

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

«O»

وزارة التعليم العالي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
«O»

12/89

1EX

# ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE-CHIMIQUE

«O»

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

S U J E T

REALISATION D'UN FOUR TUBULAIRE DE CRAQUAGE  
ET ETUDE DU CRAQUAGE THERMIQUE D'UN  
HYDROCARBURE SATURE CYCLIQUE :  
LE CYCLOHEXANE

Proposé par :

Mr T. AHMED ZAID

Etudié par :

Mlle S. HAROUA

Dirigé par :

Mr T. AHMED ZAID

Promotion : Juin 1989

# ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE-CHIMIQUE

»O«

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

S U J E T

REALISATION D'UN FOUR TUBULAIRE DE CRAQUAGE  
ET ETUDE DU CRAQUAGE THERMIQUE D'UN  
HYDROCARBURE SATURE CYCLIQUE :  
LE CYCLOHEXANE

Proposé par :

Mr T. AHMED ZAID

Etudié par :

Mlle S. HAROUA

Dirigé par :

Mr T. AHMED ZAID

Promotion : Juin 1989



\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$ D E D I C A C E S \$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$

Je dedie ce travail :

- A la memoire de Mme. N. KERBACHI
  
- A mes chers parents pour tout ce qu'ils m'ont donne.
  
- A ma tres chere soeur.
  
- A mes freres.
  
- A tous ceux qui me sont chers.

\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$





MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE-CHIMIQUE

PROMOTEUR : TAHMED-ZAID

ELEVE INGENIEUR : S. HAROUA



الموضوع : تحقيق فرن أنبوبي للتفرغ ، ودراسة التفرغ الحراري لقمح هيدروجيني حلق مشبع ( ميكوهسان ) .

الملخص : الهدف المنشود من هذا العمل هو تحقيق فرن أنبوبي من زجاج للتفرغ ، ولإختبار هذا الفرن قمحا بمجموعة من تجارب التفرغ الحراري لقمح هيدروجيني حلق مشبع ( سبكوهمان ) تحت درجة حرارة معصورة بين 400-600 درجة .  
إن هنة الإقفا منه المحففة لم تتجاوز الثانية الواحدة ، وهذا ما يفقر ضعف نسب التحويل المحتمل لهما .  
تغير ثوابت السرعة التي نقر حسابها من النتائج المعمل لملبها كانت مختلفة عن النتائج المفترضة والمقارن بها ، وهذا يرجع للإختلاف المذهل لدرجة الحرارة في منطقة التفرغ .

Sujet : Réalisation d'un four tubulaire de craquage et étude de craquage thermique d'un hydrocarbure saturé cyclique ( cyclohexane ).

Résumé :

ce travail a pour objet la réalisation d'un four tubulaire en pyrex de craquage thermique . Afin de tester les performances de ce four nous avons effectué une série d'essais de craquage thermique d'un hydrocarbure saturé cyclique ( le cyclohexane ) dans le domaine de température 400 - 600 °C . Les temps de séjour réalisés étaient inférieurs à la seconde , ce qui explique en partie les faibles taux de conversion obtenus . Les valeurs des constantes de vitesses calculées d'après nos résultats sont cependant très différentes des valeurs données par la littérature . cela était dû au profil de température à l'intérieur de la zone de craquage .

Subject : Realisation of a tubular Furnace of cracking and study of thermal cracking of saturated cyclic Hydrocarbon : cyclohexane .

Abstract : the aim of this study was the design of a pyrex tubular reactor , the performances of which have been evaluated by studying the thermal cracking of a pure saturated cyclic hydrocarbon ( Cyclohexane ) . The experiments were run in the temperature range ( 400-600 °C ) and the residence times achieved lie between 0 and 1 second which can explain somehow the small conversion rates thus obtained .

The calculated decomposition rate constants are however very different from the values cited in the literature . which is mainly due to the very bad temperature distribution within the reactor .

S O M M A I R E

Introduction

A- PARTIE THEORIQUE.

Chapitre I : CRAQUAGE THERMIQUE

I-1 Généralités .

I-2 Les hydrocarbures saturés cycliques .

I-3 Thermodynamique du processus de craquage thermique .

I-4 Mécanismes réactionnels .

I-5 Cinétique du processus de craquage thermique .

Chapitre II : VARIABLES OPERATOIRES DU CRAQUAGE THERMIQUE

II-1 Influence de la température .

II-2 Influence de la pression .

II-3 Influence de la nature de la matière première .

II-4 Influence du temps de séjour .

B : PARTIE EXPERIMENTALE

1- Objectifs poursuivis .

2- Matériaux utilisés .

3- Produits utilisés .

4- Appareillage .

5- Mode opératoire .

6- Analyse des produits de craquage .

7- Résultats expérimentaux .

7-1 Méthode de calcul .

7-2 Influence de la température .

7-3 Influence du temps de séjour

7-4 Vérification expérimentale de la loi d'ARRHENIUS

7-4I Détermination de la constante de vitesse

7-4-2 Détermination de l'énergie d'activation .

Conclusion:

## Introduction

Les composés non saturés alcènes ou oléfines, sont absents dans le pétrole brut et le gaz naturel .

Ces substances sont de très importants produits intermédiaires pour la synthèse pétrochimique et organique de base .

Le développement des procédés de transformation des hydrocarbures permet d'utiliser des matières premières très variées des hydrocarbures gazeux jusqu'aux résidus lourds .

Parmi ces procédés, il existe deux groupes permettant d'obtenir les composés insaturés .

Les procédés de deshydrogénation catalytique et thermique des hydrocarbures gazeux jusqu'aux résidus lourds .

Les procédés de craquage, dont la destination principale est la fabrication de carburants .

Le craquage est un procédé de transformation d'un hydrocarbure qui peut se faire en présence de catalyseur

craquage catalytique) ou sans catalyseur (craquage thermique) qui aujourd'hui l'un des moyens les plus importants pour la production de gaz riche en hydrocarbures non saturés . (6)

non saturés . (6)



I C R A Q U A G E T H E R M I Q U E  
+++++\$\$\$\$+++++

II GENERALITES

Comme nous le précisons plus loin, le craquage thermique est mis en oeuvre pour la fabrication de produits intermédiaires de première génération et de carburants .

La première installation de craquage a fonctionné pour la première fois en 1913 (I) ensuite le nombre d'installations a augmenté rapidement .

La concurrence des compagnies pétrolières a fait apparaître unemultitude de conceptions d'installations de craquage thermique .

A partir des années 1930, de nombreuses recherches intéressant le domaine des procédés de transformations des hydrocarbures ont vu le jour, qui ont permis d'accomplir des progrès importants dans cette branche d'activité industrielle .

\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$

Il existe différents types de craquage thermique /

- 1- Craquage thermique des matières premières pétrolières liquides sous haute pression (de 20 à 70 atm) .
- 2- Craquage thermique des résidus de pétrole sous basse pression (cokefaction, distillation destructive) .
- 3- Pyrolyse des matières première liquides ou gazeuses .

Ces différents types de craquage se distinguent aussi par le niveau des températures dans la zone de réaction pouvant aller de 450 à 1200° .

Le craquage thermique sous haute pression est appliqué pour les matières premières légères (à partir de la ligroïne jusqu'au mazout)

Ce processus est mené à 470 -- 540 °C .

Il est appelé craquage léger ou visbreaking .

Le craquage thermique des résidus pétroliers sous basse pression conduit vers leur décarbonisation. Ce type de craquage est appelé la cokefaction.

Un autre type de craquage thermique sous basse pression est nommé la distillation destructive, qui permet d'obtenir un rendement maximal en "huile solvante" et en résidu lourd .

La cokefaction et la distillation destructive sont réalisées sous pression et à une température de 450 à 550 °C .

En ce qui concerne la pyrolyse, la température va de 670 à 800 °C, la pression est proche de l'atmosphérique . Le but de ce processus est d'obtenir des hydrocarbures gazeux non saturés, surtout de l'éthylène .

Il existe aussi des formes intermédiaires de craquage thermique, comme par exemple le steam-cracking réalisé à une température d'environ 600 °C sous basse pression ; destiné à la production de l'essence et une quantité importante de gaz riche en hydrocarbures non saturés .

L'étude du craquage des hydrocarbures permet d'obtenir des données exactes sur la cinétique du processus . De même qu'elle permet d'analyser le mécanisme des réactions du craquage, cette tâche est largement facilitée par le développement de la plus précieuse technique analytique moderne, la chromatographie en phase gazeuse .

Il n'en demeure pas moins que le taux de conversion lors du craquage de larges fractions de pétrole reste difficile à déterminer parce que la composition chimique de la matière de départ est complexe, ce qui ne permet pas d'identifier facilement sa partie non convertie .

Par contre dans le cas des hydrocarbures purs, ce problème est relativement plus facile à résoudre .

Le craquage thermique comprend un nombre de réactions complexes et variées, durant lesquelles les composés organiques sont dégradés en substances de poids moléculaires inférieurs .

Les alcènes issus du craquage thermique sont surtout représentés par les hydrocarbures gazeux tels que l'éthylène, le propylène et le butadiène que la pétrochimie transforme en matières diverses . (2)

§§§§§§§§§§§§  
§§§§§§§  
§§  
§

I\_2 CRAQUAGE THERMIQUE DES HYDROCARBURES

SATURÉS CYCLIQUES

Dans le pétrole brut, les hydrocarbures cycliques saturés encore appelés naphténiques représente 25 à 75 % (massiques) ils sont présents dans toutes les fractions .

Leur teneur augmente parallèlement à la masse des fraction

Certains petroles brut d'union soviétique <sup>en</sup> contiennent jusqu'à 60% (gisement de Bakou et d'ENba ) . (2)

Parmi les composés naphténiques, les hydrocarbures cyclohexaniques et cyclopentaniques sont majoritaires.

La stabilité thermique des naphténiques est intermédiaire entre celle des paraffines et celle des aromatiques.

Leur dissociation est orientée vers la rupture du noyau, suivie de la formation des oléfines, et vers la deshydrogenation du noyau jusqu'aux oléfines et diolefines.

Le taux de conversion des naphténes c6 en hydrocarbures aromatique est assez insignifiant ainsi, le craquage du cyclohexane donne 44,1% d'oléfines jusqu'à c4, 9,5% de butadiène, 3,7% de cyclopentane et de pentane, 4,9% de benzene et 1,2% polymériques. (1)

# **PARTIE THEORIQUE**

Les naphthéniques bicycliques comme par exemple la décaline, fournissent des produits de décomposition

sous forme de naphthènes aliphatiques et monocycliques ainsi que des aromatiques monocycliques (I) .

Pratiquement, la décomposition thermique des cycloalcanes conduit à des alcènes inférieurs ( $C_2-C_3$ ), au méthane, butylène, hydrogène.

Le craquage thermique des cycloalcanes est lent par rapport à celui des alcanes .

Les cycloalcanes sont craqués beaucoup plus facilement par les procédés de craquage catalytique que par les procédés de craquage thermique.

Dans le craquage thermique des hydrocarbures naphthéniques destinés à obtenir les oléfines, nous devons éviter l'isomérisation et tout particulièrement la ramification de ces oléfines, ainsi que leur déshydrogénation ou la formation de carbures saturés par transfert d'atomes d'hydrogène.

Ces réactions secondaires sont favorisées par les hautes températures .(7)

Les hydrocarbures naphthéniques fournissent plus activement de l'hydrogène que les paraffines et les produits provenant du craquage des naphthéniques sont plus saturés .(2)

### 3\_ THERMODYNAMIQUE DU PROCESSUS DE CRAQUAGE

=====

#### T H E R M I Q U E +++++

Le craquage thermique étant un processus en-dothermique, il nécessite une consommation d'énergie non seulement pour porter la charge jusqu'à la température de craquage, mais aussi pour maintenir le processus de transformation chimique. Cette quantité d'énergie peut-être déterminée par une étude thermodynamique.

L'application des lois de la thermodynamique chimique donne la possibilité de déterminer la quantité maximale de produit final par un calcul en indiquant la conversion maximal. possible correspondant à l'équilibre.

La probabilité thermodynamique de déroulement d'une réaction est déterminée par la variation de l'énergie libre de GIBBS

au cours du processus qui est une mesure de l'énergie nécessaire pour transformer les hydrocarbures saturés au insaturés, c'est à dire une mesure de la stabilité thermique.

Cette dernière décroît avec l'augmentation de la température, comme le montre la figure -- I- ci-après.

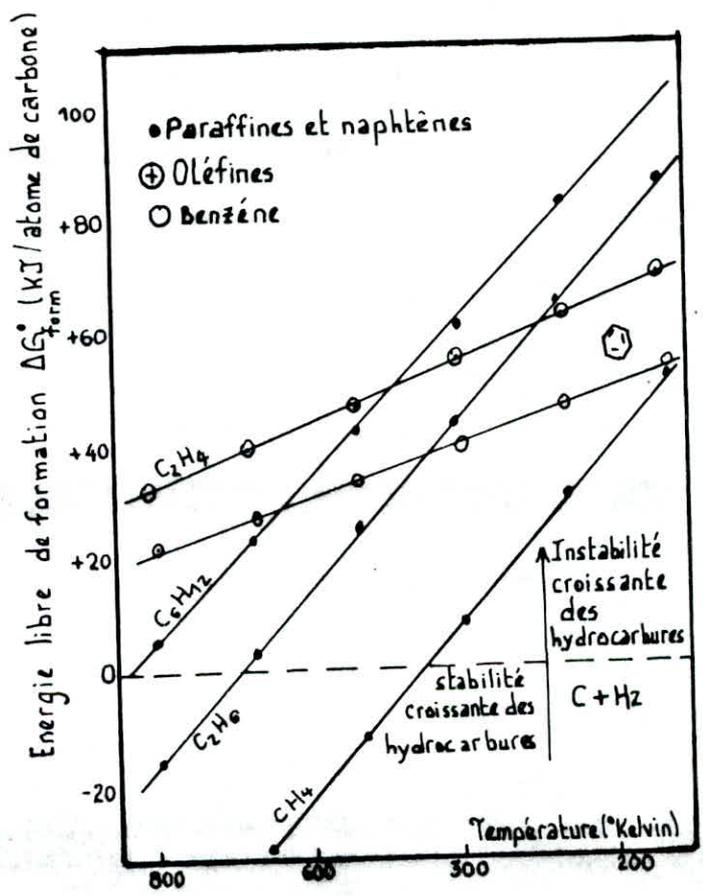


fig-1- Variation de l'énergie libre de formation  $\Delta G^{\circ}$  rapportée à un atome de carbone

Sur le plan thermodynamique, les naphthéniques sont moins stables que les alcènes et les alcanes à températures élevées .

La figure -I- traduit la variation de l'énergie libre de formation  $DG^\circ$  rapportée à un atome de carbone, de quelques hydrocarbures caractéristiques .

Les hydrocarbures sont à toutes températures instables par rapport à leurs éléments à l'exception du méthane . Les non saturés à contenu énergétique plus faible tels que l'éthylène ne deviendront stables qu'à des températures élevées .

Plus la valeur de l'énergie libre est faible plus la stabilité thermique est forte.

Sur le plan thermodynamique la valeur des constantes d'équilibre est une indication de la transformation maximale que peut subir le corps initial .

En pratique, il est rarement possible de laisser les réactions se poursuivre jusqu'à l'équilibre complet, car des réactions secondaires peuvent conduire à la destruction du corps recherché et à la formation du coke qui finit par boucher les réacteurs .(5)

Parmi ces réactions secondaires, les plus fréquentes sont les réactions de polymérisation .

Ces réactions sont exothermiques, donc défavorisées par la température et favorisées par la pression .

Quant à la réaction de craquage proprement dite, elle est possible thermodynamiquement, l'équilibre étant déplacé complètement vers la formation d'hydrocarbures de poids moléculaires inférieurs et même vers la formation de carbone et d'hydrogène .

#### I- 4 MECANISMES REACTIONNELS

+++++

Le mécanisme réactionnel dans le craquage thermique des hydrocarbures n'est pas simple à cause des réactions secondaires, mais d'après les études qui ont été faites nous pouvons admettre que les réactions thermiques suivent soit un mécanisme radicalaire, soit un mécanisme moléculaire .

Le mécanisme admis aujourd'hui est un processus radicalaire de décomposition thermique qui consiste en la rupture des molécules d'hydrocarbures suivie d'autres ruptures ou de recombinaisons des tronçons initialement formés .

Les réactions peuvent se classer en deux groupes :

D'une part les réactions d'initiation qui entraînent la disparition plus ou moins complète du corps soumis à l'effet de la température, d'autre part les réactions secondaires qui transforment partiellement les produits finaux .

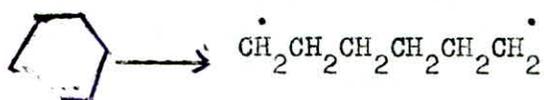
Le craquage thermique du cyclohexane inclue simultanément les deux processus : radicalaire et moléculaire (4).

Le processus radicalaire suit trois étapes : initiation, propagation et rupture

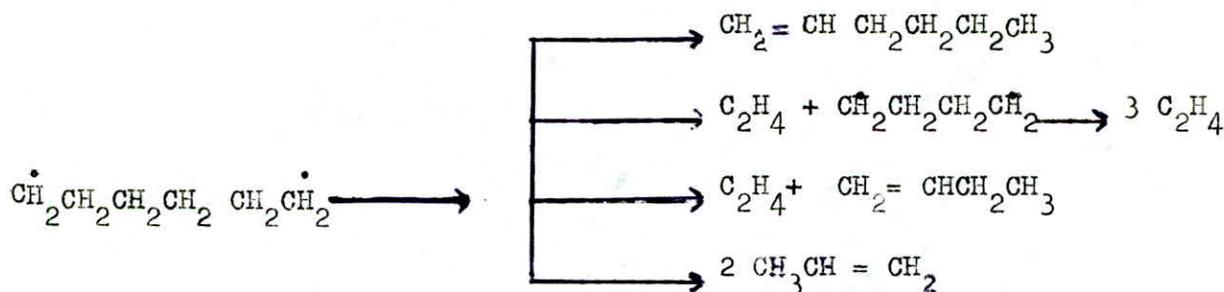
**ETAPE D'INITIATION**  
§+++++++§

La décomposition primaire du cyclohexane

a lieu à l'emplacement de la plus faible liaison c-c (8 K j / moles) engendrant un biradical (les liaisons c-c des cycloalcanes sont un peu moins solides que celles des alcanes normaux qui exigent beaucoup plus d'énergie : de l'ordre de 300 Kj / mole (2)



Le biradical se dissocie en molécules stables tel que l'hexène, l'éthylène, propylène .



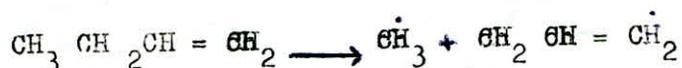
Il ne s'agit pas d'un mécanisme en chaîne.

La rupture primaire d'une liaison c-H avec formation de monoradicaux se déroule lentement, et la réaction en chaîne n'a pratiquement pas lieu vu la faible vitesse d'initiation .(3)

**Etape de propagation**  
+++++

Le processus suit un mécanisme en chaîne ou l'hexène, le butène, le propylène, se décomposent.

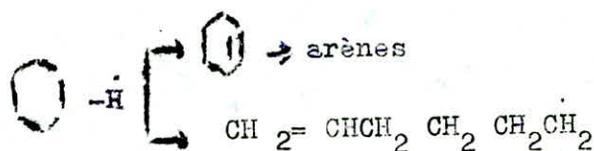
Le butène par exemple, se décompose en donnant deux radicaux (2)



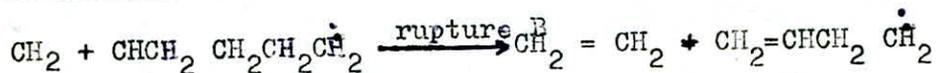
Le cyclohexane réagit ensuite avec l'un des radicaux formés pour produire du méthane :



Les radicaux libres arrachent un atome d'hydrogène du cyclohexane, celui-ci donne naissance à des produits de poids moléculaires inférieurs, et à la formation du cyclohexyl et d'autres radicaux libres non saturés.



Le radical  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  subit ensuite une rupture  $\beta$ .



Le radical  $\dot{\text{C}}\text{H}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2$  arrache un atome d'hydrogène au cyclohexane pour donner un radical et un alcène.

Etape d'interruption :

=====

Au niveau de cette étape il y'a disparition des radicaux libres :



## I- 5 CINETIQUE DU CRAQUAGE THERMIQUE

La cinétique constitue l'évolution de la disparition du corps initial, ou celle de l'apparition d'un corps déterminé sous l'influence de la température de la composition et de la pression .

La disparition du corps étudié dont la concentration C à l'instant t peut s'exprimer par l'expression suivante :

$$-\frac{dc}{dt} = K C^n \quad (\text{éq. - I})$$

ou K : est la constante de vitesse .

n : l'ordre de la réaction .

si le taux de transformation n'est pas élevé, la vitesse de réaction répond à l'ordre un et est déduite par l'expression suivante .

$$\frac{dx}{dt} = K ( a - x ) \quad (\text{éq. - 2})$$

qui après intégration donne :

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{éq. - 3})$$

X : le taux de transformation .

t : la durée de craquage .

a : la quantité de matière de départ .

K : la constante de vitesse de la réaction .

La vitesse du processus de craquage thermique augmente avec l'augmentation de la température selon la loi de vant-Hoff, et dans des intervalles limités de températures, la vitesse de réaction chimique est doublée pour chaque 10°C d'élévation de température .

La constante de vitesse varie avec la variation du taux de conversion, ainsi qu'avec la température, et permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation du processus de craquage, en se servant de la loi d'ARRHENIUS .

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT} \quad (\text{équ-4})$$

qui après intégration entre deux températures  $T_1$ ,  $T_2$ , donne :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{équ-5})$$

$k_1, k_2$  constantes de vitesse de réaction correspondantes à  $T_1$  et  $T_2$  .

R / constante des gaz parfait .

L'énergie d'activation de la réaction est définie comme l'énergie excédente que possèdent les molécules entrant en réaction, elle permet d'estimer à quel point une réaction, envisagée et sensible à la chaleur .

Plus l'énergie d'activation est grande, plus la différence entre les constantes de vitesse du craquage pour un intervalle donné de température devient sensible .

La valeur moyenne de l'énergie d'activation pour le craquage thermique varie de 50000 à 60000 cal / mole (I) .

En ce qui concerne la décomposition thermique des hydrocarbures cycliques, nous présentons ci-dessous les données tirées des études cinétiques ~~faites~~ antérieurement . (tableau -I) ce tableau présente les constantes de vitesse pour les réactions de craquage thermique à 800°F (427 °C) d'une variété d'hydrocarbures saturés cycliques . Ces constantes de vitesse ont été déterminées à partir d'une série d'essais en discontinu, dans des tubes en verre scellés .

La courbe log (de la fraction molaire) du composé soumis à l'essai en fonction du temps est sensiblement une droite, ce qui indique que la réaction est du premier ordre .

Cependant, la constante de vitesse est fonction du taux de conversion pour la plupart des hydrocarbures étudiés .

La première colonne du tableau précise l'intervalle des taux de conversion réalisés en pourcentage massique ; la deuxième colonne présente le nombre d'expériences effectuées avec chaque hydrocarbure ; la troisième colonne donne la constante de vitesse moyenne, et la dernière la variation de la constante de vitesse en fonction du taux de conversion  $X$ .

Pour le cyclohexane les valeurs des énergies d'activation trouvées à partir de ces constantes de vitesse sont comprises entre 59500 cal / mole et 63500 cal / mole .

En ce qui concerne les composés cycliques substitués, la constante de vitesse de la réaction augmente avec le nombre et la taille des groupements substitués .

Composé	Taux de conversion en poids	Nombres d'expériences	k moyen $h^{-1}$	k $h^{-1}$
Cyclohexane	12 - 72	13	0,00944	$0,00788 + 0,00432X$
- méthyl	7 - 50	17	0,0138	$0,0112 + 0,0094X$
- n-propyl	25 - 55	7	0,0844	$0,0658 + 0,0447X$
Décaline	23 - 62	15	0,0431	$0,0569 - 0,0349X$
- diméthyl	34 - 64	4	0,0582	$0,124 - 0,139X$
- isopropyl	21 - 83	26	0,161	$0,260 - 0,161X$
Cyclopentane	12 - 48	10	0,014	$0,104 - 0,003X$
- n-propyl				
- n-butyl				
Bicyclopentyl	4 - 50	12	0,0768	$0,0501 + 0,0889X$

Tableau 1. Constantes de vitesse de décomposition du premier ordre des hydrocarbures saturés cycliques en fonction du taux de conversion (3)

La figure-2- (2) illustre la variation de la constante de vitesse  $K$  en fonction d'un facteur de caractérisation "n" défini comme étant le nombre de liaison C-H du composé naphténique (à l'exception toutefois de la décaline, pour laquelle ce facteur est ajusté de manière empirique à 14).

Seuls quelques composés s'écartent de cette courbe dont l'équation est :

$$K = 0,044 - 0,114 N + 0,0008 N^2 \text{ (cqu-6-)}$$

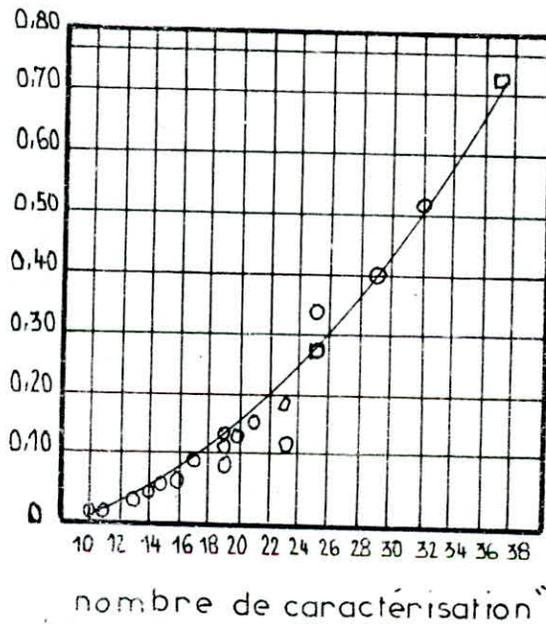


fig: 2

Fig-2- Variation de la constante de décomposition des composés saturés cycliques en fonction du nombre de caractérisation "n" à (427)°C (2)

Le tableau ci dessous donne les valeurs de n pour quelques composés caractéristiques .

---

Composé	Facteur de caractérisation "n"
Cyclopentane	10
Cyclohexane	12
Hydrindane	16
Décaline	14
Perhydroanthracène	24

---

Pour les composés cycliques possédant des groupements substitués il faut introduire un terme correctif, comme suit :

Groupement	n
CH <sub>3</sub>	+2
CH <sub>2</sub>	+4
CH	+6
C	+6
C (dans le cycle)	+4
Bicycliques (séparés)	-1
Tricycliques (séparés)	-2

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

Le cyclohexane fait l'objet de nombreuses études cinétiques, la figure-3- (3) ci-dessous montre la variation de la constante de vitesse de décomposition de cet hydrocarbure en fonction de l'inverse de la température .

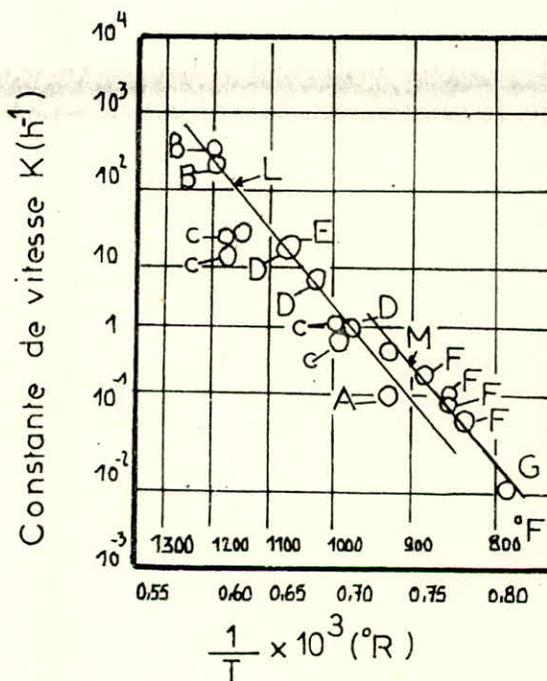


Fig-3- constantes de vitesse de craquage thermique <sup>du</sup> cyclohexane

	Conversion % poids	pression atm	(Réf)
A. schul tze and Wasserman	—	I	(I2)
B-Kasensky and plate	27 - 67	I	(I3)
C-Küchler	0,6-25	I	(I4)
D-Pease and Morton	—	I	(I5)
E-Frey	24	I	(I6)
F-Bachman et al.	10-55	28-33	(I7)
G-Fabuss et al.	12-74	130	(I8)

La courbe (L.) illustre les résultats obtenus lors d'un craquage thermique à pression atmosphérique et sub-atmosphérique . cette courbe est décrite par l'expression suivante :

$$\text{Log}k = 17,332 - 24,916 \cdot 10^3 \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{equ-7})$$

La courbe M illustre les résultats d'essais effectués à pression plus élevées (28 - 35 atm) a pour expression .

$$\text{Log}k = 17,818 - 24,916 \cdot 10^3 \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{equ-8})$$

K : Constante de vitesse donnée en h<sup>-1</sup>

T : température en °R

L'énergie d'activation correspondante est 63300 Cal/mole.

A titre de comparaison le tableau N° 2 (I) donne les valeurs des constantes de vitesse des réactions de craquage pour divers hydrocarbures naphténiques et paraffiniques à différentes températures .

Tab N° 2 Constantes de vitesse du craquage

des naphténes et des paraffines.

	Constantes de vitesse de cracking		
	à 500°C	à 550°C	à 600°C
cyclopentane	0,015	0,7	1,3
cyclohexane	0,025	<b>0,27</b>	2,2
Decaline	0,37	5,00	49,0
Tétraliné	0,26	2,80	22,0
N-Hexane	0,68	6,9	55,0
N-Decane	4,9	50,00	--

Les constantes sont calculées en considérant un processus d'ordre 1 (équ-3) .

Nous voyons, d'après les données du tableau, que les constantes de vitesse du craquage des naphténes sont nettement inférieures à celles des paraffines .

Toutefois, au craquage les hydrocarbures naphténiques à chaînes latérales longues se comportent comme les paraffines, leur stabilité thermique décroissant avec l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale .

### III VARIABLES OPERATOIRES DU CRAQUAGE

=====

Les facteurs qui influent sur le craquage thermique sont :

- 1- La température .
- 2- La pression .
- 3- La nature de la matière première .
- 4- Le temps de séjour .

#### -I- Influence de la température

La température est le paramètre essentiel influant sur la conversion, elle est déterminée par la nature de la matière première à craquer, ainsi que par les produits recherchés dans le processus . Elle est envisagée :

- a) comme facteur activant la vitesse de la réaction .
- b) comme facteur déterminant la phase des matières premières et produits de craquage (liquide-vapeur) .

Les réactions de décomposition ayant un rôle prépondérant dans le craquage thermique, l'influence de la température sur le processus de craquage est déterminée par son influence sur la vitesse de ces réactions. Celle-ci augmente avec la température à cause de la concentration croissante en radicaux .

La température influe également sur le rendement des produits de décomposition, elle augmente la proportion des produits gazeux, et réduit celle des liquides .

§§§§§§§§§§

### III -2- Influence de la pression

=====

Si la température constitue le mode d'action le plus important, la pression n'est pas sans effet sur le craquage qu'elle défavorise .

En effet , cette réaction se faisant avec augmentation du nombre des molécules gazeuses, la pression exerce sur son déroulement un effet négatif .

La pression agit très sensi-blement sur la composition des produits de craquage .

Elle favorise les réactions secondaires des produits de dissossotion (polymerisation).

### -3- Influence de la matière première

=====

Le rendement ainsi que la nature des produits dépendent dans une large mesure de la nature de la charge utilisée .

A titre d'exemple, le cyclopentane qui est le plus stable des hydrocarbures naphthéniques, se dissocie entre 650 et 800 °C, en donnant de l'éthylène, propylène ainsi qu'une faible quantité hydrogène, et de cyclopentadiène, par contre le cyclohexane donne 10% de butadiène et un peu de benzène à 650°C .(5)

L'étude de l'influence de la matière première sur le craquage thermique nécessite la connaissance des valeurs numériques des constantes de vitesse de réaction, ainsi que les valeurs des énergies d'activation .

L'influence de la nature de la matière sur le taux de conversion est illustrée par le tableau -3- ci-dessous obtenu lors d'un craquage thermique à 425°C et pour une même durée d'opération (1 heure) .(6)

Matière première	limites de distillation	%essence + gaz
Naphta	180 - 220	17
Pétrole	220 - 270	25
G.O léger	270 - 300	33
G.O lourd	300 - 325	46
Dis tillat paraffineux	250-280(à6mm1g)	85

Tableau N°3

-4- Influence du temps de séjour

C'est la durée de craquage de la matière première dans le tube de four à la température requise pour l'opération .

En effet nous pouvons dire que ces deux paramètres sont beaucoup plus ou moins équivalents , ils peuvent se combiner en un facteur appelé "sévérité de l'opération" dont les paramètres suivants : taux de conversion, rendement en gaz sont les conséquences servant à la caractériser .

Le temps de séjour est déterminé comme étant le rapport entre le volume réactionnel V (m<sup>3</sup>) et le volume moyen des matières de départ et les produits de la réaction passant par unité de temps

$$v \text{ (m}^3 \text{ /sec)} \cdot t = \frac{V}{v} \text{ sec} \quad (\text{equ - 9})$$

La durée de craquage diminue avec l'élévation de la température, et la conversion augmente avec l'augmentation de cette durée .

En outre, son importance est plus grande pour les charges lourdes que pour les charges légères .

Le tableau -4- ci-dessous illustre l'influence de la durée du craquage sur le taux de conversion d'un gas-oil à 425 °C (6)

Temps (min)	Taux de conversion %
15	5
30	10
60	20
90	26
120	30
240	44
360	47
480	42

Tableau (4) Influence de la durée de craquage sur le taux de conversion d'un G.O à 425 °C .

**PARTIE**

**EXPERIMENTALE**

## I- OBJECTIFS POURSUIVIS

Ce travail avait pour objectif initial la construction d'un four tubulaire de craquage .

Le craquage d'un hydrocarbure saturé cyclique, le cyclohexane est ensuite réalisé dans ce four afin d'en estimer les performances.

### 2- Matériaux utilisés :

=====

A défaut de quartz et plus précisément de raccords quartz-pyrex nécessaires pour la soudure de rodages normalisés pour les entrées et sorties du réacteur- toute l'installation a été réalisée en verre pyrex .

La température maximale d'utilisation de ce dernier est d'environ 550 °C . Cependant des essais de craquage à 600 °C ont été menés sans que le four n'est subi de dommages .

### 3- Produits utilisés :

Le cyclohexane utilisé est un produit de marque " MERCK " . Sa pureté a été terminée par chromatographie en phase gazeuse est de 99,9% (Fig-4) . Les caractéristiques de ce produit sont consignées dans le tableau .

point d'ébullition	80,8
Point de fusion (°C)	-6,5
Masse volumique g/cc	0,78
Indice de refraction $n_D^{20}$	1,4264

Tableau - Caractéristiques du cyclohexane utilisé .

#### 4- A P P A R E I L L A G E

Cet appareil est destiné à l'étude du processus de craquage thermique de matières premières liquides à des températures relativement modérées et à pression atmosphérique .

##### Description

Cet appareil est composé :

-D'un préchauffeur : fait d'un tube en pyrex de 30 cm de long, 12mm de diamètre extérieur et 10mm de diamètre intérieur, muni d'une tubulure dans sa partie supérieur pour l'introduction de la charge .

-D'une gaine centrale, également en pyrex, de diamètre extérieur de 8mm et 6mm de diamètre intérieur qui permet d'insérer une sonde de thermo-couple pour la lecture et la commande de la température de cette zone de préchauffage .

##### -Du four :

C'est la partie principale de l'appareil de craquage constituée par un tube en pyrex de 50 cm de long calorifugé sur une longueur de 40 cm représentant la zone de craquage, son diamètre intérieur est de 10mm, dans une gaine centrale est introduit un thermocouple relié à un indicateur de température .

Le préchauffeur ainsi que le four sont chauffés électriquement par une résistance en Nickel enroulée le long des deux tubes en verre pyrex sur une cruche d'amiante pour rendre homogène la température dans le four .

1. Récipient d'alimentation.
2. Pompe doseuse.
3. Régulateur de température.
4. Thermocouple.
5. Préchauffeur.
6. Laine de verre.
7. Gaine en pyrex.
8. Résistance de chauffage.
9. Papier amianté.
10. Four de craquage.
11. FLacon recette des Liquides.
12. Glace.
13. FLacon de mariotte.

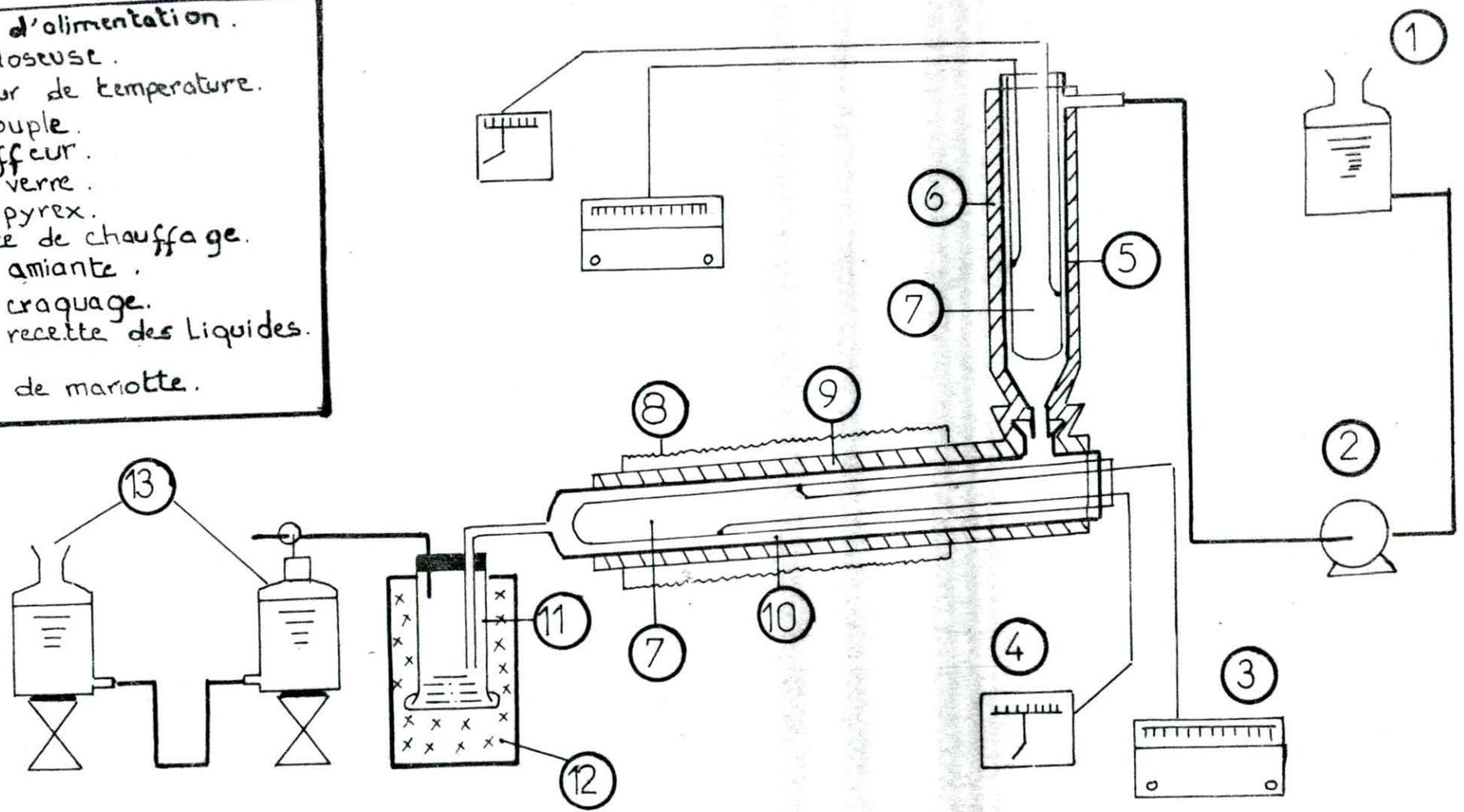


fig:4-Schéma de l'installation

La résistance totale de l'enroulement était de

60  $\Omega$  Pour la section de préchauffage et

120  $\Omega$  de four principal .

Le calorifugeage est réalisée à l'aide d'une couche de laine de verre .

\_D'une pompe doseuse :

Le débit de la charge est fixé à l'aide d'une pompe doseuse .

Nous ne disposons pas de régulateurs de température, celle-ci est " régulée " à l'aide de régulateurs de puissance de type " Electro-thermal " .

La température a pu aussi être maintenue à l'intérieur d'une plage de 20 °C environ .

#### 5- MODE OPERATOIRE

Nous commençons par chauffer l'ensemble préchauffeur et four par résistance électrique tout en essayant de maintenir les deux températures fixes .

( la température du préchauffeur est fixée entre 350°C et 400°C environ ).

La charge est préchauffée pour éviter le refroidissement du four celle-ci le traverse. La température du four a été maintenue à diverses valeurs entre 400 et 600°C .

Une fois les deux températures atteintes nous mettons en marche la pompe d'alimentation . La charge est aspirée, et passe d'abord dans la zone de préchauffage avant d'entrer dans le réacteur .

Les produits craqués passent par un piège d'eau glacée qui condense les liquides . Les gaz sont recueillis dans un flacon de Mariotte.

Les débits liquides et gazeux sont mesurés au cours de l'essai .

Tous les essais ont été effectués à la pression atmosphérique .  
Durant ces essais, nous avons étudié l'influence de deux paramètres : la température et temps de séjour .

#### 6- ANALYSE DES PRODUITS DE CRAQUAGE

L'analyse des produits de craquage est effectuée par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide d'un chromatographe de marque PERKINELMER, modèle F-17, couplé à un intégrateur calculateur du type PYE UNICAM(modèle COP 1) et muni d'un détecteur à conductivité thermique (catharomètre) .

#### 6-I ANALYSE DES GAZ

Nous avons utilisé une colonne en acier inox de 2,4 mètres de longueur et 3mm de diamètre intérieur, remplie de chromosorb-I 02 de granulométrie 80-100 mesh .

La température de la colonne était fixée à 80°C, celle de la chambre d'injection à 150°C et celle du détecteur à 225°C .

Le gaz vecteur était de l'hélium .

6-2 ANALYSE DES LIQUIDES

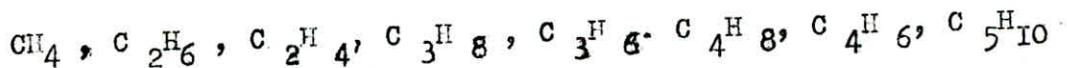
Les liquides sont analysés à l'aide du même chromatographe, avec une colonne remplie d'une phase constituée par 15% de CARBOWAX 20M sur chromosorb W, de granulométrie 80-100 mesh, de longueur de 2M et de 3mm de diamètre.

La température de la colonne était fixée à 80°C, celle de la chambre d'injection à 150°C et celle du détecteur à 225°C .

Le gaz vecteur était de l'hydrogène .

La figure - 5 - représente un exemple type de chromatogramme des gaz de raquage .

Les gaz sont élués dans l'ordre suivant :



Ne disposant pas d'étalons chromatographiques, nous n'avons pas pu identifier la majorité des pics . Cependant en analysant un échantillon de gaz recueilli à la raffinerie d'alger dont la composition était connue, nous avons pu repéré tous les hydrocarbures saturés jusqu'au  $\text{C}_5$  sur le chromatogramme .

De plus l'analyse quantitative est rendue quasiment impossible du fait de l'indisponibilité d'étalons .

En effet, tous les gaz n'ont pas le même facteur de réponse, par conséquent nous ne pouvons pas prendre les valeurs données par l'intégrateur comme étant les compositions centésimales ~~des~~ gaz du mélange .  
mass

Le chromatogramme Figure - 7 - est obtenu lors de l'analyse des produits liquides .

§ ~~~~~ §  
^ § § § § § § § § § § § § § § ^

x

PYE UNICAM CDP1  
COMPUTING INTEGRATOR

RUN NUMBER 15 <sup>cellulose</sup>  
<sub>degré</sub>

PW	5	SS	15
BL	5	AT	1
TP	60		

RET TIME AREA/HT CODES

23	92 A
47	88769 A
TOTAL	88861 A

CALC MODE 1

RET TIME % CONC

23	0.104
47	99.896 (Pinete)
TOTAL	100.000

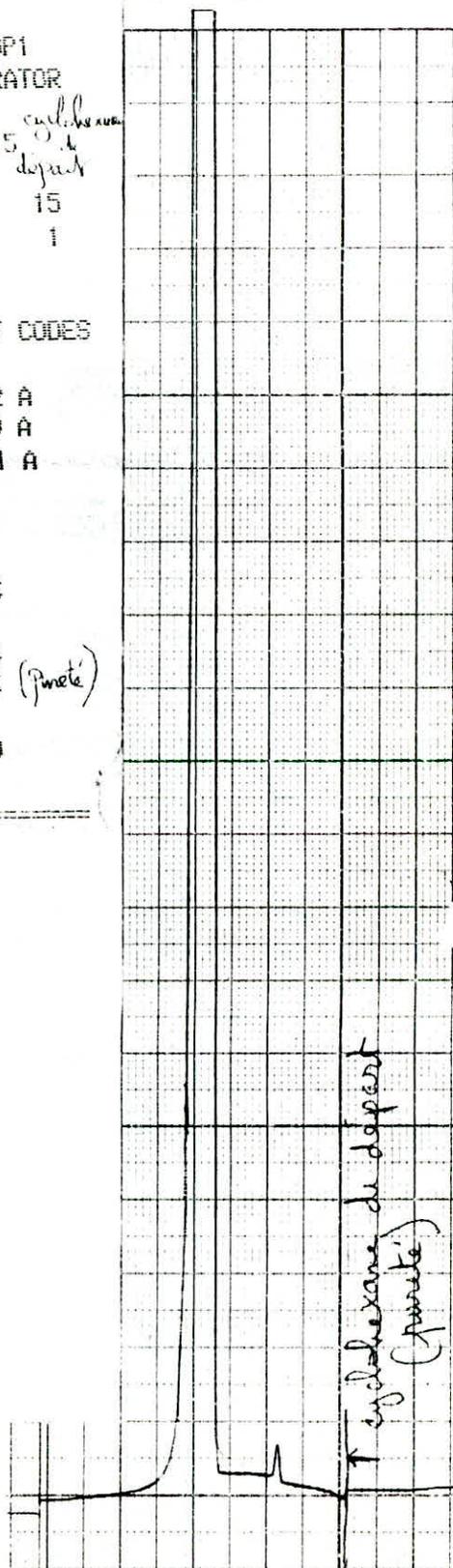
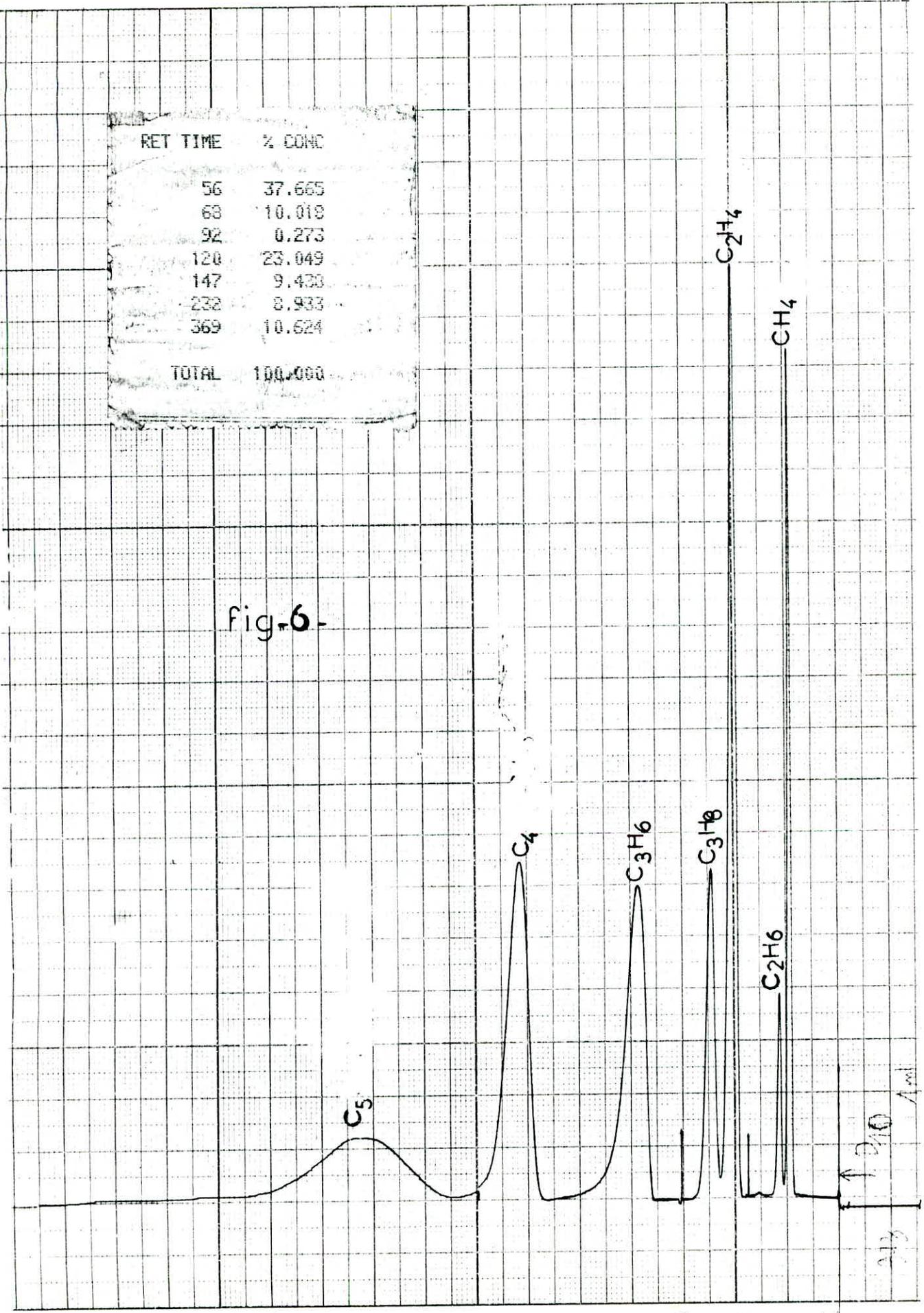


fig 5-

RET TIME	% CONC
56	37.665
68	10.019
92	0.273
120	23.049
147	9.438
232	8.933
369	10.624
TOTAL	100.000

fig. 6-



x

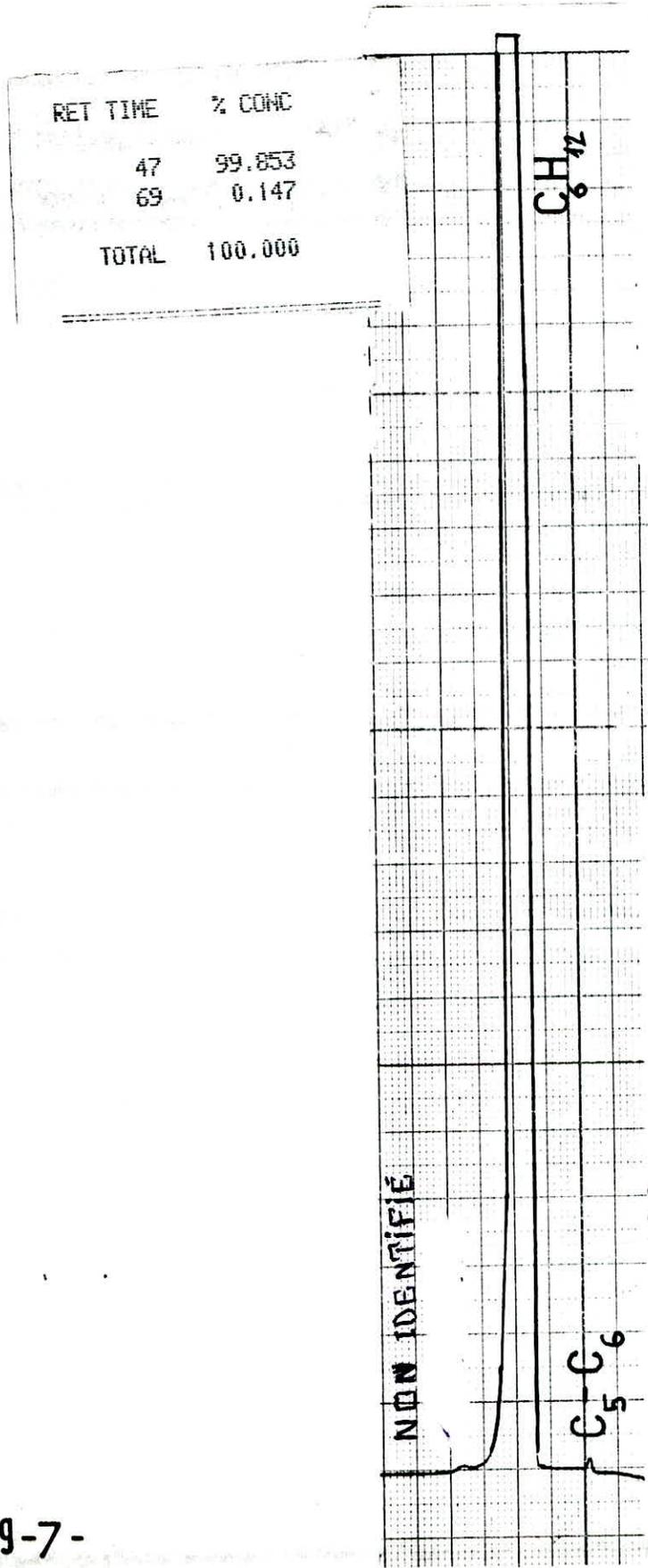


Fig-7-

7- Resultats experimentaux

L'étude expérimentale du craquage thermique du cyclohexane nous a permis d'évaluer l'influence de la température et du temps de séjour sur la conversion réalisée et rendements en produits de réaction

Les conditions opératoires ainsi que les résultats sont rassemblés dans les tableaux ~~6~~, ~~7~~

7-I Méthode de calcul

a/ Determination du bilan de matiere

A L'entrée

Le débit volumique à l'entrée est fixé à l'aide d'une pompe doseuse .

A la sortie du four

Le débit volumique des gaz est mesurée directement sur le flacon de Mariotte gradué en  $cm^3$  notant le volume recueilli par unité de temps .

Le débit massique est obtenu en multipliant le débit volumique par la densité moyenne des gaz de craquage, prise égale à  $1,2 \text{ g l}^{-1}$

$$D_{\text{Gaz}} = V \rho$$

§§§§§§§§§§  
§§



N:de l'essai	1	2	3	4	5
Débit de $C_6H_{12}$ g/h	58,50	58,50	58,50	58,50	58,50
Température du four °C	420	450	480	520	580
Débit de gaz g/h	1,80	2,90	4,00	5,00	6,00
Débit des HC liquides g/h	56,40	56,00	54,30	53,00	52,00
Gaz totaux % mass	3,10	5,00	6,80	8,55	10,30
OLéfines $C_5-C_6$ %mass	0,07	0,09	0,11	traces	2,411
cyclohexane non converti %mass	96,30	95,70	94,00	90,50	84,50
non identifiés %mass	traces	traces	traces	0,13	1,018
Liquides totaux % mass	0,07	0,09	0,11	0,13	4,41
Taux de conversion %mass	3,70	4,30	6,00	9,50	15,50
Temps de séjour sec	0,86	0,82	0,73	0,68	0,62
Bilan massique %	99,50	99,30	99,60	99,10	99,10

Tableau-6 - Craquage thermique du Cyclohexane dans un four tubulaire en Pyrex à différentes températures

N: de l'essai	6	7	8	9	10
Débit de $\text{CH}_6\text{H}_{12}$ g/h	66,70	93,60	152,60	226,50	234,00
Température du four °C	480	480	480	480	480
Débit de gaz g/h	400	450	600	700	750
Débit des HC liquides g/h	62,50	88,50	146,00	219,30	226,10
Gaz totaux % mass	6,00	4,81	3,93	3,10	3,00
Oléfines $\text{C}_5\text{-C}_6$ % mass	0,07	0,09	0,14	0,07	0,07
Cyclohexane non converti % mass	93,60	94,49	95,66	96,90	96,80
Non identifiées % mass	0,56	0,38	0,88	0,03	0,01
Liquides totaux % mass	0,63	0,47	0,22	0,10	0,08
Taux de conversion % mass	6,40	5,51	4,34	3,41	3,20
Temps de séjour sec	0,65	0,48	0,29	0,20	0,19
Bilan massique %	99,7	99,4	99,6	99,9	99,8

Tableau-7- Craquage thermique de cyclohexane à différentes débits

N.B Liquides totaux ( produits de craquage n'incluant pas le cyclohexane non converti )

Influence de la temperature

Sur le craquage de cyclohexane

Pour un débit constant de cyclohexane à l'entrée, nous avons fait varier la temperature du four, dans un intervalle compris entre 400 - 600 °C .

Interpretations

Influence de la temperature sur la conversion

Le taux de conversion augmente sensiblement avec la temperature . La figure -3- illustre cette augmentation, cependant les valeurs des taux de conversion obtenues lors du craquage dans le domaine de temperature 400 - 600 °C sont relativement faibles, ne dépassant pas 16 % .

Cette faible conversion peut-être expliquée en grande partie par l'hydrocarbure de départ qui est doué d'une grande stabilité thermique .

En outre, les temps de séjour réalisés sont très faibles, inférieurs à la seconde .



Influence du temps de séjour

=====

Sur le rendement des produits

=====

L'influence du temps de séjour sur le rendement des produits gazeux et liquides est traduite par les figures --12--, --13--, ce rendement croît en fonction du temps de séjour .

Influence de la conversion sur le rendement

=====

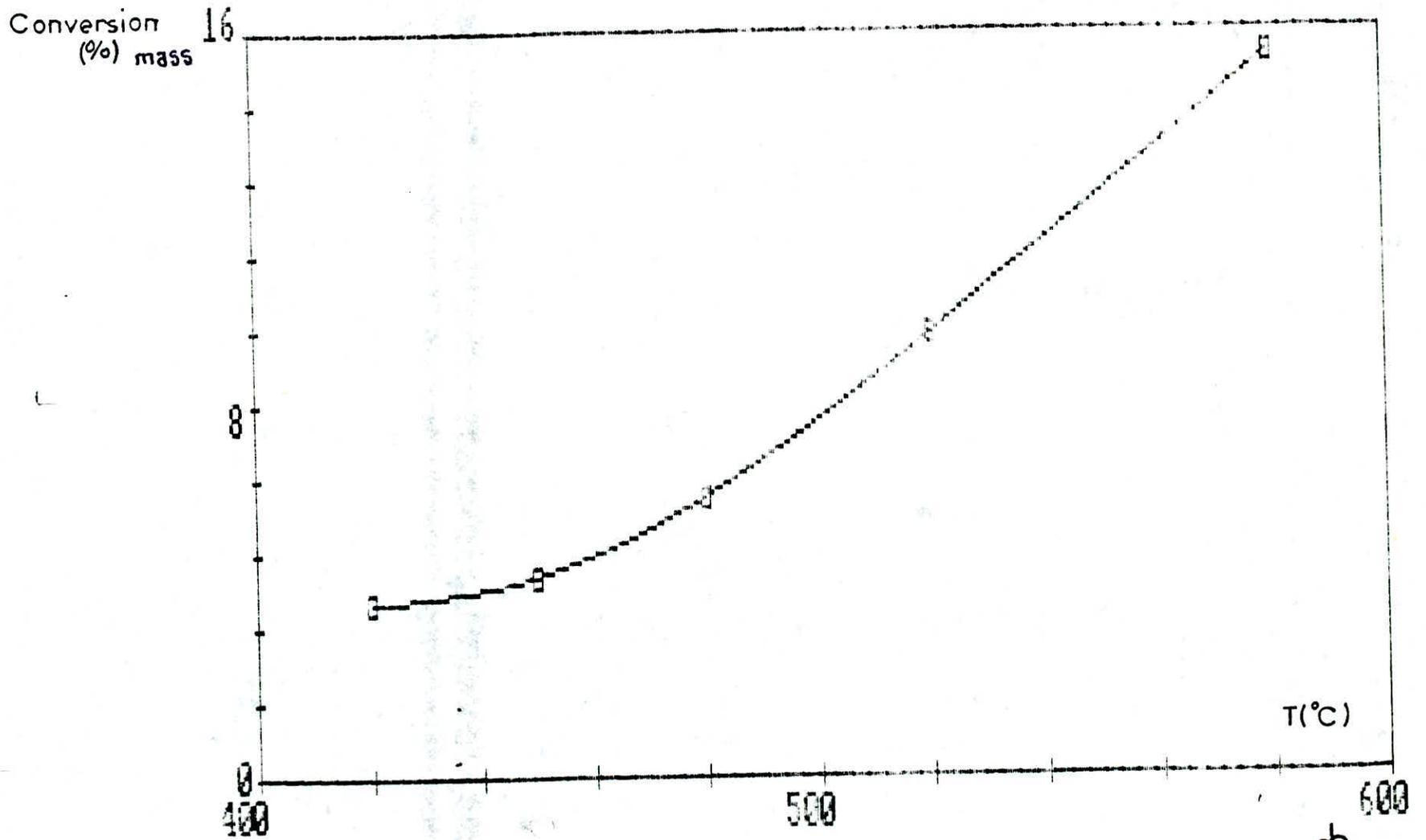
des produits

=====

La variation de la conversion influe très sensiblement sur le rendement des produits, les figures --13-- et --14-- traduisent cette augmentation .

La quantité de produits liquides obtenus (autre que le cyclohexane non convertie) est très faible par rapport à la quantité de gaz .

EVOLUTION DE LA CONVERSION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



-45\*

fig-8

EVOLUTION DU RENDEMENT EN GAZ TOTAUX F(TEMPERATURE)

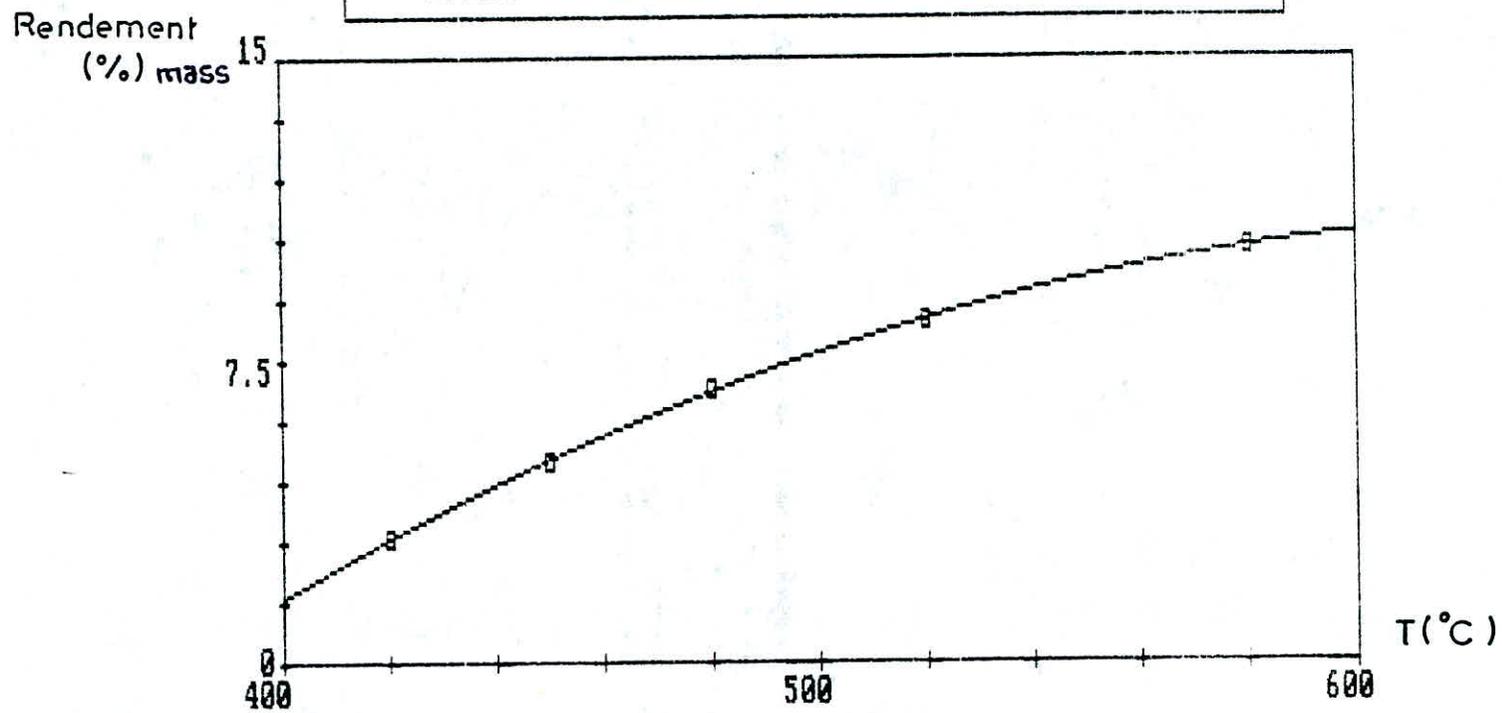


fig-9-

VARIATION DES PRODUITS LIQUIDES = F(TEMPERATURE)

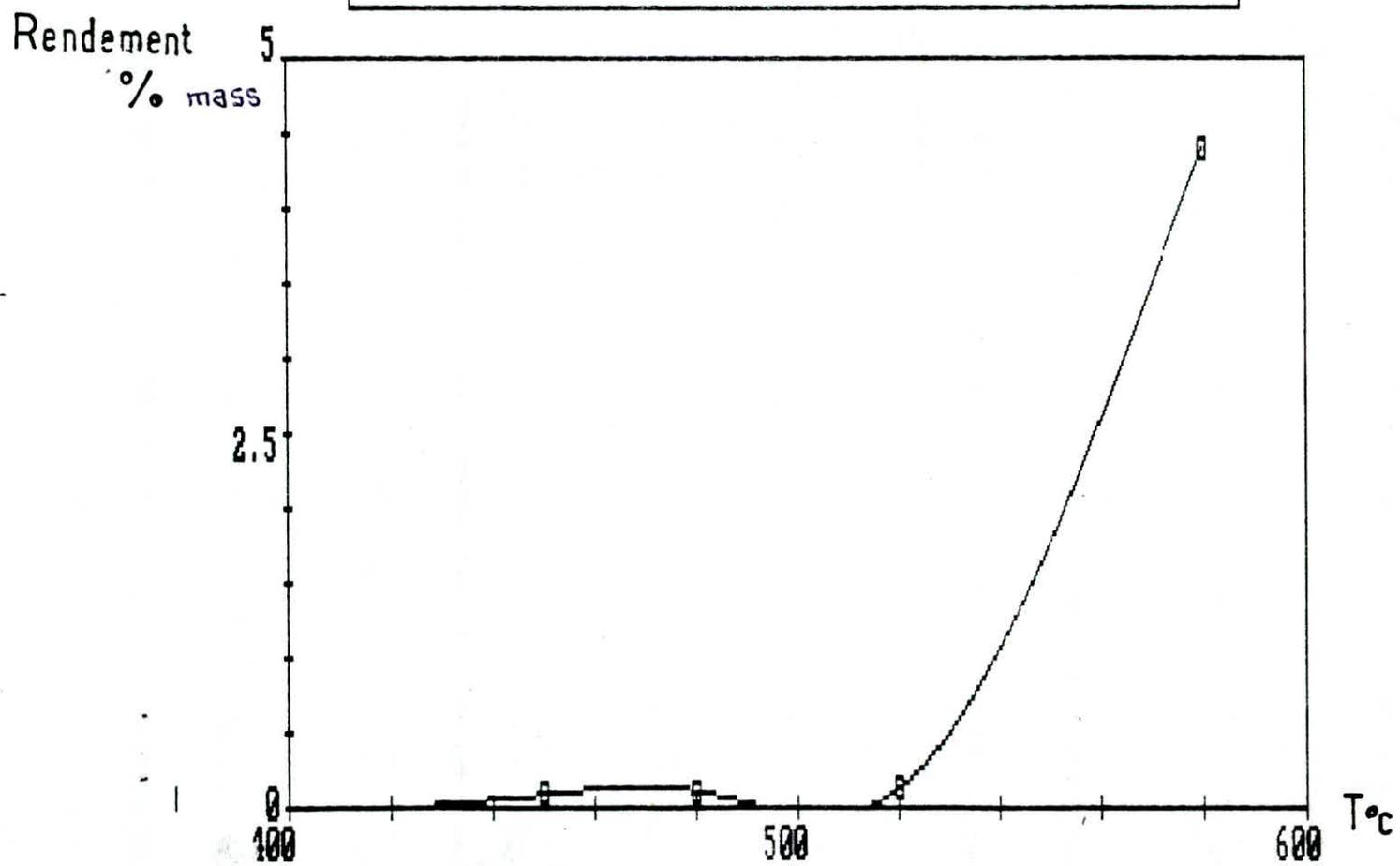
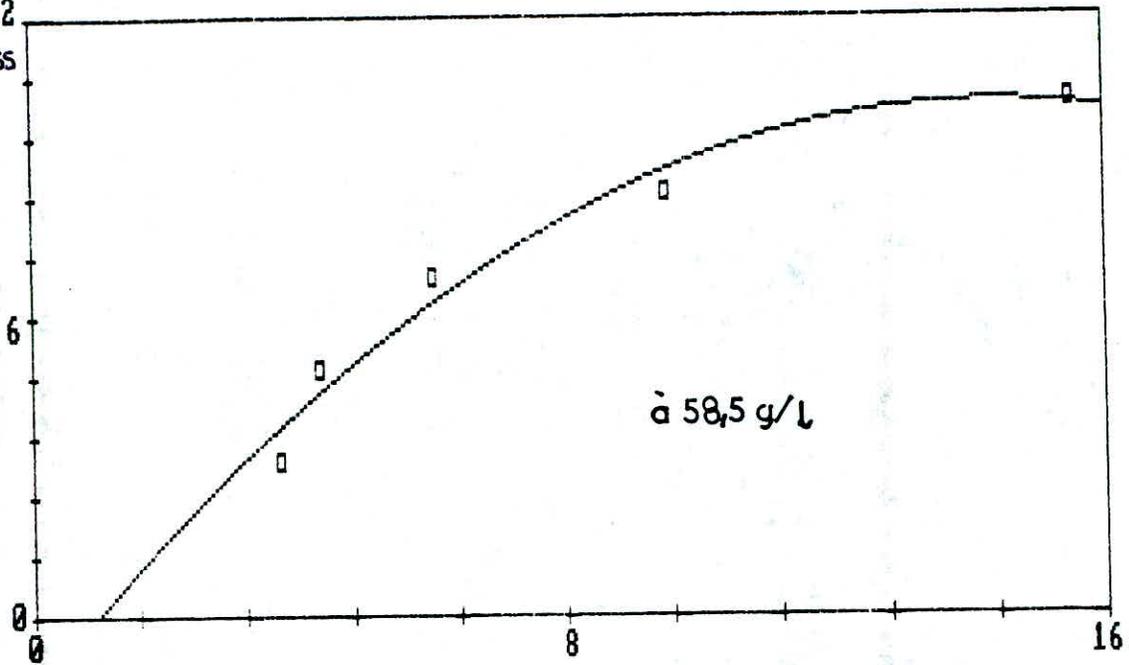


fig-10-

EVOLUTION DU RENDEMENT DES GAZ TOTAUX=F(CONVERSION)

Rendement 12  
(%) mass



Conversion (%) mass

à 58,5 g/L

fig-11-

-50-A

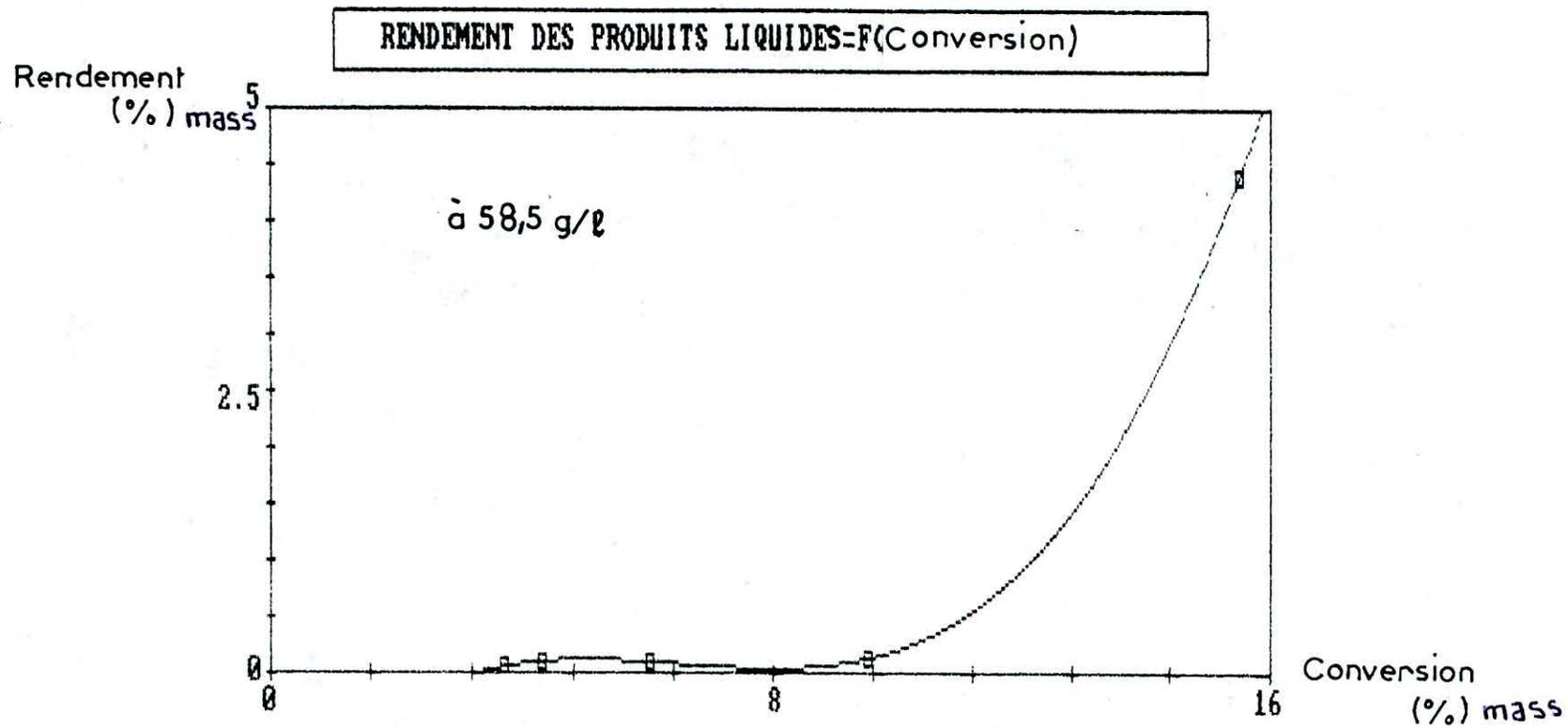
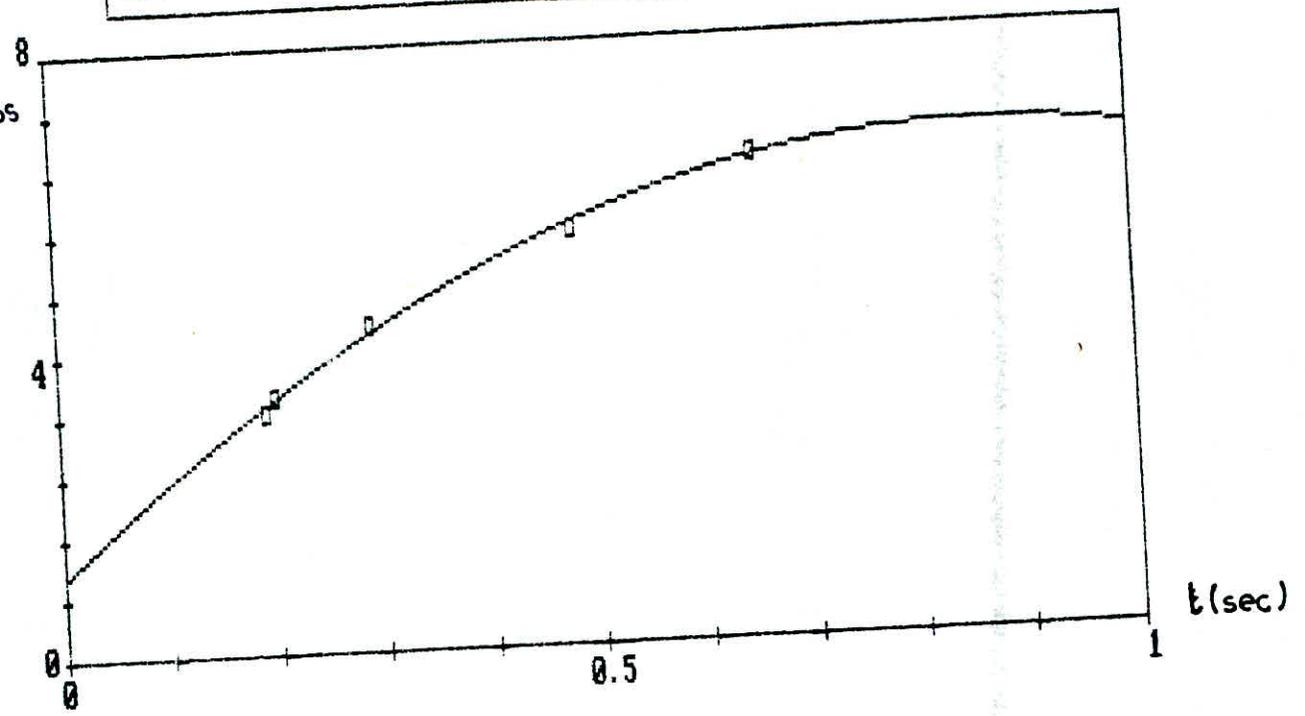


fig-12-

EVOLUTION DE LA CONVERSION = F(TEMPS DE SEJOUR)

Conversion  
(%) mass

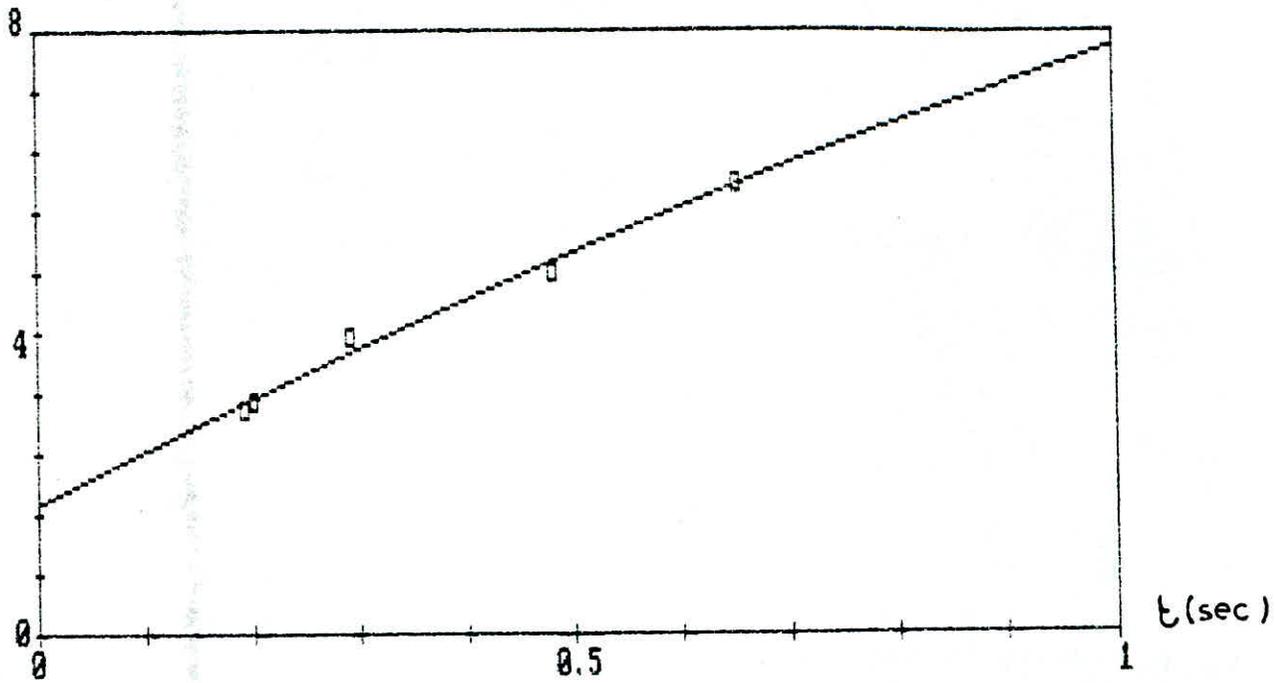


-54-

Fig-13-

RENDEMENT EN GAZ TOTAUX = F(TEMPS DE SEJOUR)

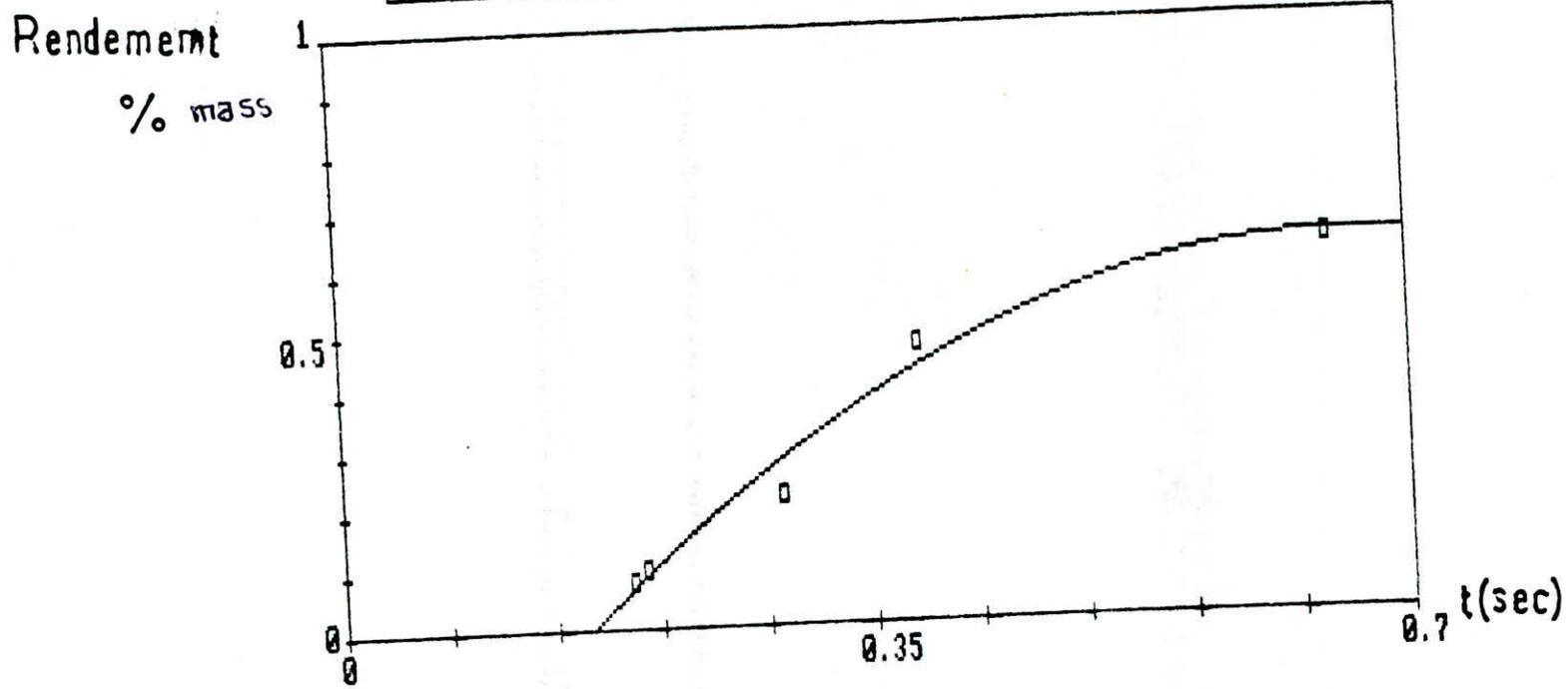
Rendement  
(%) mass



-52-

fig-14-

RENDEMENT EN PRODUITS LIQUIDES = F(TEMPS DE SEJOUR)

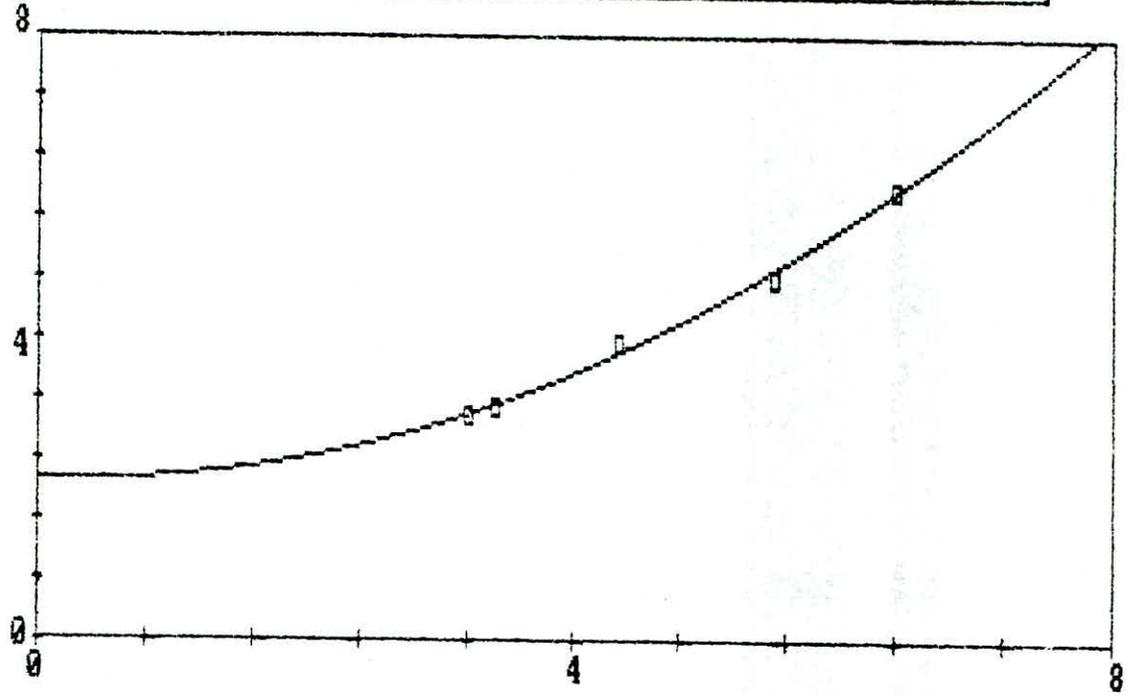


-53-

fig-15-

Rendement  
% mass

RENDEMENT DES GAZ EN FONCTION DE LA CONVERSION



conversion  
% mass

fig-16-

-55-

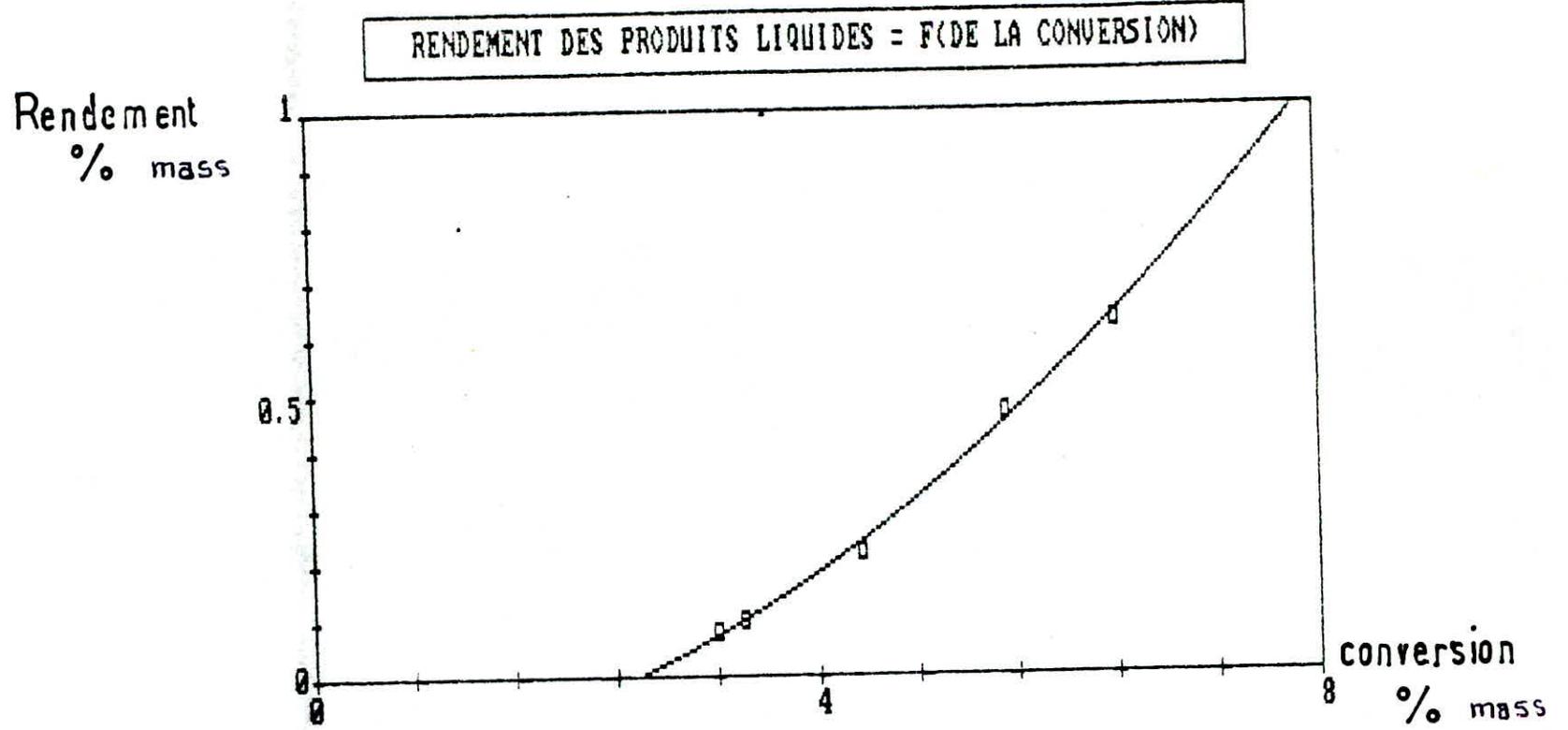


fig-17-

Conclusion  
=====

D'après les résultats obtenus lors du craquage thermique de cyclohexane, nous constatons que la conversion est faible, ceci peut-être expliqué par la stabilité relativement élevée de cet hydrocarbure, par le domaine de températures relativement peu élevés (400 à 600°C) ainsi que par les très courts temps de séjour enregistrés.

Donc, si nous voulons réaliser des taux de conversion plus élevés il faudrait agir sur ces deux paramètres.

La température peut-être augmentée. Il faut alors utiliser un four réalisé avec d'autres matériaux pouvant supporter les hautes températures : quartz, acier, etc... \*

Le temps de séjour peut-être augmenté en diminuant le débit de la charge ou en augmentant le volume du réacteur.

Vérification expérimentale de la loi d'ARRHENIUS  
=====

Détermination de la constante de vitesse  
=====

A faibles taux de conversion, le craquage thermique du cyclohexane suit une loi d'ordre I, les constantes de vitesse sont déterminées par l'équation -3-.

§§§§§§§§§§

Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation peut-être déterminée d'après la relation d'ARRHENIUS suivante :

$$K = K^0 e^{-E_a / RT}$$

En passant au logarithme :  $\ln k = \ln k^0 - E_a / RT$

En partant le logarithme de la constante de vitesse fonction de l'inverse de la temperature  $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Nous obtenons une droite, dont la pente vaut  $\frac{-E_a}{R}$ , la valeur de cette pente nous donnera ensuite l'énergie d'activation  $E_a$ . la constante d'intégration  $K^0$ , appelée facteur de fréquence est déterminée par extrapolation les résultats sont rassemblés dans le tableau - et la courbe est représentée sur la Figure 18...

$$\begin{aligned} \text{Nous avons } \frac{-E_a}{R} &= 12 \cdot 10^3 K \\ E_a &= 24 \text{ K cal mole}^{-1} \end{aligned}$$

La constante d'intégration

$$\begin{aligned} \ln K^0 &= 8,18 \\ K^0 &= 3,57 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

§§§§§§§§§§

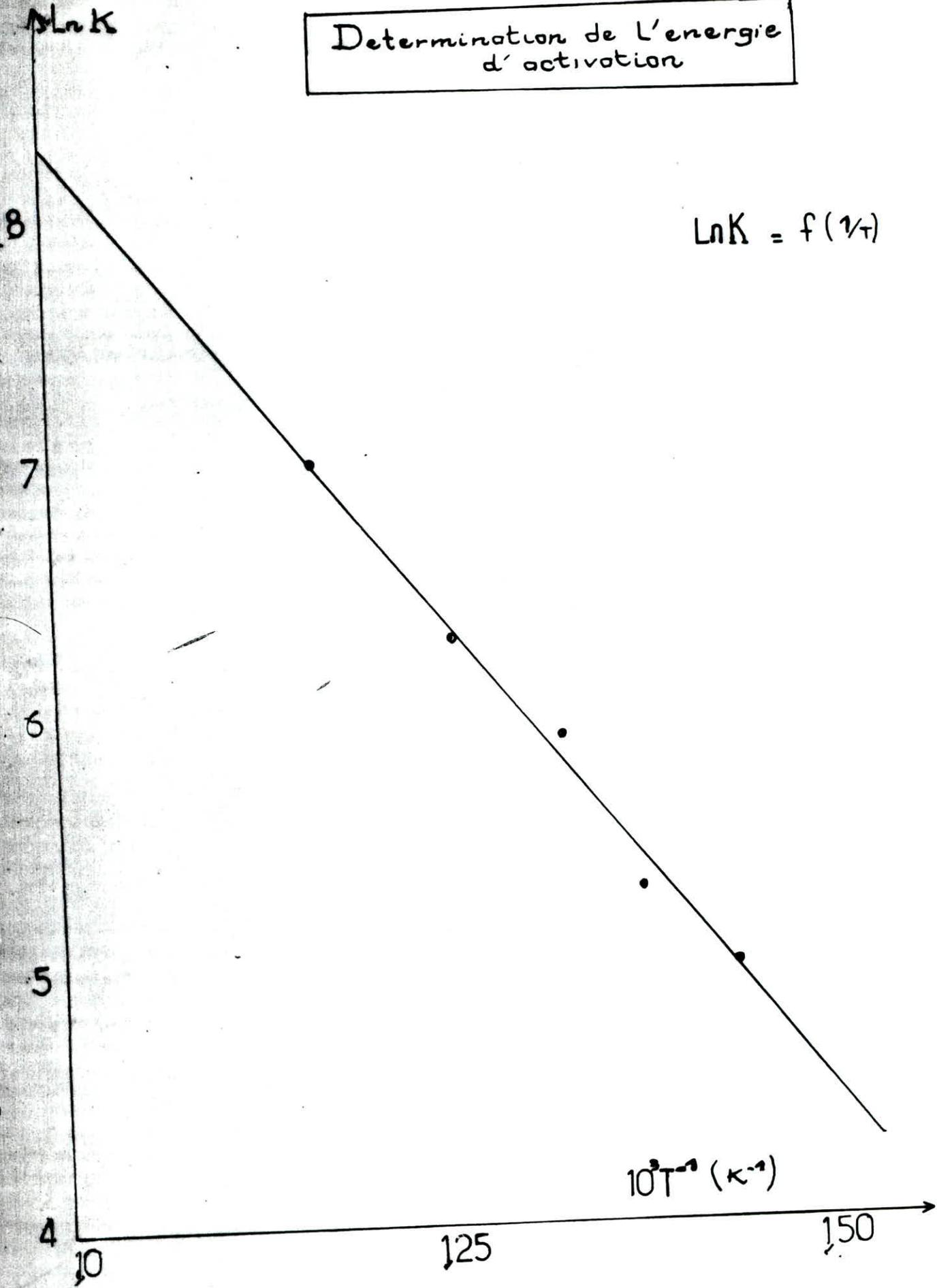
VERIFICATION EXPERIMENTAL OF THE ...

$T(^{\circ}\text{C})$	420	450	480	520	580
$T(^{\circ}\text{K})$	693	723	753	793	853
$\frac{1}{T} \times 10^3 (^{\circ}\text{K}^{-1})$	1,44	1,38	1,33	1,26	1,17
$K(\text{h}^{-1})$	158	194	367	530	997
$\text{Ln } K$	5,0	5,3	5,9	6,3	7,0

Tableau-8 - Détermination de l'Énergie d'Activation

Determination de l'énergie d'activation

$\ln K = f(1/T)$



Conclusion

Le four tubulaire en pyrex réalisé a permis l'étude de craquage de type "thermique" d'un hydrocarbure saturé cyclique (cyclohexane) .

L'influence de la temperature et dutemps de séjour ont illustré le comportement du cyclohexane vis à vis du craquage thermique ce dernier donne une faible conversion qui peut-être expliqué par plusieurs facteurs .

- a) Le cyclohexane est relativement stable vis à vis du craquage thermique .
- b) Le domaine de temperature envisagée était relativement modéré (400 - 600 °C ) .
- c) Les temps de séjour réalisés sont très courts, inférieurs à la seconde .

L'étude cinétique , dont l'objectif était de vérifier les valeurs des constantes de vitesse et de l'énergie d'activation nous a fournit des valeurs très éloignées de celles qui sont données par la littérature . Après avoir "écarté" la possibilité d'erreurs de calcul, nous avons essayé de critiquer tous les paramètres qui ont pu nous fausser nos résultats .

Dans la formule donnant la constante de vitesse, apparaissent deux grandeurs importantes :  $t$  et  $X$

$$K = \frac{I}{t} \log \frac{100}{100-X}$$

§§§§§§§§§§§§§§§§§§

L'erreur peut donc provenir d'une mauvaise estimation du temps de séjour ou du taux de conversion .

L'erreur sur ce dernier ne peut-être significative la méthode d'analyse utilisée étant des plus fiables (C P G) . En effet le taux de conversion est donnée par la fraction convertie de l'hydrocarbure de départ .

Le temps de séjour a été calculé comme étant le rapport du volume réactionnel sur le débit volumique des produits rapporté à la température de réaction .

Ce paramètre peut-être entaché d'erreur car nous ne connaissons pas la densité exacte du gaz de craquage . Celle-ci a été estimée à 1,2 g/l correspondant approximativement à celle de l'éthylène

**Cependant** l'incertitude sur le temps de séjour ne peut être expliqué à elle seul, l'écart important observé sur les valeurs des constantes vitesse .

Le seul paramètre qui restait à contrôler était la température . Il est vrai que celle-ci n'a pas pu être maintenue constante durant les essais . Elle a fluctué avec un écart = 20 °C autour d'une valeur moyenne (température de consigne) .

De plus nous avons pensé à la possibilité d'existence d'un profil radial de température, ce profil **depend** par les lois de transfert de chaleurs, en fonction des matériaux et **et** des dimensions des parois .

Ce profil radial n'a pas pu être déterminé. les écarts possibles dus à l'existence d'un tel profil ne peuvent pas non plus expliquer les résultats obtenus .

Nous avons alors mesuré le profil longitudinal de température dans le four, celui-ci a pu être obtenu en glissant le thermocouple le long de la gaine centrale et en relevant la température tous les 2 cm .  
les résultats très surprenants obtenus sont illustrés par la figure - 20 - et -21- .

Nous constatons en effet que la température de consigne est beaucoup plus faible par rapport aux valeurs des températures enregistrées dans la partie supérieure du four .

La constante de vitesse étant liée étroitement à la température (relation d'Arrhenius) , nous pouvons expliquer alors pourquoi nos valeurs sont très éloignées de celles données par la littérature .

En réalité , nous avons travaillé à des températures beaucoup plus élevées .

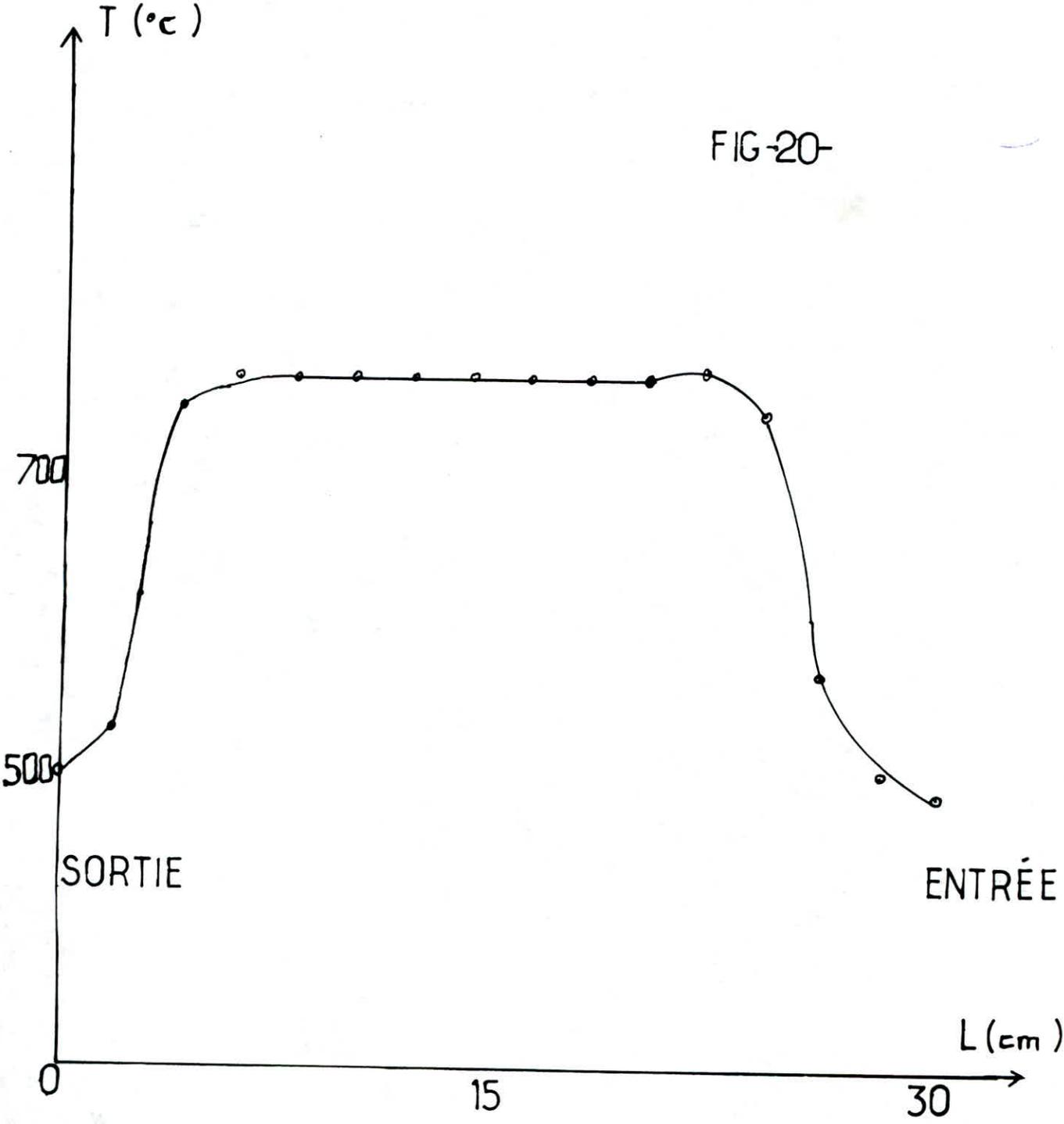
En effet, l'écart constaté pouvait atteindre 250°C .  
Le profil de température doit-être mesuré durant les essais. Cela n'ayant pas été fait, nous avons quand même voulu recalculer les valeurs des constantes de vitesse en estimant un écart moyen de température  $T = 150^{\circ}\text{C}$  (par rapport à la température de sortie du four) .

Les résultats sont donnés dans le tableau - 9-

!!!!!!!!!!

DISTRIBUTION DE LA TEMPERATURE  
LE LONG DU FOUR

FIG-20-



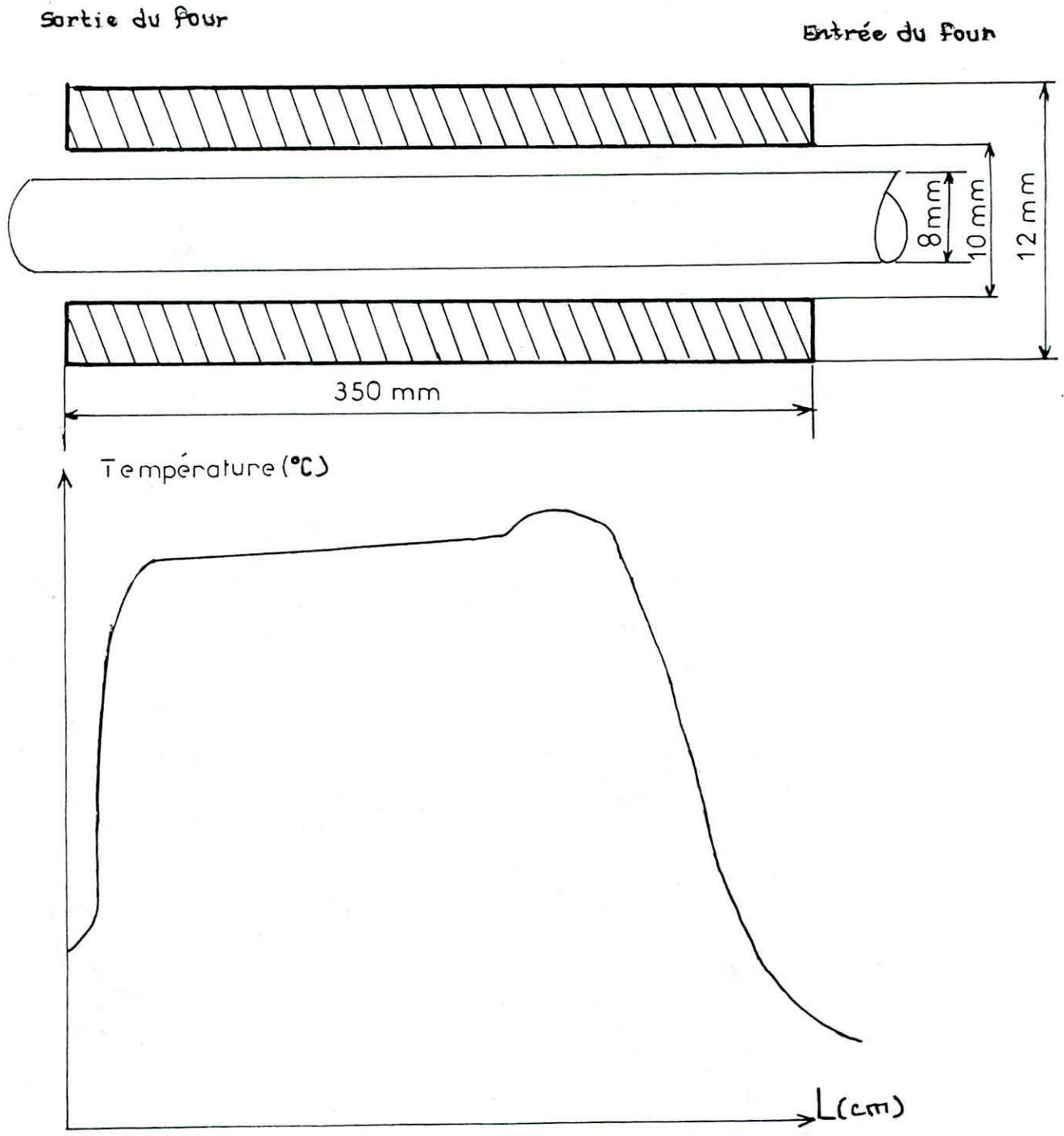
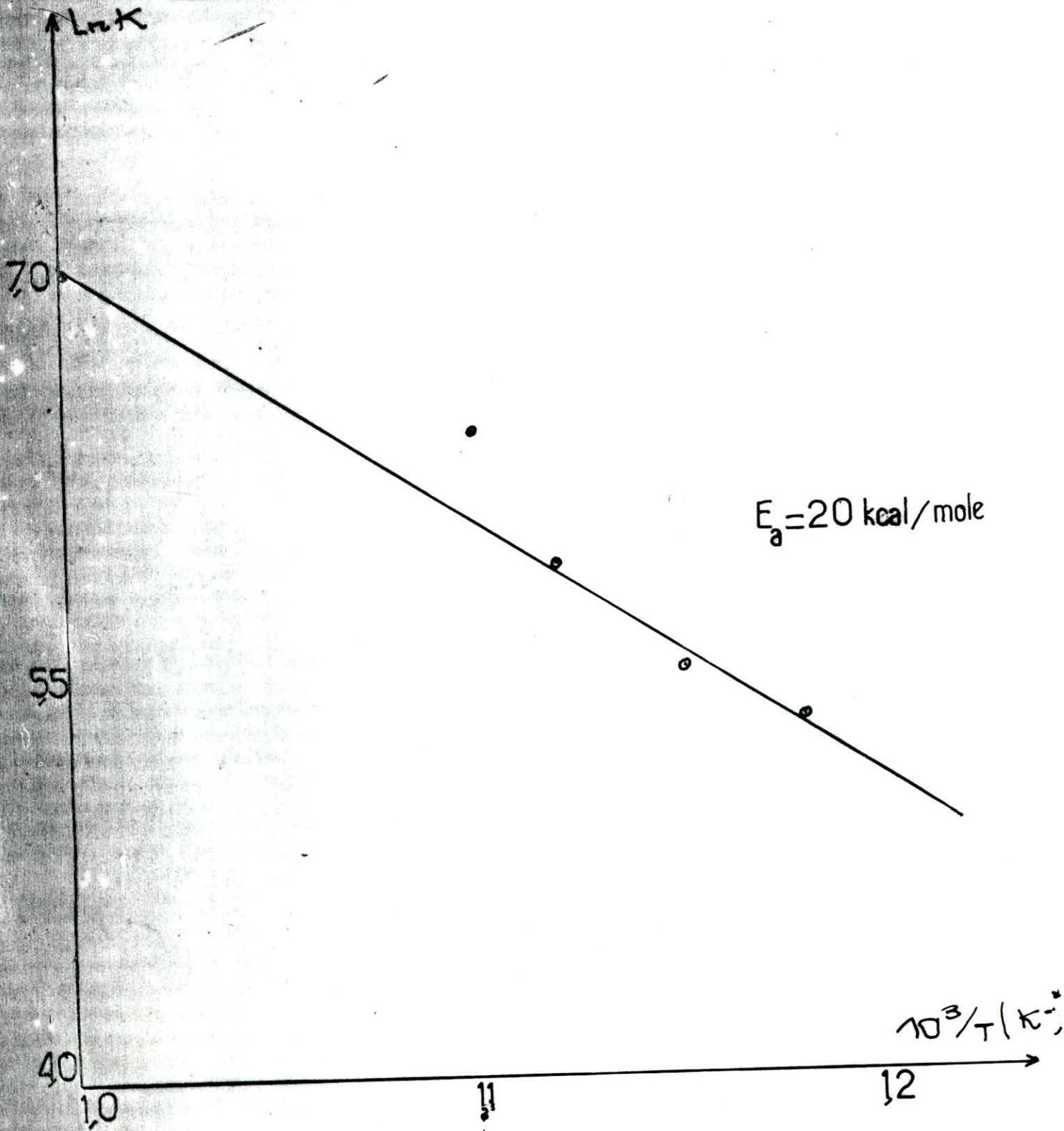


FIG -21- PROFIL DE TEMPERATURE

$T(^{\circ}C)$	570	600	630	670	730
$T(K)$	843	873	903	943	1003
$\frac{10^3}{T} (K^{-1})$	1,18	1,15	1,12	1,10	1,00
$K (H^{-1})$	192	244	364	631	1167
$\ln K$	5,3	5,5	5,9	6,4	7,1

Tableau-9- Influence de la température sur la constante de vitesse K

DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION



Ces résultats tout en ne reflétant pas les valeurs données par la littérature, confirment toute fois l'importance, de l'influence du paramètre température sur le processus de craquage thermique.

Nous suggérons que le four réalisé soit reconstruit de manière à obtenir un meilleur profil, en particulier en s'appliquant à obtenir un enroulement régulier de la résistance de chauffe autour de la zone de craquage, ce qui permettrait d'obtenir des températures plus uniformes à l'intérieur de cette zone.

Il faut également prévoir un régulateur de température pouvant permettre une régulation plus rigoureuse de ce paramètre qui est fondamental dans toute approche cinétique et thermodynamique des processus thermiques.



B I B L I O G R A P H I E

---

- (1) E. Smidovitch, Traitement du pétrole et du gaz, Editions  
Mir (1980)
- 
- (2) V Proskouriakov et A. Drabkine, la Chimie du Pétrole et  
du Gaz, Editions  
Mir, (1981)
- 
- (3) B.M. Fabuss, J.O. Smith, C.N. Satterfield, thermal Cracking  
of pure Saturated hydrocarbons Advances  
in Petroleum Chemistry and refining, vol  
-9- Interscience (1964)
- 
- (4) Illes V., Pleskats I et Szepesyl, Acta chim. Acad.  
Sci.Hung. (1973)
- 
- (5) Pierre Wuithier, Raffinage et Génie Chimique, Editions  
Technip (1972)
- 
- (6) X. Normand, leçons Sommaires sur l'industrie du raffinage  
du Pétrole, tome I,  
Technip(1976)
- 
- (7) A.Chauvel, G.Lefebvre, L.Castex, Procédés de Pétrchimie,  
Editions technip,  
(1985)
- 
- (8) G.Lefebvre, Chimie des hydrocarbures,
- 
- (9) Gruse (W.A), Stevens D.R., Chemical technology of petro-  
leum,  
(3rd Edition XVIII ) Mc Graw Hill  
(1960)
- 
- (10) B.Blouri et F.Giraud, Informations chimie, N°17, (1978)
- 
- (11) J.Giraud, A.R Partovi, B.Blouri, Informations chimie,  
N° 184, (1978)
- 
- (12) Schultze, G.R, and G. Wasserman, Electrochimie, 47,774  
(1941)
-

- 
- (13) Kasansky, B, and A.F. Plate, Ber, 67,1023 (1934)
- 
- (14) Kuchler, L., Trans. Farady Soc., 35,874 (1939)
- 
- (15) Pease, R.N., and J.M. Morton, J. Am Chem. soc., 55,3190  
(1934)
- 
- (16) Frey, F.E, Ind. Eng Chem., 25, 441 (1933)
- 
- (17) Bachman, K.C., E.K. Matthews, and M. Zudkevitch, ASD  
-TIDR - 62 - 254, "Evaluation of hydrocarbon Materials as  
Vaporizing Fuels " (1962)
- 
- (18) Smith, J.O, B.M. Fabuss, A.S Borsanyi, and C.N Satterfield  
Ind Eng.chem, process Design Develop, in presse
- 
- (19) A. Chauvel, Procédes de Petrochimie, Editions technip,  
(1986)
-

