diminution du diamètre interne du tube de craquage est telle que le rapport entre les diamètres internes du tube à l'entrée et à la sortie de l'enceinte thermique de radiation est compris entre 1,2 et 3, de préférence compris entre 1,4 et 2. En pratique, le diamètre interne du tube de craquage à l'entrée de l'enceinte thermique de radiation est compris de préférence entre 140 et 220 mm, et celui à la sortie de cette enceinte est compris de préférence entre 70 et 120 mm. Ces valeurs tiennent compte du fait que l'on veut éviter d'accroître exagérément les pertes de charge du tube de craquage, notamment dans la partie où le diamètre interne du tube est le plus faible. La diminution du diamètre interne peut être uniforme tout le long du tube de craquage. Cependant, on préfère mettre en oeuvre un tube de craquage constitué d'une succession de tubes de diamètre interne décroissant depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation du four.

En pratique, le tube de craquage est disposé sous la forme d'un serpentin constitué d'une succession de sections droites reliées entre elles par des coudes, ces sections droites ayant des diamètres internes décroissants depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation.

La figure 1 illustre schématiquement un four horizontal de vapocraquage comprenant une enceinte thermique de radiation (1) à travers laquelle passe un tube de craquage disposé sous la forme d'un serpentin constitué de huit sections droites horizontales reliées

entre elles par des coudes, les sections (2) et (3) ayant un diamètre interne de 172 mm, les sections (4) et (5) un diamètre interne de 150 mm, les sections (6) et (7) un diamètre de 129 mm et les sections (8) et (9) un diamètre interne de 108 mm, l'entrée et la sortie du tube de craquage dans l'enceinte thermique de radiation étant respectivement en (10) et (11).

Une variante peut consister à mettre en oeuvre un tube de craquage qui, dès l'entrée dans l'enceinte thermique de radiation du four, est divisé en un faisceau de tubes parallèles dont le diamètre interne peut être constant et dont le nombre diminue depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique, de telle sorte que le volume réactionnel constitué par l'ensemble des tubes correspondant à la première moitié de la longueur du tube de craquage est de 1,3 à 4 fois supérieur, de préférence de 1,5 à 2,5 fois supérieur à celui correspondant à la deuxième moitié de la longueur du tube.

Le four vapocraquage, selon la présente invention, comprend une enceinte thermique de radiation munie de moyens de chauffe constitués de brûleurs, disposés par exemple en rangées sur la sole et/ou sur les murs de l'enceinte. La disposition, le réglage et/ou la taille des brûleurs dans l'enceinte thermique sont tels que la puissance thermique est croissante le long du tube de craquage depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte. En particulier, le rapport entre la puissance thermique des brûleurs appliquée à la première moitié de la longueur du tube de craquage, située vers l'entrée de l'enceinte, et celle appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette enceinte, est compris entre 40/60 et 15/85, de préférence compris entre 33/67 et 20/80. Ce profil croissant de la puissance thermique des brûleurs le long du tube de craquage peut être facilement obtenu en réglant d'une façon appropriée le débit d'alimentation en gaz ou en fuel-gas de chacun des brûleurs. Une autre manière consiste à disposer dans l'enceinte thermique des brûleurs de taille et de puissance de chauffe appropriées. Toutefois, la puissance maximum de chauffe doit être telle que la température de peau n'excède pas la limite compatible avec la nature du métal ou de l'alliage constituant le tube de craquage.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent la présente invention.

Exemple 1

5

Un four de vapocraquage, tel que représenté schématiquement à la figure 1, comprend une enceinte thermique de radiation (1) en briquetage, constituée par un parallélépipède rectangle dont les dimensions internes sont de 9,75 m pour la longueur, de 1,70 m pour la largeur et de 4,85 m pour la hauteur. Dans l'enceinte (1), on place un tube de craquage en acier réfractaire à base de nickel et de chrome, ayant un diamètre moyen interne de 140 mm, une épaisseur de 8 mm et, compte tenu de la capacité de l'enceinte (1), une longueur totale de 64 mètres, comprise entre l'entrée (10) et la sortie (11).
15 Le rapport entre la longueur et le diamètre moyen interne du tube est de 457. Ce tube de craquage est disposé sous la forme d'un serpentin, comprenant huit sections droites horizontales, d'égale longueur chacune, reliées entre elles par des coudes. Le diamètre interne des sections (2) et (3) situées vers l'entrée de l'enceinte thermique est de 172 mm ; les sections (4) et (5) qui suivent, ont un diamètre interne de 150 mm ; puis les sections (6) et (7) ont un diamètre interne de 129 mm ; le diamètre interne des sections (8) et (9) situées vers la sortie de l'enceinte thermique est de 108 mm.

Par ailleurs, les diamètres internes du tube de craquage à 25 l'entrée (10) et à la sortie (11) de l'enceinte (1) étant respectivement de 172 mm et de 108 mm, le rapport entre les diamètres internes du tube à l'entrée et à la sortie est donc de 1,6. Par ailleurs, le volume réactionnel de la première moitié de la longueur du tube de craquage, correspondant aux sections droites (2), (3), (4) et (5),
30 est 1,84 fois supérieur au volume réactionnel de la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage, correspondant aux sections droites (6), (7), (8) et (9).

L'enceinte thermique de radiation du four de vapocraquage est munie de brûleurs disposés sur les murs de l'enceinte, suivant
35 cinq rangées horizontales, situées à égale distance les unes des

autres. La puissance thermique totale est répartie entre les cinq rangées de brûleurs de la façon suivante :

- 5 - 5 % de la puissance thermique totale sur la première rangée de brûleurs, située dans le haut de l'enceinte, au voisinage de l'entrée du tube de craquage,
- 10 % sur la deuxième rangée de brûleurs, située immédiatement en dessous de la première,
- 10 - 15 % sur la troisième rangée de brûleurs, située immédiatement en dessous de la deuxième,
- 30 % sur la quatrième rangée de brûleurs, située immédiatement en dessous de la troisième, et
- 15 - 40 % sur la cinquième rangée de brûleurs, située immédiatement en dessous de la quatrième, au voisinage de la sortie du tube de craquage. Ainsi, le rapport entre la puissance thermique des brûleurs appliquée à la première moitié de la longueur du tube, située vers l'entrée de l'enceinte, et celle appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette enceinte, est de 22,5/77,5.

20

La nappe de flux thermique mesurée à l'intérieur de l'enceinte thermique de radiation du four est, dans ces conditions, représentée à la figure 2 par la surface inscrite dans le graphique tridimensionnel reliant par les trois axes de coordonnées, la longueur 25 L de l'enceinte thermique, la hauteur H de cette enceinte et le flux thermique F. La figure 2 montre, en particulier, que le maximum du flux thermique de radiation se situe dans la partie inférieure de l'enceinte thermique, correspondant à la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage située vers la sortie de l'enceinte thermi-
30 que de radiation.

Dans ce tube de craquage, on fait circuler un mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau. Les hydrocarbures liquides sont constitués par un naphta de densité 0,690, ayant un intervalle de distillation ASTM 45/180°C et des teneurs pondérales de 35 38,2 % en paraffines linéaires, de 36,9 % en paraffines ramifiées, de

17,1 % en composés cyclaniques et de 7,8 % en composés aromatiques. La composition du mélange de naphtha et de vapeur d'eau mise en oeuvre est telle que le rapport pondéral de la quantité de naphtha à la quantité de vapeur d'eau est de 4. On introduit ainsi dans le tube de 5 craquage le naphtha suivant un débit de 3500 kg/h et la vapeur d'eau suivant un débit de 875 kg/h.

La température de craquage du mélange de naphtha et de vapeur d'eau s'élève de 435°C à l'entrée de la zone de radiation du four jusqu'à 775°C à la sortie de cette zone. L'évolution de la 10 température de craquage du mélange le long du tube de craquage est décrite par la courbe (a) de la figure 4 représentant en abscisse le temps de séjour moyen en millisecondes du mélange circulant dans le tube de craquage depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation du four et en ordonnée la température de craquage en °C du 15 mélange. La courbe (a) montre que la température de craquage du mélange augmente dans sa partie initiale relativement lentement en fonction du temps de séjour moyen du mélange dans le tube de craquage et qu'en particulier la plus grande partie du temps de séjour du mélange est réalisée à une température de craquage relativement 20 faible, notamment à une température inférieure à 700°C. La pression du mélange est à la sortie du four de 170 kPa. Compte tenu de la répartition du flux thermique dans l'enceinte de radiation, la puissance thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage, située vers la sortie de la zone de radiation, est 25 3,4 fois supérieure à celle appliquée à la première moitié du tube, située vers l'entrée de cette zone.

Le temps de séjour moyen du mélange de naphtha et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 1180 millisecondes. Par 30 ailleurs, le temps de séjour moyen de ce mélange circulant dans la première moitié de la longueur du tube de craquage est 2,6 fois supérieur à celui dans la deuxième moitié de la longueur du tube.

Dans ces conditions, on produit par heure 620 kg d'éthylène, 590 kg de propylène, 110 kg d'isobutène, 180 kg de butadiène et 35 150 kg d'éthane. L'éthane ainsi fabriqué dans ce four est soumis

ensuite à une étape secondaire de vapocraquage permettant de le transformer en éthylène selon un rendement pondéral de 85 % et améliorant, de ce fait, la production globale en éthylène de l'installation de vapocraquage. On constate en outre que les productions en oléfines supérieures et en butadiène sont relativement élevées par rapport à la production d'éthylène. Ainsi, pour une tonne d'éthylène produite, et recueillie à la sortie de l'installation de vapocraquage, les productions de propylène, d'isobutène et de butadiène sont respectivement de 790 kg, de 147 kg et de 240 kg.

10 Par ailleurs, la sélectivité S_3 en hydrocarbures produits, comportant 3 atomes de carbone, et la sélectivité S_4 en hydrocarbures produits, comportant 4 atomes de carbone, sont les suivantes :

$$S_3 = 0,79$$

$$S_4 = 0,57.$$

15

Ces deux valeurs, relativement élevées, montrent que la réaction de vapocraquage du naphta favorise la formation des oléfines comportant de 3 à 4 atomes de carbone, ainsi que la formation du butadiène.

20 Exemple 2

On opère dans un four de vapocraquage identique à celui de l'exemple 1. On fait circuler dans le tube de craquage de ce four un mélange de naphta et de vapeur d'eau identique à celui mis en oeuvre à l'exemple 1. Les débits de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube sont respectivement de 4800 kg/h et de 1200 kg/h, cette augmentation des débits par rapport à ceux de l'exemple 1 pouvant être facilement réalisée grâce au fait que le tube de craquage utilisé présente une perte de charge relativement faible.

30 Dans ces conditions, la température de craquage du mélange de naphta et de vapeur d'eau s'élève de 445°C à l'entrée de la zone de radiation du four jusqu'à 775°C à la sortie de cette zone. L'évolution de la température de craquage du mélange le long du tube de craquage est décrite par la courbe (b) de la figure 4, représentant 35 en abscisse le temps de séjour moyen en millisecondes du mélange

circulant dans le tube de craquage depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation du four et en ordonnée la température de craquage en °C du mélange. La courbe (b) montre que la température de craquage du mélange augmente dans sa partie initiale relativement 5 lentement en fonction du temps de séjour moyen du mélange dans le tube de craquage et qu'en particulier la plus grande partie du temps de séjour du mélange est réalisée à une température de craquage relativement faible, notamment à une température inférieure à 700°C. La pression du mélange est de 170 kPa à la sortie du four.

10 Dans ces conditions, le temps de séjour moyen du mélange de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 1020 millisecondes. Par ailleurs, le temps de séjour moyen de ce mélange circulant dans la première moitié de la longueur du tube de craquage 15 est 2,6 fois supérieur à celui dans la deuxième moitié de la longueur du tube. On produit ainsi par heure 750 kg d'éthylène, 770 kg de propylène, 110 kg d'isobutène, 180 kg de butadiène et 200 kg d'éthane. L'éthane ainsi fabriqué dans ce four est soumis ensuite à une étape secondaire de vapocraquage permettant de le transformer en éthylène 20 selon un rendement pondéral de 85 % et améliorant, de ce fait, la production globale en éthylène de l'installation de vapocraquage. On constate en outre que les productions en oléfines et en dioléfine sont supérieures à celles de l'exemple 1, du fait du gain sur les débits de matières premières que permet d'accomplir le four de vapo- 25 craquage de la présente invention. Par ailleurs, on observe également que les productions en oléfines supérieures et en butadiène sont relativement élevées par rapport à la production d'éthylène. Ainsi pour une tonne d'éthylène produite et recueillie à la sortie de l'installation de vapocraquage, les productions de propylène, d'iso- 30 butène et de butadiène sont respectivement de 837 kg, de 158 kg et de 260 kg.

Par ailleurs, les sélectivités S_3 et S_4 sont les suivantes :

$$S_3 = 0,84$$
$$35 \quad S_4 = 0,61.$$

Ces deux valeurs relativement élevées montrent que la réaction de vapocraquage du naphta ainsi réalisée favorise la formation des oléfines comportant de 3 à 4 atomes de carbone, ainsi que la formation du butadiène, au détriment de la formation de 5 l'éthylène.

Exemple 3 (comparatif)

Un four de vapocraquage comprend une enceinte thermique de radiation, identique en forme et en taille à celle de l'exemple 1. Dans cette enceinte, on place un tube de craquage en acier réfractaire à base de nickel et de chrome, d'un poids total sensiblement identique à celui de l'exemple, ayant un diamètre interne de 108 mm, une épaisseur de 8 mm et, compte tenu de la capacité de l'enceinte et des contraintes mécaniques et thermiques du four, une longueur totale de 80 mètres comprises entre l'entrée et la sortie de l'enceinte. Le rapport entre la longueur et le diamètre interne du tube est de 740. Ce tube de craquage est disposé sous la forme d'un serpentin comprenant huit sections droites horizontales, d'égale longueur chacune, reliées entre elles par des coudes. Le diamètre interne de ces sections droites est constant et égal à 108 mm. Ainsi, les diamètres internes du tube à l'entrée et à la sortie de l'enceinte sont identiques. De même, le volume réactionnel de la première moitié de la longueur du tube de craquage, correspondant aux quatre premières sections droites, est identique au volume réactionnel de la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage, correspondant aux quatre dernières sections droites.

L'enceinte thermique de radiation du four de vapocraquage est munie de brûleurs disposés sur les murs de l'enceinte, suivant cinq rangées horizontales, situées à égale distance les unes des autres. La puissance thermique de l'ensemble de ces brûleurs est répartie de façon homogène entre ces cinq rangées. Ainsi, le rapport entre la puissance thermique des brûleurs appliquée à la première moitié et celle appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage est de 50/50.

La nappe de flux thermique mesurée à l'intérieur de l'enceinte thermique de radiation du four est, dans ces conditions, représentée à la figure 3 par la surface inscrite dans le graphique tridimensionnel reliant par les trois axes de coordonnées, la longueur L de l'enceinte thermique, la hauteur H de cette enceinte et le flux thermique F . La figure 3 montre, en particulier, que le maximum du flux thermique de radiation se situe dans la partie supérieure de l'enceinte thermique, correspondant à la première moitié de la longueur du tube de craquage située vers l'entrée de l'enceinte thermique.

Dans ce tube de craquage, on fait circuler un mélange de naphta et de vapeur d'eau, identique à celui mis en oeuvre à l'exemple 1. Compte tenu des pertes de charge relativement élevées dans ce tube de craquage, les débits en naphta et en vapeur d'eau sont respectivement de 3500 kg/h et 875 kg/h.

La température de craquage du mélange de naphta et de vapeur d'eau s'élève de 495°C à l'entrée de la zone de radiation du four jusqu'à 775°C à la sortie de cette zone. L'évolution de la température de craquage du mélange le long du tube de craquage est décrite par la courbe (c) de la figure 4, représentant en abscisse le temps de séjour moyen en millisecondes du mélange circulant dans le tube de craquage depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation du four et en ordonnée la température de craquage en °C du mélange. La courbe (c) montre clairement que la température de craquage du mélange augmente dans sa partie initiale rapidement en fonction du temps de séjour du mélange dans le tube de craquage, et qu'en particulier une partie importante du temps de séjour du mélange est réalisée à une température de craquage relativement élevée, notamment à une température supérieure à 700°C. La pression du mélange est à la sortie du four de 170 kPa. Compte tenu de la répartition du flux thermique dans l'enceinte, la puissance thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage est identique à celle appliquée à la première moitié de la longueur du tube.

Le temps de séjour moyen du mélange de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 840 millisecondes.

Dans ces conditions, on produit par heure 635 kg d'éthylène, 545 kg de propylène, 90 kg d'isobutène, 140 kg de butadiène et 170 kg d'éthane. L'éthane ainsi fabriqué dans ce four est soumis ensuite à une étape secondaire de vapocraquage permettant de le transformer en éthylène selon un rendement pondéral de 85 % et améliorant, de ce fait, la production globale en éthylène de l'installation de vapocraquage. On constate en outre que les productions en oléfines et en dioléfine sont inférieures à celle de l'exemple 2 et que les productions en propylène, en isobutène et en butadiène par rapport à la production d'éthylène sont relativement moins élevées que dans les exemples 1 et 2. Ainsi, pour une tonne d'éthylène produite et recueillie à la sortie de l'installation de vapocraquage, les productions de propylène, d'isobutène et de butadiène sont respectivement de 700 kg, de 115 kg et de 180 kg.

Par ailleurs, les sélectivités S_3 et S_4 sont les suivantes :

$$\begin{aligned} S_3 &= 0,700 \\ 20 \quad S_4 &= 0,465 \end{aligned}$$

Ces deux valeurs sont moins élevées que celles obtenues aux exemples 1 et 2.

En outre, la perte de capacité maximale d'un tel four de vapocraquage est d'environ 35 %, pour un volume inchangé de l'enceinte thermique de radiation et pour des contraintes mécaniques et thermiques du four sensiblement identiques, en comparaison avec le four décrit dans l'exemple 1.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'oléfines et de dioléfines par
5 craquage à la vapeur d'eau d'hydrocarbures liquides, consistant à
faire passer à travers une zone de radiation d'un four un mélange
d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau circulant dans un tube de
craquage placé à l'intérieur de cette zone, sous une pression de
sortie de four comprise entre 120 et 240 kPa, procédé caractérisé en
10 ce que

- (a) la température de craquage du mélange d'hydrocarbures liqui-
des et de vapeur d'eau augmente depuis la température
d'entrée de la zone de radiation comprise entre 400 et 650°C
15 jusqu'à la température de sortie de cette zone comprise
entre 720 et 860°C, cette augmentation de température étant
associée à une répartition non homogène de la puissance
thermique du four appliquée le long du tube de craquage,
répartition telle que la puissance thermique appliquée à la
20 deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la
sortie de la zone de radiation, est de 1,5 à 5 fois supé-
rieure à celle appliquée à la première moitié de la longueur
du tube, située vers l'entrée de cette zone,
- (b) le temps de séjour moyen du mélange d'hydrocarbures liquides
25 et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre
l'entrée et la sortie de la zone de radiation est compris
entre 850 et 1800 millisecondes, et
- (c) le volume réactionnel de la première moitié de la longueur
30 du tube de craquage, située vers l'entrée de la zone de
radiation, est de 1,3 à 4 fois supérieur à celui de la
deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la
sortie de cette zone.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la
35 puissance thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du

tube est de 2 à 4 fois supérieure à celle appliquée à la première moitié de la longueur du tube.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le temps de séjour moyen du mélange d'hydrocarbures liquides et de 5 vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation est compris entre 900 et 1500 milli-secondes.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le volume réactionnel de la première moitié de la longueur du tube de 10 craquage est de 1,5 à 2,5 fois supérieur à celui de la deuxième moitié de la longueur du tube.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les hydrocarbures liquides mis en oeuvre sont choisis parmi le naphta, les essences légères, le gas-oil, ainsi que leurs mélanges avec les 15 hydrocarbures saturés et insaturés comportant de 3 à 6 atomes de carbone.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition du mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau mis en oeuvre est telle que le rapport pondéral de la quantité 20 d'hydrocarbures liquides à la quantité de vapeur d'eau est compris entre 1 et 10.

7. Dispositif constitué par un four de craquage à la vapeur d'eau d'hydrocarbures liquides, comprenant une enceinte thermique de radiation munie de moyens de chauffe, enceinte à travers laquelle 25 passe au moins un tube de craquage où circule le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbures liquides à craquer, dispositif caractérisé en ce que

(a) le rapport entre la longueur et le diamètre moyen interne du 30 tube de craquage traversant l'enceinte thermique de radiation est compris entre 200 et 600,

(b) le diamètre interne du tube de craquage diminue d'une façon continue ou discontinue depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation, de telle sorte que le

rapport entre les diamètres internes du tube à l'entrée et à la sortie de cette enceinte est compris entre 1,2 et 3, et

(c) les moyens de chauffe sont constitués par des brûleurs dont la puissance thermique augmente le long du tube de craquage, depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation, de telle sorte que le rapport entre la puissance thermique des brûleurs appliquée à la première moitié de la longueur du tube de craquage, située vers l'entrée de l'enceinte thermique de radiation, et celle appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette enceinte, est compris entre 40/60 et 15/85.

8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que le tube de craquage est constitué d'une succession de tubes de diamètre interne décroissant depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation.

9. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que le diamètre interne du tube de craquage à l'entrée de l'enceinte thermique de radiation est compris entre 140 et 220 mm et celui à la sortie de cette enceinte est compris entre 70 et 120 mm.

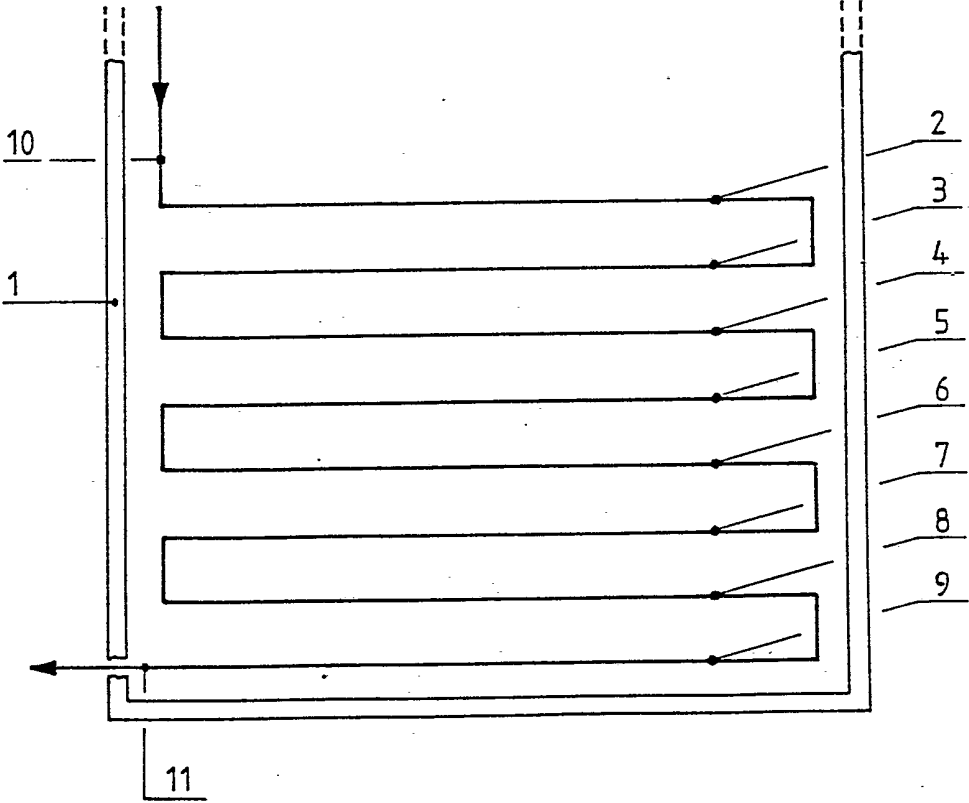


FIG. 1

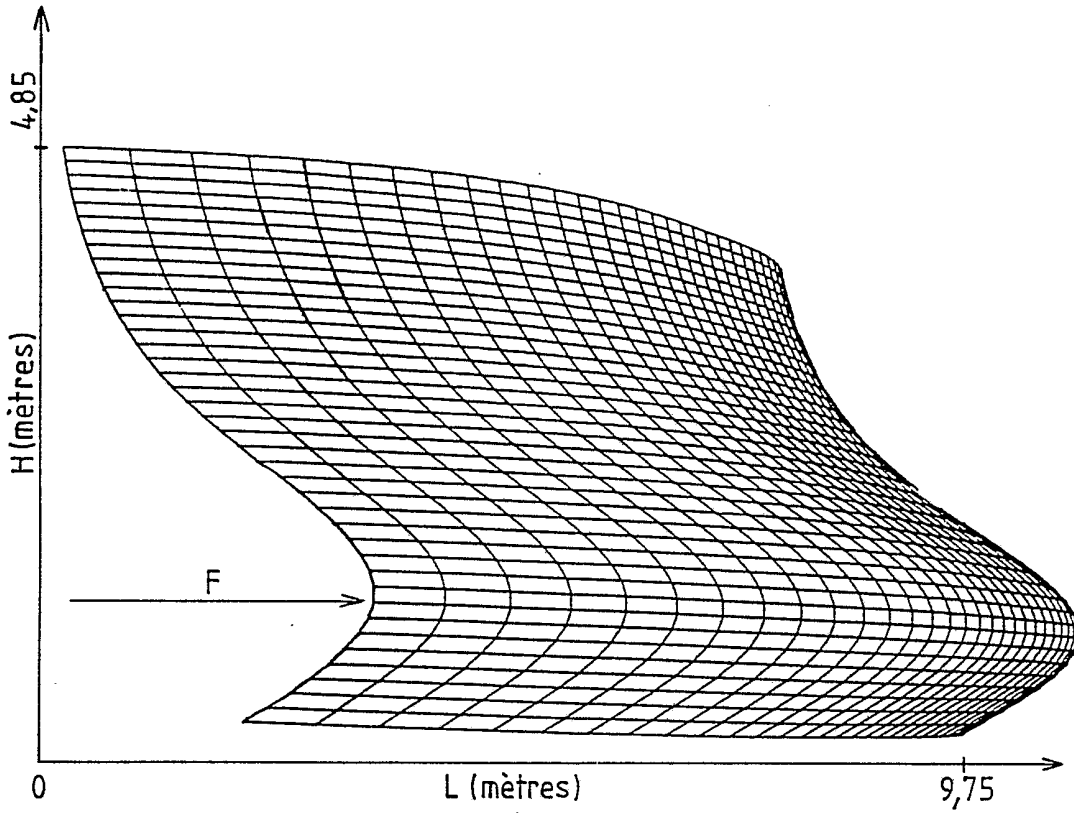


FIG. 2

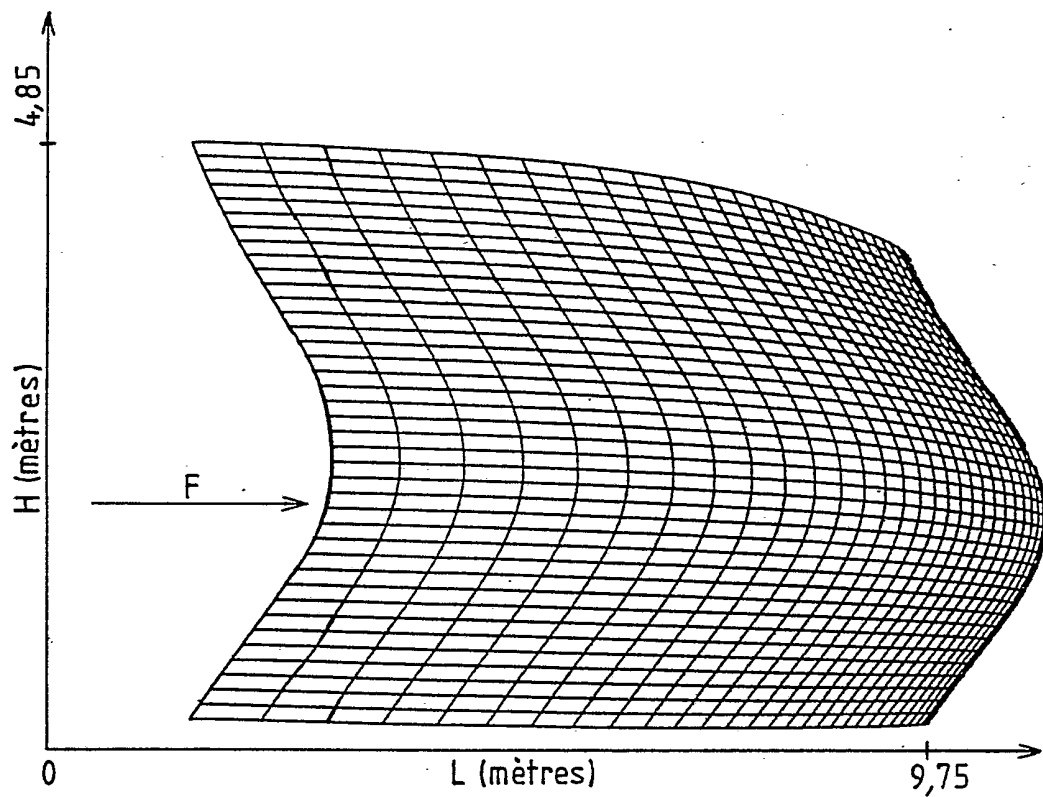


FIG. 3

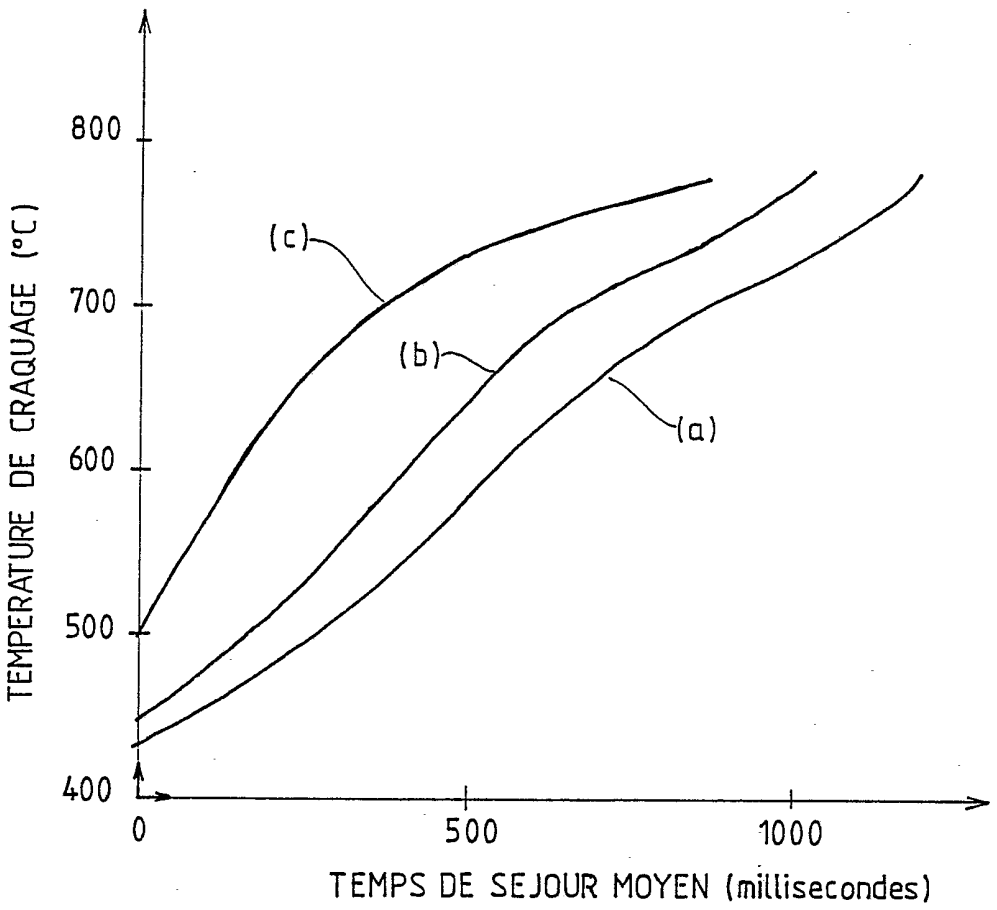


FIG. 4