

Description

La présente invention se rapporte à un procédé et un appareillage de craquage d'hydrocarbures en présence de vapeur d'eau, destinés à fabriquer des oléfines et des dioléfinés, en particulier de l'éthylène et du propylène. Elle consiste notamment à mettre en oeuvre un spectrophotomètre infrarouge permettant d'analyser les hydrocarbures alimentant un four de craquage, et à contrôler en fonction de cette analyse en particulier les rendements en oléfines et en dioléfinés.

Il est connu de réaliser le craquage ou la pyrolyse d'hydrocarbures en présence de vapeur d'eau, encore appelé vapocraquage, en faisant passer un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau dans un tube de craquage disposé dans un four chauffé à haute température. Les hydrocarbures sont soumis à une réaction de craquage qui les transforme notamment (I) en une fraction hydrocarbonée gazeuse comprenant notamment des oléfines comportant de 2 à 6 atomes de carbone, telles que l'éthylène, le propylène et l'isobutène, et des dioléfinés, telles que le butadiène et l'isoprène, (II) en une fraction hydrocarbonée liquide, encore appelée "gasoline de vapocraquage", comprenant notamment des hydrocarbures comportant de 5 à 12 atomes de carbone, (III) ainsi qu'en sous-produits indésirables, tels que le méthane.

Généralement, pour chaque type d'hydrocarbures à craquer, on choisit les conditions de la réaction de craquage qui permettent de fabriquer au moins un produit ou un groupe de produits, tel qu'une oléfine, une dioléfine ou une gasoline de vapocraquage, avec un rendement désiré et fixé par avance. On entend par rendement en un produit de la réaction de craquage, le rapport pondéral de la quantité fabriquée de ce produit à la quantité mise en oeuvre d'hydrocarbures. Cependant, il est courant d'observer qu'un four de craquage est alimenté en un mélange d'hydrocarbures dont la nature et la composition peuvent fréquemment varier au cours du temps, suivant l'origine de ces hydrocarbures. Il apparaît donc nécessaire de modifier les conditions de la réaction de craquage aussi souvent que la nature et la composition du mélange d'hydrocarbures changent, si l'on veut fabriquer au moins un produit ou un groupe de produits suivant un rendement désiré. Il en résulte que généralement on doit connaître et déterminer le plus fréquemment possible au cours de la réaction de craquage les caractéristiques des mélanges d'hydrocarbures à craquer. Cependant ces caractéristiques sont généralement déterminées par des mesures distinctes et spécifiques qui exigent pour chacune d'elles la mise en oeuvre d'un appareillage et d'une méthode analytique spécifiques, et qui demandent un temps relativement long. Aussi, lorsque la nature et la composition du mélange d'hydrocarbures varient au cours du temps, il en résulte que les conditions de la réaction de craquage sont modifiées avec un retard relativement important et qu'il n'est plus possible de maintenir les rendements souhaités à des valeurs fixées par avance. On comprend aisément l'importance de tels inconvénients, lorsqu'on connaît en outre la taille généralement considérable d'une installation industrielle de craquage d'hydrocarbures.

Il a été maintenant trouvé un procédé et un appareillage de vapocraquage d'hydrocarbures qui permettent d'éviter les inconvénients cités auparavant et de fabriquer des oléfines et des dioléfinés avec des rendements pouvant être fixés par avance à des valeurs désirées. L'un des buts de la présente invention est de contrôler la productivité en un ou plusieurs produits d'une réaction de vapocraquage d'hydrocarbures directement à l'aide des mesures d'absorbance dans le proche infrarouge du mélange d'hydrocarbures alimentant un tube de craquage. L'un des avantages du présent procédé est de pouvoir contrôler la réaction de vapocraquage en évitant de chercher à connaître et à mettre en évidence les caractéristiques physiques et/ou chimiques du mélange d'hydrocarbures à craquer. Plus précisément, toutes les données numériques obtenues par les mesures d'absorbance du mélange d'hydrocarbures à des longueurs d'onde choisies dans le proche infrarouge peuvent être utilisées à titre d'information pour le contrôle de la réaction de vapocraquage, en vue d'obtenir une productivité désirée P en l'un ou plusieurs produits de cette réaction. En particulier, la présente invention met en oeuvre un spectrophotomètre infrarouge qui, pendant la réaction de craquage, permet d'effectuer en un temps extrêmement court une série de mesures dont les résultats permettent de déterminer directement les conditions de la réaction nécessaires pour la fabrication d'oléfinés, de dioléfinés et d'autres produits de la réaction avec des rendements désirés.

La présente invention a donc pour objet un procédé de vapocraquage d'un mélange d'hydrocarbures consistant à faire passer de la vapeur d'eau et le mélange d'hydrocarbures à travers au moins un tube de craquage chauffé, procédé caractérisé en ce que le procédé est contrôlé (a) en analysant le mélange d'hydrocarbures alimentant le tube de craquage à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge pour déterminer n absorbances à n longueurs d'onde allant de $0,8$ à $2,6 \cdot 10^{-6}$ m, (b) en utilisant les résultats de n absorbances pour déterminer au moins une valeur V d'une des conditions de la réaction de vapocraquage, et (c) en opérant le vapocraquage à la valeur ou aux valeurs V ainsi déterminées, de façon à obtenir une valeur P désirée et fixée par avance de la productivité en un ou plusieurs produits de la réaction de vapocraquage.

L'un des caractères essentiels de la présente invention est d'effectuer pendant la réaction de vapocraquage des mesures d'absorbance sur le mélange d'hydrocarbures alimentant le tube de craquage à l'aide d'un

spectrophotomètre infrarouge fonctionnant selon la technique de réflexion, ou la technique de transmission, ou bien encore une combinaison de ces deux techniques. L'absorbance est généralement définie, d'après la loi de BEER-LAMBERT, comme étant le logarithme décimal du rapport entre l'intensité I_0 du rayonnement émis par le spectrophotomètre infrarouge et l'intensité I du rayonnement transmis et/ou réfléchi par le mélange d'hydrocarbures.

Plus particulièrement, il s'agit d'effectuer plusieurs fois pendant la réaction de vapocraquage une série de n mesures d'absorbance du mélange d'hydrocarbures, à n longueurs d'onde choisies dans le domaine du proche infrarouge, allant de $0,8$ à $2,6 \cdot 10^{-6}$ m, de préférence de $1,0$ à $2,5$, et plus particulièrement de $1,4$ à $2,5 \cdot 10^{-6}$ m. Le nombre n des mesures d'absorbance est généralement de 2 à 20 environ, de préférence de 2 à 10 . Le choix du nombre n des mesures d'absorbance est en partie lié à la précision avec laquelle on désire ensuite déterminer la valeur V d'au moins une des conditions de la réaction de vapocraquage. On peut, par exemple, choisir d'effectuer les mesures d'absorbance à des longueurs d'onde choisies parmi les suivantes, exprimées 10^{-6} m, ou des longueurs d'onde sensiblement voisines :

2,141-2,166-2,181-2,278-2,308-2,347-2,375-2,398-2,439-2,457 et 2,475.

Plus particulièrement, les mesures d'absorbance peuvent être effectuées aux 5 longueurs d'onde suivantes, exprimées en 10^{-6} m, ou à des longueurs d'onde sensiblement voisines : 2,278-2,308-2,398-2,439 et 2,475.

Les longueurs d'onde à utiliser dans le procédé en vue d'obtenir une productivité désirée P en l'un ou plusieurs produits d'une réaction de vapocraquage peuvent être choisies par des méthodes statistiques mettant en oeuvre des analyses factorielles et des régressions multilinéaires, au cours d'une procédure d'étalonnage. Cette dernière peut consister notamment à faire varier la nature du mélange d'hydrocarbures à craquer et les conditions de la réaction, selon un plan d'expériences orthogonal, réalisé dans un tube de craquage d'une unité de production industrielle ou dans un tube de craquage de laboratoire, en particulier d'un micropyrolyseur, et à choisir les longueurs d'onde dans le proche infrarouge, de telle sorte qu'on puisse déterminer avec une précision optimale et suffisante pour réaliser le procédé une relation corrélatrice liant la productivité P aux n résultats R_i des n mesures d'absorbance et aux valeurs V des conditions de la réaction. Les longueurs d'onde généralement choisies sont celles dont l'amplitude d'absorbance varie beaucoup au cours de la procédure d'étalonnage.

Une autre caractéristique essentielle de la présente invention est de fixer en un temps extrêmement court, en fonction des mesures d'absorbance, au moins une des conditions de la réaction de craquage de telle sorte que la productivité en un ou plusieurs produits de la réaction soit égale à une valeur désirée P . Les conditions de la réaction de vapocraquage sont celles habituellement connues pour ce type de réaction et peuvent être notamment choisies parmi les débits en vapeur d'eau et en mélange d'hydrocarbures alimentant le tube de craquage, la température de craquage en un point quelconque de ce tube, notamment à l'entrée ou à la sortie de la zone de radiation du four, la pression de craquage en un point quelconque de ce tube, notamment à la sortie de la zone de radiation du four, ainsi que le rapport pondéral entre la quantité mise en oeuvre du mélange d'hydrocarbures et celle de vapeur d'eau.

Par ailleurs, l'un des objets de la présente invention est de contrôler le procédé de vapocraquage en fixant par avance à une valeur P désirée la productivité d'un ou plusieurs produits issus de la réaction de craquage. En particulier on peut fixer la productivité en une oléfine telle que l'éthylène, le propylène ou le butène-1, la productivité en une dioléfine telle que le butadiène, ou encore la productivité en plusieurs produits de la réaction tels que la "gasoline de vapocraquage". La productivité en un ou plusieurs produits de la réaction peut être définie par le débit de production, correspondant à la quantité fabriquée du ou des produits par unité de temps. La productivité peut être également définie comme étant le rendement de la réaction de craquage en un ou plusieurs produits. Elle peut encore être définie par un rapport entre deux quantités de produits fabriquées, comme par exemple le rapport entre les quantités fabriquées d'éthylène et de propylène, ou le rapport entre les quantités fabriquées d'hydrocarbures ayant 3 atomes de carbone et d'hydrocarbures ayant 4 atomes de carbone. Dans ce cas ce rapport est une indication de la sélectivité de la réaction de craquage entre deux produits ou deux groupes de produits.

Le procédé de la présente invention consiste notamment à déterminer la valeur V d'une au moins des conditions de la réaction de vapocraquage directement en fonction des n résultats R_i issus de chaque série des n mesures d'absorbance, ainsi qu'en fonction d'au moins une valeur désirée P d'une productivité. Ainsi, chaque fois qu'on réalise une série des n mesures d'absorbance, l'une au moins des conditions de la réaction de craquage est fixée à une valeur V qui permet d'obtenir la productivité désirée. En pratique, on réalise plusieurs séries des n mesures d'absorbance et par conséquent on détermine la valeur V plusieurs fois pendant la réaction de vapocraquage, de préférence périodiquement au cours du temps, par exemple une fois par jour ou par heure, ou encore un fois toutes les 5 ou 15 minutes.

Par ailleurs, la valeur V d'une des conditions de la réaction de vapocraquage peut être avantageusement

déterminée au moyen d'une relation corrélatrice liant la condition de la réaction à plusieurs variables. Ces variables sont constituées notamment par les n résultats R_i des n mesures d'absorbance, par au moins une valeur désirée P de la productivité et éventuellement par une ou plusieurs autres conditions de la réaction. La relation corrélatrice peut être préalablement établie au moyen d'une régression multivariée effectuée à partir des valeurs de productivité en produits obtenus dans des conditions de craquage différentes pour divers mélanges d'hydrocarbures. Elle peut être en particulier une fonction linéaire des n résultats R_i des n mesures d'absorbance, d'une valeur P d'au moins une productivité et éventuellement d'une valeur V d'au moins une des conditions de la réaction. La relation corrélatrice peut être, par exemple, de la forme générale :

$$P = a + \sum_i b_i \cdot R_i + \sum_m c_m \cdot V_m$$

forme dans laquelle P représente une valeur de la productivité en l'un des produits de la réaction, R_i représente une des valeurs des n mesures d'absorbance avec i variant de 1 à n , V_m représente une des valeurs des conditions de la réaction, m représente le nombre des conditions de la réaction contrôlées et a , b_i et c_m représentent des coefficients numériques, négatifs ou positifs, entiers ou décimaux.

La relation corrélatrice peut également être une fonction algébrique de ces mêmes variables et peut contenir des produits ou des quotients de ces variables, par exemple, sous l'une des formes générales suivantes :

$$\begin{aligned} & P = a + \sum_{ij} (b_i + k_{ij} \cdot R_j) R_i + \sum_m c_m \cdot V_m \\ \text{ou} & P = a + \sum_{ij} (b_i + k_{ij}/R_j) R_i + \sum_m c_m \cdot V_m \\ \text{ou} & P/V_1 = a + \sum_{ij} (b_i + k_{ij} \cdot R_j) R_i + \sum_m c_m \cdot V_m \\ \text{ou} & P/V_1 = a + \sum_{ij} (b_i + k_{ij}/R_j) R_i + \sum_m c_m \cdot V_m \\ \text{ou} & P/P_1 = a + \sum_{ij} (b_i + k_{ij} \cdot R_j) R_i + \sum_m c_m \cdot V_m \\ \text{ou} & P/P_1 = a + \sum_{ij} (b_i + k_{ij}/R_j) R_i + \sum_m c_m \cdot V_m \end{aligned}$$

formes dans lesquelles les variables et les paramètres ont les mêmes définitions que précédemment, V_1 représente l'une des valeurs V_m des conditions de la réaction, k_{ij} représente un coefficient numérique, négatif ou positif, entier ou décimal, R_j représente une des valeurs des n mesures d'absorbance avec j étant différent de i et variant de 1 à n , et P et P' représentent des valeurs de la productivité en deux produits de la réaction. Cette relation corrélatrice dépend du type de spectrophotomètre infrarouge utilisé, des conditions dans lesquelles on l'utilise, des n des longueurs d'onde choisies, ainsi que du ou des produits de la réaction de craquage dont on veut fixer par avance la productivité.

Lorsque le procédé consiste, en particulier, à contrôler le procédé en fixant deux ou plusieurs conditions de la réaction de craquage, il convient de déterminer une valeur V appropriée pour chacune de ces conditions, en particulier à l'aide de relations corrélatrices telles que définies précédemment.

La détermination de la valeur V peut être avantageusement réalisée au moyen d'un calculateur. Ce dernier a pour fonction de calculer la valeur V à partir des variables dont elle dépend, en particulier des n résultats R_i des n mesures d'absorbance et d'au moins une valeur désirée P . Lorsque le calculateur est relié directement au spectrophotomètre infrarouge, l'acquisition des n résultats R_i par le calculateur est pratiquement instantanée, et la détermination complète de la valeur V peut durer quelques minutes, généralement moins de 2 minutes.

Lorsque la valeur V d'une condition de la réaction de craquage est ainsi déterminée, le procédé est contrôlé en opérant et en conduisant la réaction à cette valeur par des moyens connus en eux-mêmes, en particulier

à l'aide d'un ordinateur de procédé relié de préférence à des moyens de régulation capables de maintenir la condition à la valeur V déterminée, jusqu'au moment où une nouvelle série de n mesures d'absorbance est réalisée. Si la nature et/ou la composition du mélange d'hydrocarbures à craquer ont changé dans l'intervalle entre deux séries successives de n mesures d'absorbance, une nouvelle valeur V sera alors déterminée à partir de la dernière série de mesures effectuée et la condition de la réaction de craquage sera immédiatement corrigée et fixée à cette nouvelle valeur, afin de maintenir la productivité en un ou plusieurs produits de la réaction à la valeur désirée P, fixée par avance.

L'un des principaux avantages du procédé de la présente invention est de pouvoir maintenir à une valeur constante la productivité en un ou plusieurs produits de la réaction de craquage, quelles que soient les fluctuations de la nature ou de la composition du mélange d'hydrocarbures alimentant le tube de craquage. En particulier, il est tout à fait remarquable de constater que, grâce à ce procédé, les corrections des conditions de la réaction de craquage sont apportées en un temps extrêmement court, ce qui permet d'éviter toute dérive, même momentanée, de la réaction, vers la fabrication de produits indésirables ou de produits obtenus avec des productivités insatisfaisantes. Ce résultat est obtenu en particulier grâce au fait que le procédé ne comporte aucune étape consistant dans la recherche ou la détermination des caractéristiques physiques et/ou chimiques du mélange d'hydrocarbures à craquer. Les résultats des mesures d'absorbance peuvent être directement utilisés sous forme de données numériques dans les relations corrélatives liants ceux-ci à la productivité désirée P et aux valeurs V des conditions de la réaction de vapocraquage. Il est notamment surprenant de constater qu'il est maintenant possible de contrôler un procédé de vapocraquage à un niveau de productivité donné et qu'il peut tolérer de grandes variations de la qualité des hydrocarbures alimentant le tube de craquage, par exemple aussi bien des hydrocarbures liquides comportant environ de 5 à 15 atomes de carbone, tels que le naphta, les essences légères et le gas-oil, que des hydrocarbures gazeux tels que des alcanes comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement en mélange avec des alcènes comportant de 2 à 6 atomes de carbone, ou avec du méthane et des alcanes comportant de 5 à 6 atomes de carbone, en particulier le gaz naturel, le gaz de pétrole liquéfié, encore appelé LPG, l'éthane, le propane, le butane, ou des produits secondaires légers provenant du vapocraquage d'hydrocarbures liquides.

En fonction de la nature et de la composition du mélange d'hydrocarbures à craquer, les conditions de la réaction de craquage peuvent être corrigées instantanément et fixées à des valeurs V comprises dans des limites connues. En particulier, la température du mélange réactionnel à l'entrée de la zone de radiation du four peut être d'environ 400°C à 700°C, la température du mélange réactionnel à la sortie de cette zone peut être d'environ 720°C à 800°C, la pression dans le tube de craquage à la sortie de cette zone peut être de 120 kPa à 240 kPa, le rapport pondéral de la quantité mise en oeuvre du mélange d'hydrocarbures à celle de vapeur d'eau peut être de 1 à 6 environ.

Par ailleurs, la température du mélange réactionnel circulant dans le tube de craquage peut augmenter depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation du four selon un profil tel que celui décrit dans les demandes de brevet européen n°252355 et n°252356.

La présente invention a également pour objet un appareillage spécialement conçu pour pouvoir mettre en oeuvre le procédé décrit précédemment. L'appareillage comprend, d'une part, un four de vapocraquage d'hydrocarbures comportant essentiellement une enceinte thermique munie de moyens de chauffe et traversée par au moins un tube de craquage, et, d'autre part, un spectrophotomètre infrarouge apte à fonctionner dans au moins une zone du domaine du proche infrarouge allant de 0,8 à $2,6 \cdot 10^{-6}$ m environ et destiné à effectuer des mesures d'absorbance du mélange d'hydrocarbures alimentant le tube de craquage. Les moyens de chauffe de l'enceinte thermique du four de craquage sont généralement constitués par des brûleurs dont la disposition dans l'enceinte, la taille et le réglage peuvent être choisis ou adaptés à volonté, de telle sorte que la puissance thermique appliquée le long du tube de craquage est répartie d'une façon plus ou moins homogène, en particulier telle que décrite dans les demandes de brevet européen n°252355 et n°252356. Le tube de craquage peut être disposé horizontalement ou verticalement à travers l'enceinte thermique, notamment dans la zone de radiation du four. Il peut comporter un volume réactionnel qui est constant ou qui varie entre la première et la deuxième moitiés de la longueur du tube de craquage, depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation du four, comme décrit dans les demandes de brevet européen n°252355 et n°252356.

Les mesures d'absorbance du mélange d'hydrocarbures alimentant le tube de craquage sont effectuées à l'aide du spectrophotomètre infrarouge décrit précédemment. Ce dernier peut être du type spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier. Il peut être, en outre, avantageusement combiné à un calculateur destiné à déterminer la valeur V d'au moins une des conditions de la réaction de craquage, grâce à un programme de calcul contenant l'une au moins des relations corrélatives liant cette condition aux variables dont elle dépend.

Le four de vapocraque peut être par ailleurs combiné à un ordinateur de procédé et à des systèmes de régulation qui permettent de fixer et de régler automatiquement ces conditions aux valeurs V déterminées. D'une manière avantageuse, l'ordinateur de procédé peut également comprendre le programme du calculateur

permettant de calculer la valeur V.

Le spectrophotomètre infrarouge peut être disposé à proximité de la conduite d'alimentation du four en mélange d'hydrocarbures ou de l'enceinte de stockage de ce mélange, ou bien à une distance plus ou moins éloignée de ceux-ci. Il peut être équipé de moyens de transmission d'informations tels que des fibres optiques adaptées à ce type particulier d'analyse. Dans ce cas, ces mesures sont avantageusement effectuées directement en temps réel, c'est-à-dire en ligne sur la conduite d'alimentation du four en mélange d'hydrocarbures, ou sur l'enceinte de stockage de ce mélange. On peut également installer un système de prise d'échantillons du mélange d'hydrocarbures à craquer, comprenant soit un dispositif manuel essentiellement constitué d'un sas muni de robinets, soit un dispositif automatique commandé par un automate programmable. Ce système peut être, dans ce cas, disposé sur la conduite d'alimentation du four en mélange d'hydrocarbures, ou sur l'enceinte de stockage de ce mélange. Les mesures d'absorbance peuvent être aussi réalisées en temps non réel, c'est-à-dire en temps différé.

La présente invention s'avère particulièrement utile dans des installations industrielles de vapocraquage ayant une taille et une capacité de production considérables. En effet, grâce à ce procédé, tout écart de productivité engendré par des fluctuations de la nature et de la composition du mélange d'hydrocarbures à craquer est notablement réduit, sinon supprimé, évitant ainsi la fabrication soit de produits indésirables, soit de produits obtenus avec une productivité insatisfaisante.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent la présente invention.

Exemple 1

Fabrication d'éthylène par réaction de vapocraquage d'un naphta de composition variable avec un rendement en éthylène fixé à 22%.

Une réaction de vapocraquage d'un naphta est réalisée dans un four comprenant essentiellement une enceinte thermique de radiation en briquetage, constituée d'un parallélépipède rectangulaire ayant une longueur interne de 9,75 m, une largeur interne de 1,70 m et une hauteur interne de 4,85 m. Dans cette enceinte thermique est disposé un tube de craquage en acier réfractaire à base de nickel et de chrome ayant une longueur totale de 80 m, un diamètre interne de 108 mm et une épaisseur de 8 mm. Le tube de craquage a la forme d'un serpentín comprenant 8 sections droites horizontales, d'égale longueur chacune, reliées entre elles par des coudes.

L'enceinte thermique de radiation du four est munie de brûleurs disposés sur les murs de l'enceinte, suivant 5 rangées horizontales, situées à égale distance les unes des autres. La puissance thermique de l'ensemble de ces brûleurs est répartie d'une façon homogène entre ces 5 rangées.

Le tube de craquage est alimenté, d'une part, en vapeur d'eau suivant un débit constant de 900 kg/h et, d'autre part, en un naphta de composition variable au cours du temps, suivant un débit constant de 2800 kg/h. En une période de 24 h, la composition du naphta utilisé varie de telle sorte que sa teneur pondérale en paraffines passe de 72% à 68%, sa teneur pondérale en composés naphéniques de 20% à 23%, sa teneur pondérale en composés aromatiques de 8% à 9%, et sa densité de 0,713 à 0,719.

La pression du mélange réactionnel à la sortie de la zone de radiation du four est d'environ 165 kPa. La température de craquage T à la sortie de cette zone est variable au cours de cette fabrication et est déterminée de telle sorte que le rendement en éthylène soit constamment égal à 22%. La température de craquage à l'entrée de la zone de radiation du four, initialement voisine de 550°C, subit au cours du temps de légères variations du fait de celles de la température T de sortie.

Une fois toutes les 15 minutes, un échantillon de naphta alimentant le tube de craquage est analysé au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge "INFRAALYZER 500" ®, vendu par BRAN-LUEBBE (Etats-Unis d'Amérique). A chaque analyse, une série de 5 mesures d'absorbance est réalisée selon une technique combinant la transmission et la réflexion et correspondant à la loi d'absorption de BEER-LAMBERT, aux 5 longueurs d'onde suivantes, exprimées en 10^{-6} m :

2,278-2,308-2,398-2,439 et 2,475. Les résultats de ces 5 mesures sont respectivement notés R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 .

Ces résultats sont transmis à un ordinateur de procédé "SOLAR 16/65" ® vendu par BULL (France), directement relié au spectrophotomètre infrarouge. L'ordinateur de procédé est, en particulier, muni d'un programme permettant de calculer la valeur de la température de craquage T à la sortie de la zone de radiation du four en fonction des résultats R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 des 5 mesures d'absorbance, du rendement en éthylène, RE, désiré et fixé par avance à 22%, par application de la relation corrélatrice suivante :

$$T = 509 + 11,63 RE + 326 R_1 - 448 R_2 + 688 R_3 - 692 R_4 + 611 R_5$$

avec T exprimé en degré Celsius. Lorsque la valeur de la température de craquage T est ainsi déterminée, l'ordinateur de procédé fixe aussitôt la température de craquage à la sortie de la zone de radiation du four à cette valeur.

Durant la période de 24 h où la composition du naphta a varié comme indiqué ci-dessus, on observe que la température de craquage T a elle-même varié dans une gamme allant de 788°C à 806°C. Pendant cette même période, on constate que la production d'éthylène est restée constamment à 616 kg/h et que par conséquent le rendement en éthylène a été maintenu à 22%, malgré les variations de la composition du naphta.

Exemple 2

Fabrication d'éthylène et de propylène par réaction de vapocraquage d'un naphta de composition variable, avec un rapport entre le rendement en propylène et celui en éthylène fixé à 0,6.

La réaction de craquage est réalisée dans un four identique à celui décrit à l'exemple 1.

Le tube de craquage est alimenté, d'une part, en vapeur d'eau suivant un débit constant de 964 kg/h et, d'autre part, en un naphta de composition variable au cours du temps, suivant un débit constant de 3000 kg/h. En une période de 24 h, la composition du naphta utilisé varie de telle sorte que sa teneur pondérale en paraffines passe de 68% à 76%, sa teneur pondérale en composés naphéniques passe de 23% à 19%, sa teneur pondérale en composés aromatiques passe de 9% à 5% et sa densité de 0,719 à 0,697.

La pression du mélange réactionnel à la sortie de la zone de radiation du four est d'environ 165 kPa. La température de craquage T à la sortie de cette zone est variable au cours de cette fabrication et est déterminée de telle sorte que le rapport entre le rendement en propylène et celui en éthylène soit constamment égal à 0,6. La température de craquage à l'entrée de la zone de radiation du four, initialement voisine de 550°C, subit au cours du temps de légères variations du fait de celles de la température T de sortie.

Une fois toutes les 15 minutes, un échantillon de naphta alimentant le tube de craquage est analysé au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge "INFRAALYZER 500" R, vendu par BRAN-LUEBBE (Etats-Unis d'Amérique). A chaque analyse, une série de 5 mesures d'absorbance est réalisée selon une technique combinant la transmission et la réflexion et correspondant à la loi d'absorption de BEER-LAMBERT, aux 5 longueurs d'onde suivantes, exprimées en 10^{-6} m :

2,278-2,308-2,398-2,439 et 2,475. Les résultats de ces 5 mesures sont respectivement notés M_1 , M_2 , M_3 , M_4 et M_5 .

Ces résultats sont transmis à un ordinateur de procédé "SOLAR 16/65" ® vendu par BULL (France), directement relié au spectrophotomètre infrarouge. L'ordinateur de procédé est, en particulier, muni d'un programme permettant de calculer la valeur de la température de craquage T à la sortie de la zone de radiation du four en fonction des résultats M_1 , M_2 , M_3 , M_4 et M_5 des 5 mesures d'absorbance, du rapport (RP/RE) entre le rendement en propylène et celui en éthylène, désiré et fixé par avance à 0,6, par application de la relation corrélatrice suivante :

$$T = 994 - 357 \text{ RP/RE} + 161 M_1 - 222 M_2 + 341 M_3 - 342 M_4 + 303 M_5$$

avec T exprimé en degré Celsius.

Lorsque la valeur de la température de craquage T est ainsi déterminée, l'ordinateur de procédé fixe aussitôt la température de craquage à la sortie de la zone de radiation du four à cette valeur.

Durant la période de 24 h où la composition du naphta a varié comme indiqué ci-dessus, on observe que la température de craquage T a elle-même varié dans une gamme allant de 800°C à 785°C. Pendant cette même période, on constate que le rapport entre le rendement en propylène et celui en éthylène est resté constamment à 0,6, malgré les variations de la composition du naphta.

Exemple 3

Fabrication d'éthylène selon un débit constant de 0,640 T/h et de propylène selon un débit constant de 0,370 T/h par réaction de vapocraquage d'un naphta de composition variable.

La réaction de craquage est réalisée dans un four identique à celui décrit à l'exemple 1. Le tube de craquage est alimenté en vapeur d'eau et en naphta de composition variable au cours du temps. En une période de 24

heures la composition du naphta utilisé varie de telle sorte que sa teneur pondérale en paraffines passe de 76% à 72%, sa teneur pondérale en composés naphthéniques de 19% à 20%, sa teneur pondérale en composés aromatiques de 5% à 8% et sa densité de 0,697 à 0,713.

La pression du mélange réactionnel à la sortie de la zone de radiation du four est d'environ 165 kPa. La température de craquage T à la sortie de la zone de radiation du four et le débit Q d'alimentation du tube en naphta sont variables au cours de cette fabrication et sont déterminés de telle sorte que les débits de production en éthylène et en propylène soient respectivement et constamment égaux à 0,640 T/h et 0,370 T/h. La température de craquage à l'entrée de la zone de radiation du four, initialement voisine de 550°C, subit au cours du temps de légères variations du fait de celles de la température T de sortie. Le débit d'alimentation en vapeur d'eau varie dans le temps de telle sorte que le rapport pondéral de la quantité mise en oeuvre du mélange d'hydrocarbures à celle de vapeur d'eau est constamment de 3.

Une fois toutes les 10 minutes un échantillon de naphta alimentant le tube de craquage est analysé au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge "INFRAALYZER 500" ® vendu par BRAN-LUEBBE (Etats-Unis d'Amérique). A chaque analyse, une série de 5 mesures d'absorbance est réalisée selon une technique combinant la transmission et la réflexion et correspondant à la loi d'absorption de BEER-LAMBERT, aux 5 longueurs d'ondes suivantes, exprimées en 10^{-6} m = 2,278-2,308-2,398-2,439 et 2,475. Les résultats de ces 5 mesures sont respectivement notés L_1 , L_2 , L_3 , L_4 et L_5 .

Ces résultats sont transmis à un ordinateur de procédé "SOLAR 16/65" ® vendu par BULL (France) directement relié au spectrophotomètre infrarouge. L'ordinateur de procédé est en particulier muni d'un programme permettant de calculer la valeur du débit Q d'alimentation en naphta du tube de craquage, et de la température de craquage T à la sortie de la zone de radiation du four en fonction des résultats L_1 , L_2 , L_3 , L_4 et L_5 du débit de production en éthylène Q_E fixé à 0,640 T/h et du débit de production en propylène Q_P fixé à 0,370 T/h par application des deux relations corrélatives suivantes :

$$100 Q_E = Q(-36,4 + 0,086 T - 2,65 Q - 28 L_1 + 38,5 L_2 - 59,2 L_3 + 59,5 L_4 - 52,56 L_5)$$

$$Q_P = Q_E (2,552 - 0,0028 T + 0,0775 Q + 0,451 L_1 - 0,6206 L_2 + 0,954 L_3 - 0,958 L_4 + 0,847 L_5)$$

avec T exprimé en degré Celsius et les débits Q, Q_E , Q_P en tonne/heure.

Lorsque les valeurs de la température de craquage T et le débit d'alimentation Q en naphta du tube de craquage sont ainsi déterminées, l'ordinateur de procédé fixe aussitôt la température de craquage à la sortie de la zone de radiation du four et le débit d'alimentation en naphta du tube de craquage à ces valeurs.

Durant la période de 24 heures pendant laquelle la composition du naphta a varié comme indiqué ci-dessus, on observe que la température de craquage T a elle-même varié dans une gamme allant de 789°C à 795°C, tandis que le débit d'alimentation Q en naphta du tube de craquage a varié dans une gamme allant de 2,8 T/h à 2,9 T/h. Pendant cette même période, on constate que le débit de production en éthylène est resté constamment à 0,640 T/h et le débit de production en propylène est resté constamment à 0,370 T/h, malgré les variations de la composition du naphta.

Revendications

1. Procédé de vapocraquage d'un mélange d'hydrocarbures consistant à faire passer de la vapeur d'eau et le mélange d'hydrocarbures à travers au moins un tube de craquage chauffé, procédé caractérisé en ce que le procédé est contrôlé (a) en analysant le mélange d'hydrocarbures alimentant le tube de craquage à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge pour déterminer n absorbances à n longueurs d'onde allant de 0,8 à 2,6 10^{-6} m, (b) en utilisant les résultats des n absorbances pour déterminer au moins une valeur V d'une des conditions de la réaction de vapocraquage, et (c) en opérant le vapocraquage à la valeur ou aux valeurs ainsi déterminées, de façon à obtenir une valeur P désirée et fixée par avance de la productivité en un ou plusieurs produits de la réaction de vapocraquage.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la condition de la réaction de vapocraquage est choisie parmi les débits en vapeur d'eau et en mélange d'hydrocarbures alimentant le tube de craquage, la température de craquage ou la pression de craquage en un point quelconque de ce tube, ainsi que le rapport pondéral entre la quantité mise en oeuvre du mélange d'hydrocarbures et celle de vapeur d'eau.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la productivité en un ou plusieurs produits de la réaction est définie par un rendement, par un débit ou par un rapport entre deux quantités de produits ou de groupes de produits fabriqués.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nombre n d'absorbances est de 2 à 20.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les absorbances sont effectuées à des longueurs d'onde exprimées en $\cdot 10^{-6}$ m, ou des longueurs d'onde sensiblement voisines, choisies parmi 2,141-2,166-2,181-2,278-2,308-2,347-2,375-2,398-2,439-2,457 et 2,475.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la valeur V est déterminée au moyen d'une relation corrélatrice linéaire ou algébrique, liant la condition de la réaction de craquage aux n résultats R_i des n mesures d'absorbance, à au moins une valeur désirée P d'une productivité en un ou plusieurs produits de la réaction et éventuellement à une ou plusieurs autres conditions de la réaction.

7. Appareillage pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend, d'une part, un four de vapocraquage d'hydrocarbures comportant essentiellement une enceinte thermique munie de moyens de chauffe et traversée par au moins un tube de craquage, et, d'autre part, un spectrophotomètre infrarouge apte à fonctionner dans au moins une zone du domaine du proche infrarouge allant de $0,8$ à $2,6 \cdot 10^{-6}$ m et destiné à effectuer des mesures d'absorbance du mélange d'hydrocarbures alimentant le tube de craquage.

8. Appareillage selon la revendication 7, caractérisé en ce que le spectrophotomètre infrarouge est combiné à un calculateur destiné à déterminer la valeur V d'une au moins des conditions de la réaction de craquage, grâce à un programme de calcul contenant une relation corrélatrice linéaire ou algébrique liant la condition de la réaction aux n résultats R_i des n mesures d'absorbance, à au moins une valeur désirée P d'une productivité en un ou plusieurs produits de la réaction, et éventuellement à une ou plusieurs autres conditions de la réaction.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Dampfcracken einer Mischung von Kohlenwasserstoffen, welches darin besteht, daß Wasserdampf und die Mischung von Kohlenwasserstoffen durch mindestens eine gehetzte Crackröhre geleitet werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontrolliert wird, indem (a) die die Crackröhre speisende Mischung von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe eines Infrarot-Spektrofotometers zur Bestimmung von n Absorptionen bei n Wellenlängen in einem Bereich von $0,8$ bis $2,6 \cdot 10^{-6}$ m analysiert wird, (b) die Resultate der n Absorptionen zur Bestimmung von mindestens einem Wert V einer der Bedingungen der Dampfcrackreaktion verwendet werden, und (c) das Dampfcracken mit dem/den so bestimmten Wert(en) betrieben wird, sodaß ein zuvor festgelegter Sollwert P für die Produktivität an einem oder mehreren Produkten der Dampfcrackreaktion erzielt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bedingung der Dampfcrackreaktion ausgewählt ist aus den Durchflußmengen des Wasserdampfs und der Kohlenwasserstoffmischung, die die Crackröhre speisen, der Cracktemperatur oder dem Crackdruck an irgendeiner Stelle dieser Röhre sowie dem Gewichtsverhältnis zwischen der eingesetzten Menge an Kohlenwasserstoffmischung und jener an Wasserdampf.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Produktivität an einem oder mehreren Reaktionsprodukten durch eine Ausbeute, durch eine Durchflußmenge oder durch ein Verhältnis zwischen zwei Mengen von erzeugten Produkten oder Produktgruppen definiert ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zahl n der Absorptionen 2 bis 20 beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionen bei Wellenlängen bewirkt werden, die in $\cdot 10^{-6}$ m ausgedrückt werden, oder bei im wesentlichen benachbarten Wellenlängen, ausgewählt aus 2,141-2,166-2,181-2,278-2,308-2,347-2,375-2,398-2,439-2,457 und 2,475.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wert V mittels einer linearen oder algebraischen Korrelationsgleichung bestimmt wird, in welcher die Bedingung der Crackreaktion mit n Resultaten R_i der n Absorptionsmessungen, mit mindestens einem Sollwert P für eine Produktivität an einem oder mehreren Reaktionsprodukten und gegebenenfalls mit einer oder mehreren anderen Reaktionsbedingungen in Beziehung gebracht wird.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einerseits einen Ofen zum Dampfcracker von Kohlenwasserstoffen mit im wesentlichen einer Wärmehöhle, die mit Heizeinrichtungen versehen und von mindestens einer Crackröhre durchsetzt ist, und andererseits ein Infrarot-Spektrofotometer, das in mindestens einem Bereich des nahen Infrarotgebiets, der von $0,8$ bis $2,6 \cdot 10^{-6}$ m geht, funktioniert und zur Durchführung von Absorptionsmessungen der die Crackröhre speisenden Kohlenwasserstoffmischung bestimmt ist, umfaßt.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Infrarot-Spektrofotometer mit einem Rechner zur Bestimmung des Werts V mindestens einer der Bedingungen der Crackreaktion mit Hilfe eines

Rechenprogramms, das eine lineare oder algebraische Korrelationsgleichung enthält, in der die Bedingung der Crackreaktion mit n Resultaten R_i der n Absorptionsmessungen, mit mindestens einem Sollwert P für eine Produktivität an einem oder mehreren Reaktionsprodukten und gegebenenfalls mit einer oder mehreren anderen Reaktionsbedingungen in Beziehung gebracht wird, kombiniert ist.

Claims

1. Process for steam cracking a hydrocarbon mixture, consisting in passing steam and the hydrocarbon mixture through at least one heated cracking tube, the process being characterised in that it is controlled by (a) analysing the hydrocarbon mixture feeding the cracking tube using an infrared spectrophotometer to determine n absorbance readings and n wavelengths ranging from 0.8 to 2.6×10^{-6} m, (b) using the n absorbance results to determine at least one value V of one of the conditions of the steam cracking reaction, and (c) performing the steam cracking at the value or values thus determined, so as to obtain a desired preset value P of the productivity with respect to one or more products of the steam cracking reaction.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the condition of the steam cracking reaction is chosen from the flow rates of water and of the hydrocarbon mixture feeding the cracking tube, the cracking temperature or the cracking pressure at any point in this tube, and also the weight ratio of the quantity of the hydrocarbon mixture employed to that of steam.

3. Process according to Claim 1, characterised in that the productivity with respect to one or more products of the reaction is defined by a yield, by a flow rate or by a ratio between two quantities of products or of groups of products manufactured.

4. Process according to Claim 1, characterised in that the number n of absorbance readings is from 2 to 20.

5. Process according to Claim 1, characterised in that the absorbance readings are performed at wavelengths, expressed in $\times 10^{-6}$ m, or substantially similar wavelengths, chosen from 2.141, 2.166, 2.181, 2.278, 2.308, 2.347, 2.375, 2.398, 2.439, 2.457 and 2.475.

6. Process according to Claim 1, characterised in that the value V is determined by means of a linear or algebraic correlation relationship relating the condition of the cracking reaction to the n results R_i of the n absorbance measurements, to at least one desired value P of a productivity with respect to one or more products of the reaction and, if appropriate, to one or more other conditions of the reaction.

7. Apparatus for carrying out the process according to Claim 1, characterised in that it comprises, on the one hand a hydrocarbon steam-cracking furnace essentially containing a heating chamber equipped with means of heating and traversed by at least one cracking tube, and on the other hand an infrared spectrophotometer capable of operating in at least one range of the near infrared region extending from 0.8 to 2.6×10^{-6} m and intended for performing absorbance measurements of the hydrocarbon mixture feeding the cracking tube.

8. Apparatus according to Claim 7, characterised in that the infrared spectrophotometer is combined with a computer intended for determining the value V of at least one of the conditions of the cracking reaction, by means of a calculation programme containing a linear or algebraic correlation relationship relating the condition of the reaction to the n results R_i of the n absorbance measurements, to at least one desired value P of a productivity with respect to one or more products of the reaction and, if appropriate, to one or more other conditions of the reaction.



Rechenprogramms, das eine lineare oder algebraische Korrelationsgleichung enthält, in der die Bedingung der Crackreaktion mit n Resultaten R_i der n Absorptionsmessungen, mit mindestens einem Sollwert P für eine Produktivität an einem oder mehreren Reaktionsprodukten und gegebenenfalls mit einer oder mehreren anderen Reaktionsbedingungen in Beziehung gebracht wird, kombiniert ist.

Claims

1. Process for steam cracking a hydrocarbon mixture, consisting in passing steam and the hydrocarbon mixture through at least one heated cracking tube, the process being characterised in that it is controlled by (a) analysing the hydrocarbon mixture feeding the cracking tube using an infrared spectrophotometer to determine n absorbance readings and n wavelengths ranging from 0.8 to 2.6×10^{-6} m, (b) using the n absorbance results to determine at least one value V of one of the conditions of the steam cracking reaction, and (c) performing the steam cracking at the value or values thus determined, so as to obtain a desired preset value P of the productivity with respect to one or more products of the steam cracking reaction.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the condition of the steam cracking reaction is chosen from the flow rates of water and of the hydrocarbon mixture feeding the cracking tube, the cracking temperature or the cracking pressure at any point in this tube, and also the weight ratio of the quantity of the hydrocarbon mixture employed to that of steam.

3. Process according to Claim 1, characterised in that the productivity with respect to one or more products of the reaction is defined by a yield, by a flow rate or by a ratio between two quantities of products or of groups of products manufactured.

4. Process according to Claim 1, characterised in that the number n of absorbance readings is from 2 to 20.

5. Process according to Claim 1, characterised in that the absorbance readings are performed at wavelengths, expressed in $\times 10^{-6}$ m, or substantially similar wavelengths, chosen from 2.141, 2.166, 2.181, 2.278, 2.308, 2.347, 2.375, 2.398, 2.439, 2.457 and 2.475.

6. Process according to Claim 1, characterised in that the value V is determined by means of a linear or algebraic correlation relationship relating the condition of the cracking reaction to the n results R_i of the n absorbance measurements, to at least one desired value P of a productivity with respect to one or more products of the reaction and, if appropriate, to one or more other conditions of the reaction.

7. Apparatus for carrying out the process according to Claim 1, characterised in that it comprises, on the one hand a hydrocarbon steam-cracking furnace essentially containing a heating chamber equipped with means of heating and traversed by at least one cracking tube, and on the other hand an infrared spectrophotometer capable of operating in at least one range of the near infrared region extending from 0.8 to 2.6×10^{-6} m and intended for performing absorbance measurements of the hydrocarbon mixture feeding the cracking tube.

8. Apparatus according to Claim 7, characterised in that the infrared spectrophotometer is combined with a computer intended for determining the value V of at least one of the conditions of the cracking reaction, by means of a calculation programme containing a linear or algebraic correlation relationship relating the condition of the reaction to the n results R_i of the n absorbance measurements, to at least one desired value P of a productivity with respect to one or more products of the reaction and, if appropriate, to one or more other conditions of the reaction.