

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 84400992.8

(51) Int. Cl.³: **C 10 G 9/38**

(22) Date de dépôt: 16.05.84

(30) Priorité: 20.05.83 FR 8308395

(43) Date de publication de la demande:
05.12.84 Bulletin 84/49

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: **Bernard, Philippe**
71, rue Belliard
F-75018-Paris(FR)

(72) Inventeur: **Prudhon, Francois**
2, rue Delaunay
F-78000-Versailles(FR)

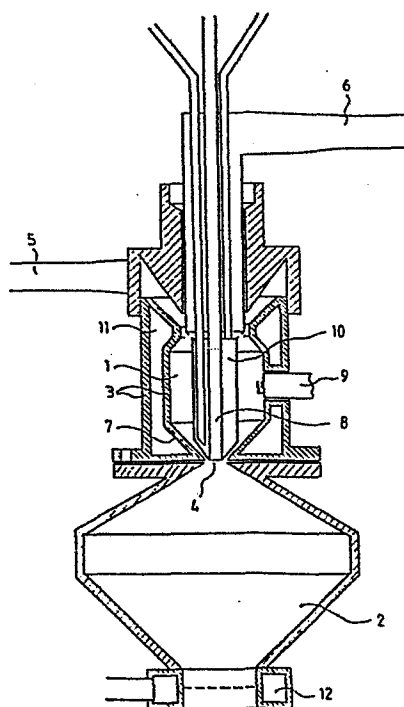
(74) Mandataire: **Martin, Henri et al,**
RHONE-POULENC RECHERCHES Service Brevets Chimie
et Polymères 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex(FR)

(54) **Procédé de vapocraquage d'hydrocarbures.**

(57) La présente invention a trait à un procédé de vapocraquage d'hydrocarbures par contact direct non tubulaire, avec formation, in situ, du gaz de combustion contenant de la vapeur d'eau.

Elle se caractérise par le fait que le gaz de combustion sert à apporter l'énergie mécanique et thermique nécessaire d'une part à réaliser, in situ, la surface de transfert et, d'autre part, à assurer le craquage.

De l'hydrogène est amené par un conduit (5), de l'oxygène par un conduit (6), dans une chambre de combustion (1) dans laquelle aboutit un dispositif d'injection (8) de la charge d'hydrocarbure, sensiblement au niveau du passage restreint (4) d'une chambre de mise en contact (2).



PROCEDE DE VAPOCRAQUAGE D'HYDROCARBURES

5 La présente invention a trait à un procédé de vapocraquage d'hydrocarbures, éventuellement en présence d'hydrogène. On sait que le vapocraquage des hydrocarbures, ou craquage en présence de vapeur d'eau, a été utilisé aux ETATS-UNIS entre 1930 et 1940 pour la production d'éthylène et d'hydrocarbures aromati-

10 ques.

Il s'agissait alors d'un procédé selon lequel la charge à craquer, diluée, circulait dans des tubes chauffés de l'extérieur. L'évolution de la technologie a permis d'augmenter les capacités de production et de faire appel à des charges d'hydrocarbures de plus en plus lourdes.

15

On sait que, dans un tel procédé, la vapeur d'eau remplit plusieurs fonctions. Ainsi, selon B. BLOURI (Etat des connaissances sur le traitement thermique des produits lourds - Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 36 N° 1 - JANVIER-FEVRIER 1981), l'introduction de vapeur d'eau a trois fonctions principales :

20

- "elle abaisse la pression partielle de l'hydrocarbure et favorise ainsi un craquage sélectif en oléfine

- elle réduit la pression partielle des hydrocarbures aromatiques à haut poids moléculaire et diminue leur tendance à former du coke avec la charge de craquage et à déposer des résidus lourds sur la surface des échangeurs et des canalisations

25

- elle a un effet oxydant suffisant sur les tubes métalliques afin de diminuer, d'une façon significative, les effets catalytiques du fer ou du nickel pour la formation du carbone".

30 On trouve aussi un procédé selon lequel on cherche à remplacer la vapeur d'eau par de l'hydrogène sous pression. L'objectif est d'obtenir une grande proportion d'alcènes en craquant une charge sans catalyseur, en un temps de séjour très court et à une température qui, si la charge est du naphta, est de l'ordre de 930° C.

35 L'utilisation de l'hydrogène présente deux avantages : la conversion des produits lourds en produits légers est améliorée et la formation de dépôt est réduite.

Malheureusement, la présence d'une grande quantité d'hydrogène provoque des réactions d'hydrogénation qui entrent en compétition avec les réactions de craquage proprement dites. Il y a alors inhibition de la formation d'alcènes.

5 Enfin, quel que soit le cas, les effets parasites des parois apparaissent comme une contrainte dans les procédés de vapocraquage.

De manière générale, on a cherché à éviter de faire appel à des réacteurs multi-tubulaires. On a proposé depuis longtemps de
10 réaliser un craquage par contact direct avec des gaz de combustion, par exemple au moyen d'un choc thermique comme dans l'US 2 790 838. On a aussi revendiqué des formes plus élaborées de contact. Ainsi, dans l'US 4 136 015, on introduit la charge sous forme atomisée dans le courant gazeux obtenu par combustion du produit lourd par
15 un oxydant, dans une zone de brûlage et de mélange, suivie d'une zone de craquage et d'une zone de trempe.

Le réacteur présente la forme d'une buse convergente-divergente.

Toutefois, ce réacteur suppose que l'on sache maîtriser un écoulement complexe des fluides, ainsi que le fait remarquer
20 Barendregt - Information Chimie, N° 231, Nov.82, p. 217-221.

" La condition fondamentale pour tout processus de craquage avec production d'oléfines est le réglage approprié du rapport temps de séjour/température, réglage qui est possible dans un réacteur tubulaire. Comme l'évolution récente va vers les très courts temps
25 de séjour, il sera plus difficile de créer cette condition fondamentale et la mise au point de nouvelles technologies va s'avérer indispensable. "

Mais ceci implique que le mélange entre un liquide visqueux au départ et une phase gazeuse soit réalisé de façon homogène dans un
30 temps nettement inférieur au temps de séjour, c'est-à-dire que le temps de pulvérisation, vaporisation et mélange soit le plus court possible.

A ces problèmes, il convient d'ajouter ceux posés par la nécessité des changements de charge, dans la mesure où l'on fait appel à
35 des charges allant des plus légères aux plus lourdes et où l'on désire contrôler le procédé, en fonction du produit final que l'on veut privilégier : éthylène ou autre.

Ainsi, en dépit d'efforts réitérés et de nombreuses solutions proposées depuis une cinquantaine d'années, les problèmes de base du vapocraquage restent sans solution satisfaisante.

5 Or, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, la demanderesse a trouvé que l'on pouvait pallier ces inconvénients dans un procédé de contact direct, non tubulaire.

10 Selon l'invention, le gaz de combustion est formé in situ et contient de la vapeur d'eau. De plus, il sert à apporter l'énergie mécanique nécessaire à réaliser, in situ, la surface de transfert ainsi que l'énergie thermique nécessaire au craquage; on réalise donc un transfert thermique sans l'inconvénient d'une surface d'échange tubulaire et on mélange intensément le gaz de combustion et la charge.

15 Selon le procédé de l'invention, dans une première zone 1, on introduit des réactifs gazeux, de manière à ce que la phase gazeuse résultante présente la forme d'un écoulement hélicoïdal symétrique, lesdits réactifs réagissant dans cette zone, de manière à produire un gaz contenant de la vapeur d'eau surchauffée qui s'évacue sous forme d'un écoulement puits-tourbillon dans une zone 2 d'isorépartition dans laquelle est introduite la charge d'hydrocarbure à craquer, au niveau de la zone en dépression relative générée par l'écoulement puits-tourbillon, la quantité de mouvement du gaz de combustion contenant la vapeur surchauffée étant suffisante par rapport à celle de la charge liquide pour provoquer la rupture de ladite charge liquide, sa pulvérisation et la prise en charge de 20 chaque goutte formée par un élément de volume gazeux associé, la quantité de chaleur apportée par le gaz de combustion étant suffisante pour permettre la vaporisation de cette charge, sa surchauffe et son craquage à la température désirée.

30 Pratiquement, la quantité de mouvement des éléments de volume de la phase gazeuse issue de la zone 1 est d'au moins 100 fois et de préférence entre 1 000 et 10 000 fois celle des éléments de volume associés de la phase liquide.

35 Contrairement à ce qui se passe pour les procédés classiques d'atomisation à distribution de type aléatoire des éléments de volume de la phase liquide, les transferts de chaleur peuvent être réalisés dans un temps très bref dans une zone d'isorépartition, en

raison de la qualité de contact entre les deux phases (effet dit isoflash).

Il suffit de choisir, dans ce cas, des pressions sur les gaz, faibles par rapport à la pression dans la zone de contact.

5 La vitesse d'introduction du liquide, lequel peut être éventuellement prédispersé, est généralement faible, inférieure à 10 m/s et de préférence inférieure à 5 m/s.

10 Selon le procédé de l'invention, la phase gazeuse puits-tourbillon est obtenue, in situ, au moyen des gaz servant à générer le gaz de combustion contenant la vapeur d'eau du procédé de vapocraquage.

15 La température de ce gaz de combustion va dépendre notamment de la nature de la charge à craquer et des produits finals que l'on veut privilégier, mais elle doit être en tout état de cause suffisante pour provoquer le craquage de la charge, en tout cas supérieure aux températures de craquage dans des réacteurs tubulaires qui sont de l'ordre de 800°- 900°C.

20 La température de cette phase gazeuse puits-tourbillon sera donc avantageusement la plus élevée possible, compte-tenu des possibilités de l'appareillage, c'est-à-dire pratiquement entre 1 000 et 2 500° C.

Ce gaz de combustion contenant de la vapeur d'eau surchauffée peut être obtenu par combustion d'un hydrocarbure.

25 La vapeur d'eau surchauffée produite dans la zone 1 peut aussi être obtenue par combustion directe d'hydrogène et d'oxygène, l'un au moins de ces réactifs étant introduit selon un écoulement hélicoïdal symétrique dans ladite zone.

30 On peut aussi introduire de l'hydrogène en excès. Cet hydrogène peut remplir plusieurs fonctions comme diluant thermique dans la zone 1 mais aussi comme participant chimique au craquage dans la zone 2.

On peut également utiliser une source d'oxygène non pure.

Eventuellement, on peut introduire une source d'oxygène en très faible proportion dans la zone 2 de contact et d'isorépartition.

35 De manière surprenante, l'on s'est aperçu que cette vapeur d'eau surchauffée, produite immédiatement avant la zone d'isorépartition dans laquelle se produit le craquage (au moins partiellement),

permet de pallier les inconvénients de l'art antérieur.

Bien que l'on ne soit pas en état d'expliquer de manière certaine l'action de la vapeur d'eau dans les conditions de l'invention, on pense que l'état physico-chimique dans lequel la vapeur d'eau s'y trouve n'est pas indifférent.

Comme dit précédemment, le procédé selon l'invention présente une grande souplesse par rapport à la charge introduite.

Il peut être mis en oeuvre dans un dispositif qui comprend :

- une chambre amont (1), à l'intérieur de laquelle a lieu la combustion nécessaire à la production de vapeur d'eau surchauffée

- une chambre aval (2) dans laquelle a lieu la réaction de craquage

- des moyens d'injection tangentiels et de répartition symétrique d'au moins une source gazeuse du groupe de l'hydrogène, des hydrocarbures et de l'oxygène

- un passage restreint aval, de manière à conférer au flux gazeux l'allure d'un écoulement puits-tourbillon symétrique

- au moins un moyen d'introduction axiale de la charge d'hydrocarbure à l'entrée de la chambre de craquage. Eventuellement, la charge peut être prédispersée afin de favoriser sa pulvérisation par l'écoulement puits-tourbillon issu de la chambre de combustion (1)

- des moyens pour effectuer une trempe sur les produits issus de la réaction.

Mais la présente invention sera plus aisément comprise à l'aide des exemples suivants, donnés à titre illustratif, réalisés à l'aide du dispositif illustré à la figure ci-annexée, avec le couple H_2/O_2 servant à former la vapeur d'eau surchauffée.

Celui-ci comprend une chambre de combustion (1) qui présente une enveloppe (3), fermée à sa partie aval par un passage restreint (4), un conduit (5) d'amenée tangentielle d'hydrogène, un conduit d'amenée (6) d'oxygène. L'enveloppe (3) se termine en aval par un convergent (7) dans lequel aboutit, selon l'axe de symétrie de rotation de la chambre (1) un dispositif d'injection (8) de la charge d'hydrocarbure, sensiblement au niveau du passage restreint (4), une chambre (2) de mise en contact prolongeant en aval la chambre (1) selon le même axe de symétrie. Par ailleurs, la chambre

(1) présente un moyen d'allumage (9), un espace annulaire de refroidissement (10) autour du dispositif d'injection (8) et un autre circuit de refroidissement (11) autour de ladite chambre (1). Enfin, un dispositif de trempe (12) est ménagé à la sortie de la chambre de contact (2).

EXEMPLES

La charge d'hydrocarbures est constituée par un carburant liquide hydrocarboné (fuel-oil domestique selon les normes françaises, de type 2 selon la norme ASTM).

Dans les exemples on fait varier le couple température/temps de séjour avec un dispositif de 20 cm de dimension hors-tout.

TABLEAU I

CONDITIONS OPERATOIRES

Exemples	Débit de charge volume chambre (2)	T/h m ³	Température chambre(2) ° C	Temps de séjour chambre(2) millisecondes
----------	---------------------------------------	-----------------------	----------------------------------	--

1	23,3		960	5
2	7,1		1 100	9
3	19		850	9

Les exemples 1 et 2 sont réalisés avec une chambre 2 en forme de bîcône comme sur la figure.

A l'exemple 3 on remplace le bîcône par un tube.

TABLEAU II

RESULTATS

5					
	Exemple	1	2	3	
10	Rendement en % en poids par rapport à la charge				
	H ₂	0.7	2.6	3.7	
	CH ₄	11.4	15.3	13.5	
	C ₂ H ₂	10.0	20.4	7.3	
15	C ₂ H ₄	28.3	27.3	30.4	
	C ₂ H ₆	3.1	1.7	2.2	
	C ₃ H ₄	2.0	1.5	1.3	
	C ₃ H ₆	12.9	5.6	11.4	
20	C ₃ H ₈	1.7		5.1	
	C ₄ H ₂	1.3		0.5	
	C ₄ H ₄	2.7	2.0	1.1	
	C ₄ H ₆	2.8	2.1	3.4	
25	C ₄ H ₈	4.3	2.1	4.7	
	C ₅ et +	15.0	12.1	13.2	
	C sous forme CO-CO ₂	2.9	5.5	2.8	

30 Sur ces exemples on observe :

- que le taux de transformation de la charge en moins de C₅ est supérieur à 80 %, c'est-à-dire qu'il est excellent, aussi bon que pour un naphta plus léger, par un procédé conventionnel (réacteur tubulaire), ce qui correspond à une meilleure performance.

35

0127519

- que le rendement en $C_2H_2 + C_2H_4 + C_3H_6$ est bon, de l'ordre de 50 %,

- que l'on peut faire varier simplement la sélectivité notamment en acétylène.

5 - que ces résultats sont obtenus avec un dispositif de faible dimension eu égard à l'encombrement de la chambre de réaction.

10 On a vérifié sur un hydrocarbure lourd (fuel-oil lourd selon les normes françaises de type 6 selon la norme ASTM) que le mélange constitué des hydrocarbures légers suivants ($CH_4 - C_2H_2 - C_2H_4 - C_3H_6$), dans les mêmes conditions qu'à l'essai 3, a une composition similaire à celle obtenue à partir de l'hydrocarbure léger précédent, ainsi que l'indique le tableau III.

TABLEAU III

COMPOSITION MOLAIRE DU MELANGE ($\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$)

TYPE DE FUEL	4	5	6	7	8	9
Essai						
Température	900	910	920	930	930	1010
% CH_4	21.3	20.6	23.6	21.8	23.9	25.1
% C_2H_4	49.3	50.7	52.7	51.8	53.1	44.5
% C_2H_2	10.8	10.9	10.1	12.4	11.4	25.5
% C_3H_6	18.6	17.9	13.6	13.9	11.6	4.9

REVENDEICATIONS

1) Procédé de vapocraquage d'hydrocarbures par contact direct non tubulaire, avec formation in situ du gaz de combustion contenant de la vapeur d'eau, caractérisé par le fait que le gaz de combustion sert à apporter l'énergie mécanique et thermique nécessaire d'une part à réaliser, in situ, la surface de transfert et d'autre part à assurer le craquage.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que dans une première zone 1, on introduit des réactifs gazeux de manière à ce que la phase gazeuse en résultant présente la forme d'un écoulement hélicoïdal symétrique, lesdits réactifs réagissant dans cette zone, de sorte à produire un gaz de combustion contenant de la vapeur d'eau surchauffée qui s'évacue sous forme d'un écoulement puits-tourbillon dans une zone 2 d'isorepartition dans laquelle est introduite la charge d'hydrocarbure à craquer, au niveau de la zone en dépression relative générée par l'écoulement puits-tourbillon, la quantité de mouvement du gaz de combustion contenant de la vapeur surchauffée étant suffisante par rapport à celle de la charge liquide pour provoquer la rupture de ladite charge liquide, sa pulvérisation et la prise en charge de chaque goutte formée par un élément de volume gazeux associé, la quantité de chaleur apportée par ledit gaz de combustion étant suffisante pour permettre la vaporisation de cette charge, sa surchauffe et son craquage à la température désirée.

3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que la quantité de mouvement des éléments de la phase gazeuse est d'au moins 100 fois et de préférence de 1.000 à 10.000 fois celle des éléments de volume de la phase liquide.

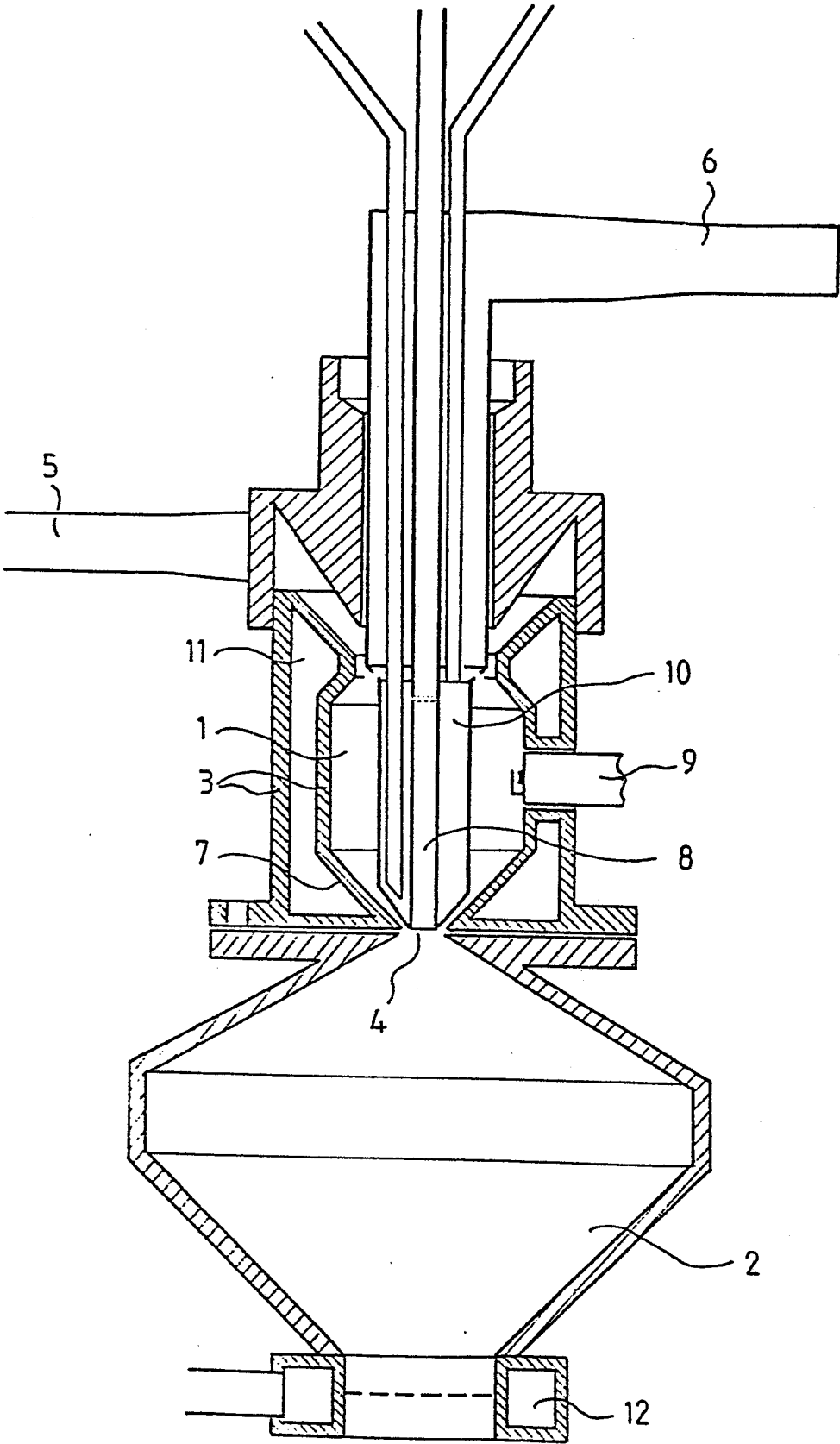
4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la température du gaz de combustion est supérieure à 800°C, avantageusement comprise entre 1.000 et 2.500° C.

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le gaz de combustion contenant de la vapeur d'eau surchauffée est obtenu par combustion d'un hydrocarbure.

6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la vapeur d'eau surchauffée est obtenue par combustion

directe d'hydrogène et d'oxygène, l'un au moins de ces réactifs étant introduit selon un écoulement hélicoïdal symétrique.

7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on introduit de l'hydrogène en excès.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0127519

Numéro de la demande

EP 84 40 0992

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
X	GB-A-1 174 870 (JAPANESE GEON) * Figures; revendications 1-8 *	1,2	C 10 G 9/38
Y		3-7	
Y	FR-A-2 236 916 (UNION CARBIDE) * Figure; revendications 1-8; exemple *	2-4,6	
X	DE-A-1 112 064 (HEINRICH KOPPERS) * Figure; revendications 1-3 *	1,2	
Y		3-5	
D,X	US-A-2 790 838 (SCHRADER) * Revendications 1-8; figures 1,4,5 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
Y	FR-A-2 294 225 (ERAP) * Revendications 1-5 *	7	C 10 G
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18-07-1984	Examineur MICHIELS P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	