

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

2190

وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

THESE

Présentée par : M. AHMED ZAID Toudert

Ingénieur E.N.P.

Pour l'obtention du diplôme de MAGISTER en Génie Chimique

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FABRICATION
DE DETERGENTS A PARTIR DU PETROLE ET DE
SES DERIVES.

Soutenue le 15 Avril 1990 devant le Jury composé de :

Monsieur S. RAHAL	Professeur USTHB	Président
Madame N. MESBOUA	Maître de conférence E.N.P.	Examinatrice
Madame R. DERRICHE	Chargée de cours E.N.P.	Examinatrice
Monsieur A. CIESLAK	Docteur ès Sciences	Examineur
Monsieur M. BOUATTOU	Directeur de Projet EDIC	Invité
Monsieur SE. CHITOUR	Professeur E.N.P.	Rapporteur.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

THESE

Présentée par : M. AHMED ZAID Toudert

Ingénieur E.N.P.

Pour l'obtention du diplôme de MAGISTER en Génie Chimique

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FABRICATION
DE DETERGENTS A PARTIR DU PETROLE ET DE
SES DERIVES.

Soutenu le 15 Avril 1990 devant le Jury composé de :

Monsieur S. RAHAL	Professeur USTHB	Président
Madame N. MESBOUA	Maître de conférence E.N.P.	Examinatrice
Madame R. DERRICHE	Chargée de cours E.N.P.	Examinatrice
Monsieur A. CIESLAK	Docteur ès Sciences	Examineur
Monsieur M. BOUATTOU	Directeur de Projet EDIC	Invité
Monsieur SE. CHITOUR	Professeur E.N.P.	Rapporteur.

AVANT - PROPOS

Le présent travail, qui s'inscrit dans le cadre du projet de Valorisation des Energies Fossiles, est une contribution à l'étude de la fabrication de détergents à partir des dérivés du pétrole.

Il s'intéresse plus particulièrement à l'étude de la production d'alpha-oléfines par craquage thermique d'une charge composée d'une coupe de normales paraffines issue d'un gas-oil (déparaffinage à l'urée).

Dans la partie bibliographique sont traitées sommairement les différentes techniques d'obtention de normales paraffines, puis celles des alpha-oléfines linéaires, avec une attention toute particulière pour le procédé par craquage thermique d'hydrocarbures paraffiniques.

REMERCIEMENTS

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur S.E. CHITOUR, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, Directeur du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, pour m'avoir confié ce travail de recherche et pour m'avoir engagé à le poursuivre.

Que Monsieur R. BELABBES, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour les conseils judicieux qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur D. DEPEYRE, Professeur à l'Ecole Centrale, Directeur du Laboratoire de Génie et Informatique Chimique, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire, comme je tiens à remercier tout son personnel, en particulier Mlle. Chantal Flicoteaux pour son appui technique durant mon stage en Juin 88.

Je remercie Monsieur S. RAHAL, Professeur à l'U.S.T.H.B. pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury.

J'exprime également mes remerciements à

Mmes N. MESBOUA et R. DERRICHE

MM. A. CIESLAK et M. BOUATTOU

pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont également à Mlles Nabila BOUMAÏZA et Zahia TOUBAL, ainsi qu'à Monsieur Joseph RIVAT pour l'aide apportée à la réalisation de cette thèse.

SOMMAIRE

I - Partie bibliographique	Page
Avant-propos	1
I.1 - Introduction	5
I.2 - Production de n-paraffines	7
I.2.1 - par adsorption sur tamis moléculaires	8
I.2.2 - par cristallisation	9
I.3 - Production des alpha-oléfines linéaires	13
I.3.1 - par oligomérisation de l'éthylène	14
I.3.2 - par déshydrogénation catalytique	16
I.3.3 - par déshydrogénation chimique	17
I.3.4 - par dimérisation d'oléfines en C5 - C10	18
I.3.5 - par craquage thermique de n-paraffines	19
I.4 - Bases théoriques du craquage thermique	20
I.4.1 - Thermodynamique des processus de craquage	20
I.4.2 - Mécanismes des réactions de craquage	23
I.4.3 - Cinétique du craquage thermique	30
I.4.3.1 - Généralités	30
I.4.3.2 - Cinétique du craquage de n-paraffines	33
I.4.3.3 - Cas des mélanges plus complexes	37
I.5 - Facteurs déterminants du processus de craquage	38
I.5.1 - La température	39
I.5.2 - La pression	40
I.5.3 - La nature de la charge	44
I.5.4 - La durée de craquage	46
I.6. - Notion de sévérité ou d'intensité de craquage	48
I.7. - La séparation des alpha-oléfines	54

I.8. -	La fonctionalisation des alpha-oléfines: la sulfonation	54
II -	Partie Expérimentale.	57
	A/ craquage d'une normale paraffine pure (n-C16)	57
II.1.	Objectif	58
II.2.	Produits utilisés	58
II.3.	Le réacteur de craquage	59
II.4.	Instrumentation analytique	61
II.5.	Résultats expérimentaux	64
II.5.1.	Méthode de calcul	66
II.5.2.	Influence de la température sur le craquage du n C16 H34	67
II.5.3.	Influence du taux de dilution	73
II.5.4.	Influence du temps de séjour	76
II.6.	Approche Cinétique de Vapocraquage du n-hexadécane.	84
	B/ Craquage d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques normaux	86
II.7.	Matériel et produits utilisés	86
II.8.	Analyse des produits de craquage	88
II.9.	Résultats et interprétations	91
	Conclusion	95
	Références bibliographiques	96
	Annexes	106

I.1 INTRODUCTION .

Le marché mondial des détergents est un marché relativement stable, avec une croissance annuelle voisine de deux pour cent.

Néanmoins, il représente à lui seul, une somme de plusieurs milliards de dollars (1).

Les premiers détergents synthétiques ont été fabriqués en Allemagne durant la première guerre mondiale, lorsque les graisses animales, indispensables à la manufacture de savons, commencèrent à faire défaut.

Depuis, l'approvisionnement en matières premières s'est de plus en plus déplacé pour s'adresser aux hydrocarbures de synthèse et plus tard, aux hydrocarbures d'origine pétrolière.

Ainsi, durant les années trente, des produits à base de sulfates d'alcools à longue chaîne furent commercialisés. Puis, les aryles sulfonates à chaîne longue furent introduits, supplantant largement les sulfates d'alcools en tant que détergents.

Parallèlement, des progrès dans l'art de la formulation des produits étaient réalisés, avec comme conséquence une croissance effrénée dans l'usage de phosphates (triphosphate et pyrophosphate de sodium) comme adjuvants.

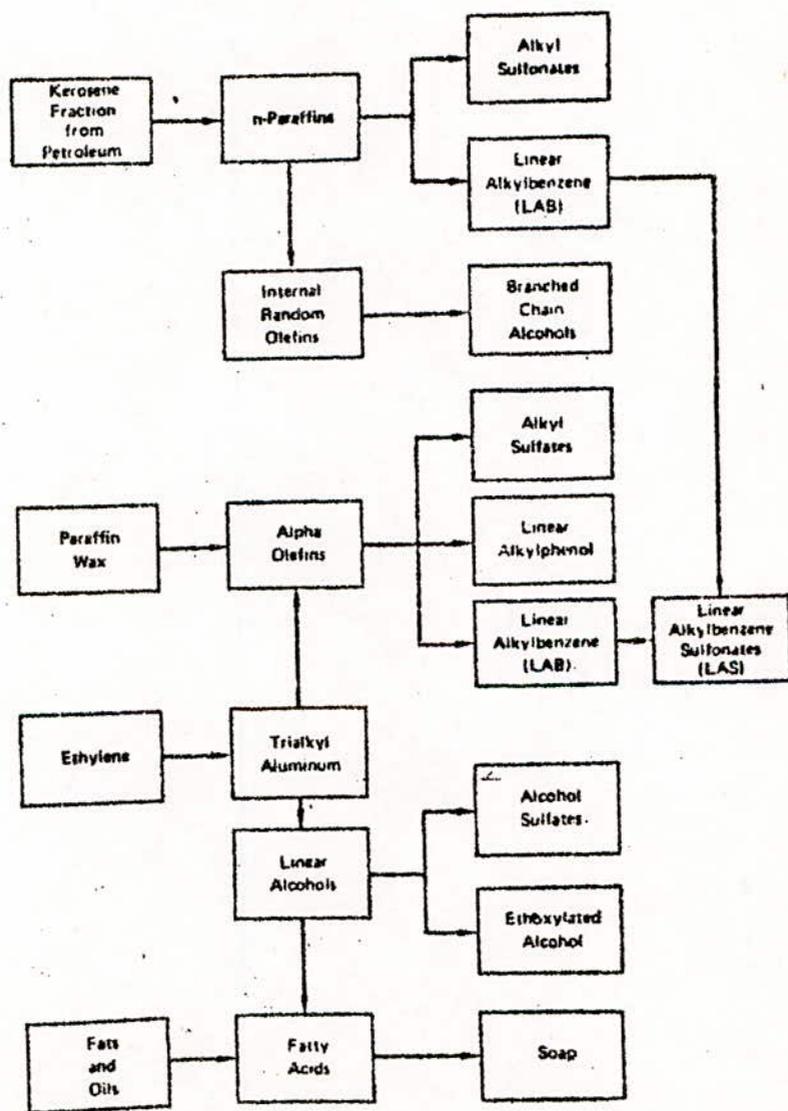
Au début des années soixante, une prise de conscience des problèmes liés à l'environnement a provoqué un intérêt accru vis à vis des produits dits biodégradables.

La présence en effet, dans les eaux de rejet de divers constituants des détergents et notamment les agents de surface anioniques à des concentrations de 2 à 3 mg/l, (les normes internationales de l'OMS tolèrent 0,5 mg/litre), est à l'origine de nuisances plus ou moins graves liées à:

- La formation de mousses,
- Au ralentissement des processus biologiques,
- La toxicité vis à vis des poissons, etc ...

C'est pourquoi de nombreux pays ont mis au point des réglementations ou des protocoles d'accord, ayant pour but de supprimer ou de réduire l'emploi des agents de surface considérés non biodégradables.

Le diagramme ci-dessous montre les principales matières premières et les différentes voies possibles permettant d'aboutir à un type donné de détergent. Nous nous intéresserons dans la présente étude à la voie qui utilise les normales paraffines. Celles-ci sont d'abord converties en alpha-oléfinés par craquage thermique, puis en matière active biodégradable par sulfonation



Source: Federal Energy Administration

1.2. PRODUCTION DES NORMALES PARAFFINES

Environ deux millions de barils de normales paraffines sont extraits chaque année, à partir du kérosène, pour l'industrie des détergents(1). Cette quantité est relativement faible comparée aux quelques quatre cents millions de barils de kérosène destinés à d'autres usages.

Les paraffines linéaires représentent une catégorie de produits-clé pour la synthèse de détergents biodégradables. Celles-ci peuvent être d'abord converties en alpha-oléfines linéaires ; elles peuvent aussi être directement sulfoxydées en acide alcane - sulfoniques puis converties en n-alcane sulfonates.

Elles peuvent enfin être halogénées et utilisées pour l'alkylation du benzène, ce qui permet d'obtenir des produits à base d'alkylats linéaires, par conséquent biodégradables.

En vue de sélectionner la fraction paraffinique recherchée pour la fabrication de détergents, toute fraction pétrolière relativement riche en paraffines de longueur appropriée peut-être utilisée.

Ainsi, le gas-oil, ou tout autre distillat possédant une distribution en poids moléculaire convenable peut être fractionné soit par adsorption sur tamis moléculaires, soit par adduction à l'urée, ces deux voies étant par ailleurs, sur le plan économique, à peu près équivalentes. (1).

Toutefois, il est intéressant de noter que dans le cas de l'adduction à l'urée, on obtient une fraction paraffinique où les alcanes supérieurs, c'est-à-dire à longues chaînes sont prédominants, ce qui en fait d'excellents détergents.

Les normales paraffines peuvent enfin être extraites par cristallisation fractionnée.

I.2.1 Extraction des n-paraffines par adsorption sur tamis moléculaires

La séparation des normales paraffines d'un mélange d'hydrocarbures est réalisable industriellement par toute une variété de procédés utilisant les tamis moléculaires. Une coupe pétrolière contenant des hydrocarbures à 14 - 16 atomes de carbone constitue une bonne charge pour la production de normales paraffines destinées la synthèse de détergents.

Le tamis moléculaire utilisé généralement pour ce type de séparation est une zéolithe au Calcium présentant des diamètres de pores d'environ 5 Å.

Les n-paraffines, dont la section droite n'excède pas 4,9 Å sont sélectivement adsorbées et extraites de la charge.

De nombreux travaux (3,4,5,6,7) ont été réalisés par différents chercheurs qui se sont penchés souvent sur l'optimisation du processus d'extraction en étudiant l'influence de paramètres tels que :

- La température
- La nature de la charge à traiter
- Le rapport charge/tamis
- La nature du solvant,

sur le rendement de l'opération.

Parmi les nombreux procédés commerciaux de séparation de normales paraffines utilisant les tamis moléculaires, on peut citer :

- Le procédé MOLEX, développé par la Universal Oil Products Company,
- Le procédé ISO-SIV, développé par la Linde Division of Union Carbide Corporation,
- Le procédé de British Petroleum Co, et
- Le procédé d'EXXON Research & Engineering Co.

Dans les trois derniers procédés cités, l'opération d'adsorption a lieu en phase gazeuse, tandis que dans le procédé Molex De l'UOP, elle a lieu en phase liquide.

Le contacteur utilisé par ce procédé est décrit par D.B.Broughton et coll.(8). Les normales paraffines sont récupérées pendant l'opération dite de désorption.

Celle-ci peut être conduite de diverses manières :

- Par augmentation de température (9),
- Par diminution de la pression partielle de l'adsorbat (10),
- Par adsorption d'une molécule plus lourde que celle à désorber,
- Par déplacement en utilisant un composé moins adsorbable que l'élément à désorber. C'est la méthode la plus utilisée industriellement.

La désorption s'explique en partie par la diffusion des n-paraffines vers l'extérieur du tamis, mais surtout par la présence de l'agent de désorption en excès dans l'atmosphère au-dessus du lit du tamis, qui aura tendance à s'adsorber, déplaçant ainsi les n-paraffines.

A. Roger (11) décrit une méthode de désorption de n-paraffines allant du C 3 au C 18 et pour laquelle l'agent de désorption utilisé est une fraction légère d'hydrocarbures normaux.

W.R Bryan et coll. (12) ont développé un procédé de récupération des n-paraffines dans la gamme de C 10 à C 16, qui utilise également une fraction légère d'hydrocarbures normaux comme agent de désorption. W.R Epperly et coll.(13) utilisent un composé polaire pour la désorption des n-paraffines en C12 à C 16. Des vapeurs de méthanol sont aussi utilisées (14), tandis que le procédé ENSORB (15) utilise l'ammoniac.

1.2.2 Séparation des normales paraffines par Cristallisation

Les normales paraffines peuvent également être séparées d'un mélange d'hydrocarbures par cristallisation. On distingue trois types de cristallisation :

- La cristallisation simple, dans laquelle une phase solide est formée par refroidissement du liquide ;
- La cristallisation extractive, qui inclut l'emploi d'un solvant,

- La cristallisation adductive dans laquelle une phase solide est obtenue par ajout d'une substance formant un complexe ou adduct avec un ou plusieurs des composés présents.

La cristallisation est sans doute la deuxième méthode de séparation la plus utilisée dans l'industrie après la distillation. La nécessité de produire des huiles de lubrification utilisables en saison froide a conduit très tôt à l'élaboration de nombreux procédés de déparaffinage. L'un des premiers a été développé par la Sharples Corporation en 1920 (16). L'huile est diluée dans du naphta et la paraffine cristallisée séparée de la solution par centrifugation.

Beaucoup plus récent, le procédé dû à T.A Cooper et coll. (17) est un procédé de séparation d'hydrocarbures paraffiniques à chaîne longue par distillation suivie d'une cristallisation. Le point final de la fraction issue de la distillation est choisi de manière à inclure le constituant "le plus lourd" recherché. Cette fraction est ensuite diluée dans de la méthyl-éthyl-cétone puis portée à la température de cristallisation correspondant à celle de la paraffine normale la plus légère que l'on cherche à extraire.

La cristallisation extractive est appliquée au déparaffinage des huiles de graissage ; on élimine ainsi les paraffines normales dont le point de cristallisation est assez élevé dans le but d'assurer une bonne fluidité et un bas point de congélation.

Il existe une autre forme de cette technique, la cristallisation adductive, où la substance ajoutée se "lie" physiquement avec certains composants du mélange pour former un complexe solide. Il est connu depuis longtemps (18) que l'urée réagit avec les composés aliphatiques linéaires possédant au moins sept atomes de carbone pour former de tels complexes. La structure de ces derniers a été mise en évidence par étude aux rayons X (19). D'après Schlenk (20) et Hermann, le réseau cristallin de l'urée, initialement tétragonal, est transformé en réseau hexagonal durant la réaction de complexation.

Ce réseau peut s'enrouler à la manière d'une spirale autour d'une chaîne linéaire et adsorber ainsi, sélectivement, ces types de composés. La quantité d'urée requise pour la complexation d'un hydrocarbure à chaîne linéaire est d'environ 3,5 parties d'urée par partie d'hydrocarbure à complexer pour une chaîne de lon-

gueur moyenne, ce rapport variant avec la longueur de la chaîne (1). Redlich (21) a montré que la composition du complexe est directement liée au nombre d'atomes de carbone de la paraffine normale formant l'adduct par la relation empirique :

$$m = 0,65 n + 1,5$$

où m est le rapport molaire urée / paraffine complexée
 n le nombre d'atomes de carbone de la paraffine.

Lorsque l'urée est employée seule avec la charge à déparaffiner, la formation du complexe s'avère trop lente ; c'est pourquoi, le plus souvent, les procédés de déparaffinage prévoient l'utilisation de solvants ou activateurs. On emploie à ce titre des alcools, des cétones et des nitroalcane.

L'opération est généralement conduite à 20 - 35°C. Certains auteurs (22) recommandent une plus haute température pour obtenir un meilleur rendement en normales paraffines. En fait, en faisant monter la température, on obtient une meilleure "solubilité" réciproque des espèces en présence, une moindre viscosité et de bonnes conditions de contact. En revanche, la stabilité des complexes s'en trouve diminuée au-delà d'une certaine température. Le choix de la température est fonction du caractère plus ou moins poussé du déparaffinage, des limites de distillation de la fraction de départ, ainsi que de la forme sous laquelle l'urée est utilisée : cristaux ou solution aqueuse.

Parmi les autres paramètres influençant la formation et la stabilité du complexe urée/n-paraffines, on peut citer :

- le pourcentage paraffinique de la charge, -
- la nature du solvant,
- l'agitation
- le temps de contact.

La décomposition du complexe, une fois séparé par filtration, est effectuée à une température voisine de 80 - 90°C, en ajoutant de l'eau chaude par exemple, ce qui permet de récupérer deux phases non miscibles, une solution aqueuse d'urée et la phase paraffinique surnageante.

L'étude du déparaffinage à l'urée a fait l'objet de nombreux travaux. Le nombre de brevets s'élève à plusieurs centaines (23). Parmi les procédés industriels existants, on peut citer :

- Le procédé Eddeleanu (24)
- Le procédé de Sonneborn Sons (25) qui utilise une charge à 20 % d'urée cristalline activée par 1 à 2 % de méthanol. Le complexe est formé au bout d'une heure environ sous agitation et à température ambiante. L'urée est recyclée 70 à 100 fois.
- Le procédé de la Nippon Mining Co. Ltd (26) qui utilise l'urée sous forme de poudre.
- Le procédé dû à J.L. Callahan et coll. (27).
- Le procédé plus récent dû à Matishev (28), qui fournit des normales paraffines individuelles, par ordre décroissant des masses moléculaires et dont la pureté peut avoisiner 99,99 %.

Une étude comparative - sur le plan économique - de toutes ces méthodes d'extraction des n-paraffines serait des plus intéressantes dans le contexte énergétique actuel. Notons toutefois que le choix de la méthode dépendrait aussi de paramètres tels que :

- le degré de pureté requis pour les paraffines produites,
- la nature de la charge à traiter et notamment
- la fraction paraffinique recherchée.

Une étude faite par Rogers et coll. (29), dans le cas de la production d'huiles lubrifiantes, a abouti à la conclusion que le déparaffinage à l'urée n'était pas compétitif comparé au procédé de cristallisation extractive pour l'obtention d'une huile à point d'écoulement allant jusqu'à -18°C .

D'un autre côté, pour la production d'huile à très bas point d'écoulement (-50°C) le procédé à l'urée convient parfaitement pour traiter des charges ayant déjà subi un premier déparaffinage.

1.3. PRODUCTION DES ALPHA-OLEFINES LINEAIRES.

La naissance de la chimie des oléfines a été facilitée par le développement rapide du moteur à explosion. Celui-ci créa vers les années trente un énorme besoin en carburants que les raffineries durent satisfaire en recourant au craquage thermique de fractions pétrolières plus lourdes.

Les oléfines apparurent ainsi sous-forme de sous-produits, et ne furent utilisées tout d'abord que pour la fabrication d'essence d'alkylat et d'essence polymère, destinées à améliorer la qualité des carburants. La recherche chimique axa ensuite ses efforts sur la valorisation d'oléfinas bon marché, et découvrit de nouveaux systèmes catalytiques pour la fabrication et la polymérisation de monomères.

Ainsi, de part leur grande réactivité, les oléfines représentent de nos jours une classe importante d'intermédiaires de synthèse dans l'industrie.

En ce qui concerne les oléfines d'ordre supérieur dont l'importance industrielle va environ jusqu'à C18, les procédés de fabrication d'oléfinas non ramifiées permettent seulement de préparer des mélanges d'homologues, c'est à dire les groupes d'oléfinas tels que C6 - C9, C10 - C13 et C14 - C18. Toutefois la nature du procédé de fabrication détermine dans une large mesure la position de la double liaison dans les oléfines non-ramifiées.

Par contre on peut obtenir les oléfines ramifiées de façon spécifique, c'est à dire avec un nombre limité d'isomères, et cela par oligomérisation d'oléfinas inférieures.

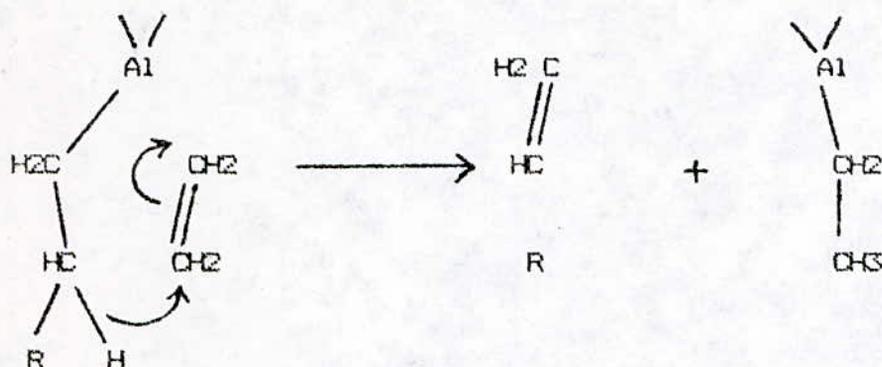
On peut ainsi distinguer parmi les oléfines d'ordre supérieur deux groupes principaux, à savoir les oléfines ramifiées et les non-ramifiées.

Des dernières, encore appelées oléfines à chaîne droite ou linéaires, ont acquis ces derniers temps un grand intérêt, car leurs dérivés présentent, en raison de leur linéarité, des avantages particuliers comme, par exemple, la biodégradabilité.

Les oléfines terminales, ou alpha-oléfinas, peuvent être obtenues suivant deux procédés :

La réaction a lieu en phase liquide à des pressions allant de 70 à 250 kg/cm² (32) et des temps de contact de 2 et 3 heures (33). Un solvant organique tel que le xylène peut-être utilisé (34).

A une température plus élevée (200-300°C) et une pression plus basse (50 bars), un mélange d'oligomères de l'éthylène se trouve libéré, avec reconstitution du catalyseur :



Les groupes alkyles sont coupés sous forme d'alpha-oléfines à chaîne droite à nombre pairs d'atomes de carbone. Leur pureté est élevée, car il ne peut se produire d'isomérisation. Le triéthyl-aluminium, utilisé en quantité stoechiométrique, doit être récupéré au cours d'une étape supplémentaire, afin d'être réutilisé. Les alpha-oléfines sont séparées du triéthyl-aluminium selon plusieurs procédés dont les plus représentatifs sont :

- Celui décrit par R.L. Poe et Coll. (35) et qui utilise un halogénure de tétra-alkyl d'ammonium comme agent d'extraction,
- Le procédé dû à W.R. Carter et coll (36) dans lequel on forme un complexe entre le triéthyl-aluminium et le fluorure de sodium.
- Un autre procédé de R.L. Poe (37) dans lequel on procède à l'oxydation de l'alkylaluminium ;
- Le procédé de J.A. Acciari et coll. (38) qui fait recours à la cristallisation pour séparer les oléfines ;

- Le procédé développé par P. Kobetz (39) est enfin basé sur la découverte que les alpha-oléfines peuvent être facilement séparées du trialkylaluminium, ce dernier pouvant former un complexe insoluble dans les oléfines.

Pour la conversion de n-paraffines en oléfines par déshydrogénation, trois procédés industriels ont fait leurs preuves :

1. Par Déshydrogénation catalytique,
2. Par Déshydrogénation " chimique " par chloration et déshydrochloration.
3. Par Craquage thermique (également craquage à la vapeur).

Seul le craquage thermique conduit à des alpha-oléfines, les deux autres procédés donnant des oléfines à double liaison interne.

1.3.2. Par déshydrogénation catalytique

La déshydrogénation catalytique des paraffines a été mise au point par U.D.P, et est désignée sous le nom de procédé " Facol-Olex ". On déshydrogène des n-paraffines de C6 à C19 en phase gazeuse sur un catalyseur à lit fixe (Pt/Al₂O₃ + promoteurs) à 400 - 600 °C et 3 bars en présence d'hydrogène.

La conversion est incomplète (10 % environ) et les oléfines obtenues contiennent environ 90 % de monooléfines linéaires à double liaison interne répartie statistiquement. La séparation des paraffines non converties a lieu par adsorption réversible des oléfines sur des adsorbants solides, par exemple des tamis moléculaires. Dans le procédé de la Universal Oil Products Co(40), cette séparation est opérée par extraction à l'aide d'un solvant sélectif.

C'est un fait que la plupart des procédés (41,42) produisent une certaine quantité de diooléfines conjuguées. L'inconvénient majeur de ces diooléfines est leur tendance à polymériser en formant des produits secondaires lourds et pâteux qui empoisonnent les catalyseurs.

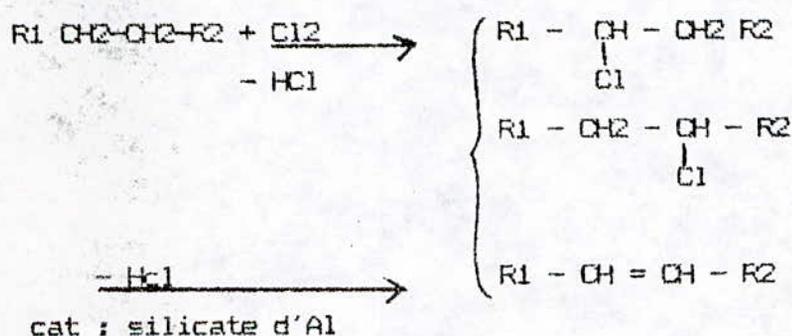
L'inconvénient est d'autant plus grand car ces catalyseurs sont particulièrement coûteux et doivent subir fréquemment des procédures de recyclage.

Aussi, a-t'on cherché à substituer à ces catalyseurs à base de métaux nobles des matériaux moins coûteux comme les tamis moléculaires.

Dependant, dans la plupart des procédés utilisant ce type de catalyseurs, les oléfines produites sont obtenues plutôt selon un mécanisme de craquage de la charge de n-paraffines, ce qui a comme conséquence de fournir des oléfines à longueurs de chaîne variables. Les catalyseurs à base de zéolites ont tout de même l'avantage d'être moins chers, d'être utilisés durant de longues périodes même avec des charges relativement impures sans être recyclés.

I.3.3 Par déshydrogénation chimique en deux étapes

Cette méthode consiste à monochlorer des n-paraffines en phase liquide à 120 °C (réaction de chaînes radicalaires initiée thermiquement) puis à les dés-hydrochlorer à 250 - 300 °C par voie catalytique, par exemple sur silicate d'aluminium ou charges métalliques dans des colonnes en acier :



La position de la double liaison dépend de celle de l'atome de chlore dans la paraffine ; en raison de la plus forte réactivité des groupes CH₂ par rapport à celle des groupes CH₃, le chlore est presque exclusivement fixé en milieu de chaîne. Par ailleurs, il est nécessaire d'éviter de fixer plus d'un Cl par molécule ; On y parvient en maintenant la température à bas niveau et en limitant le taux de conversion à 40 %.

Le procédé est exploité par Huls dans une unité de 80.000 t/an d'oléfines (43). Le matériaux de base est constitué par une coupe de n-alcanes C₁₀ -C₁₃.

groupement phényle sera lié au carbone (1), (2) ou (3), préférentiellement au (3) ce qui permet, selon Gudelis (47), d'obtenir des produits facilement biodégradables.

Les paraffines et aromatiques peuvent, sans inconvénient, être présents dans la charge, les premières ne réagissant pas lors de la dimérisation et les seconds étant consommés lors de l'alkylation.

La réaction de dimérisation est conduite à des températures allant de 95 à 260°C et des pressions de 15 à 100 bars. Elle a lieu en phase liquide en présence de catalyseurs à base de silice - alumine (47).

Les temps de réaction peuvent varier entre 1 et 20 heures; il est de 4 heures par exemple pour le procédé décrit par Mirviss et coll.(48), qui utilise un catalyseur du type trialkyl-aluminium.

Un autre procédé (49) permettant d'obtenir des fractions oléfiniques en C10 - C14, consiste à faire réagir des alpha-oléfinés à chaîne droite de structure $R - CH = CH_2$ où R est un radical à 3-5 atomes de carbone, sur un catalyseur à base de $LiAlH_4$ à une température comprise entre 100 et 300°C.

I.3.5 Par craquage thermique de n-paraffines.

Le craquage thermique de paraffines normales de haute masse moléculaire produit des oléfines linéaires à haute teneur en alpha-oléfinés et qui trouvent des débouchés dans le domaine des plastifiants et des détergents. Etant donné que les paraffines de départ contiennent le plus souvent des fractions à haute teneur en cires, - jusqu'à C30 - Ce procédé est aussi désigné sous le nom de craquage de cires ou " Wax-cracking ". Le craquage de paraffines a lieu à 500 - 600°C sous pression normale ou légère pression avec un temps de séjour relativement long (jusqu'à 15 s), et le plus souvent en présence de vapeur d'eau.

L'un des objets de la présente étude est justement la détermination des conditions opératoires optimales qui favorisent un meilleur rendement en alpha-oléfinés linéaires comportant de 10 à 15 atomes de carbone.

Dans ce qui suit, nous présentons une étude plus détaillée sur ce procédé d'obtention des alpha-oléfinés. Les aspects théoriques abordés traiteront aussi bien des mécanismes de craquage thermique que de la thermodynamique et de la cinétique du processus.

L'étude expérimentale, en deuxième partie, portera sur le craquage thermique, en présence de vapeur d'eau, d'une molécule modèle, le n-hexadécane, puis sur celui d'une coupe de normales paraffines issue du déparaffinage à l'urée d'un gas-oil. L'ensemble des résultats expérimentaux devront permettre l'établissement des conditions opératoires optimales (meilleur rendement en alpha-oléfinés).

1.4. BASES THEORIQUES DU CRAQUAGE THERMIQUE

Par craquage thermique et pyrolyse, on comprend l'ensemble des réactions des hydrocarbures ou des fractions pétrolières qui ont lieu à des températures élevées dans des conditions où les réactions de décomposition thermique jouent un rôle prédominant.

1.4.1 THERMODYNAMIQUE DU PROCESSUS DE CRAQUAGE.

L'étude thermodynamique d'un processus chimique poursuit la résolution de deux problèmes distincts :

- La détermination de la proportion maximum du produit final qui peut être obtenu dans certaines conditions de réaction.
- La détermination de la chaleur de réaction.

En ce qui concerne la détermination de la proportion du produit final, le calcul thermodynamique indique la conversion maximum possible correspondant à l'équilibre. Pour la réalisation de celle-ci, il est nécessaire que le processus se déroule à une vitesse suffisamment grande dans des conditions opératoires données. Les conditions thermodynamiques sont donc obligatoires, mais insuffisantes pour la réalisation de la conversion.

Toutefois, les calculs thermodynamiques permettent dans le cas des processus de craquage, la connaissance de la direction du déroulement du processus, des réactions secondaires possibles en fonction de la température et de la pression de la zone de réaction.

Sur le plan thermodynamique, les hydrocarbures insaturés recherchés n'apparaissent stables par rapport aux hydrocarbures saturés qui leur donnent naissance qu'à des températures relativement élevées. Ce fait est illustré par la figure 1 (50) qui traduit la variation, en fonction de la température, de l'énergie de formation ΔG° rapportée à un atome de carbone, de quelques composés hydrocarbonés caractéristiques.

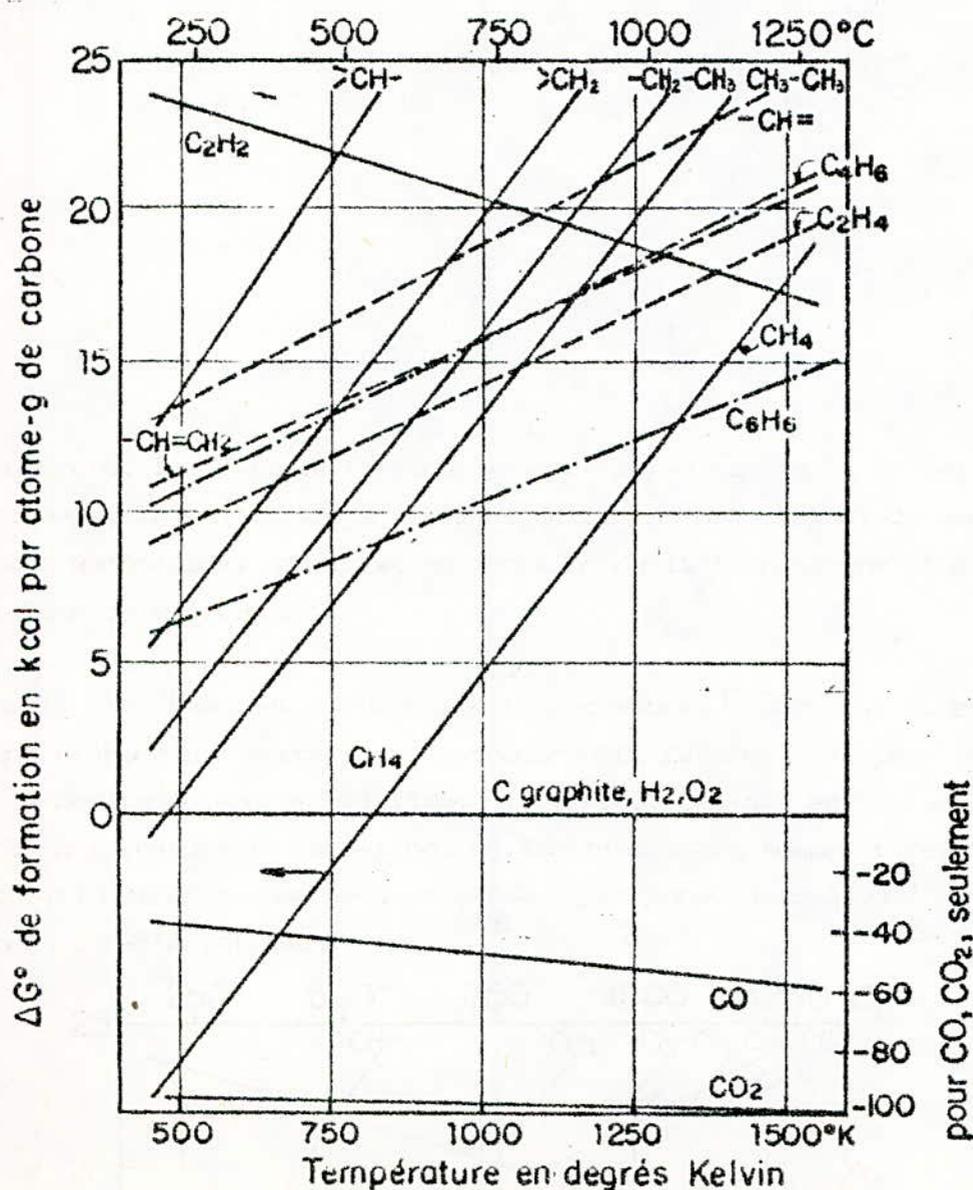


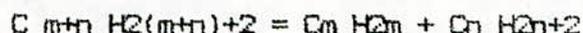
Fig. 1. Stabilité thermodynamique des hydrocarbures.

Dans les premières études concernant la thermodynamique du craquage thermique, on a calculé, utilisant une des formes simplifiées de la relation de Nernst les constantes d'équilibre pour différentes réactions qui pourraient avoir lieu dans le processus obtenant ainsi une série de conclusions concernant aussi bien la direction des principales réactions de décomposition que la nature des réactions secondaires possibles.

Certains auteurs (50,51) utilisent les relations :

$$\Delta G = 18.000 - 3 T \quad \text{cal/mol} \quad (1)$$

dans le cas de la pyrolyse avec coupure de liaison C - C



qui fournit une paraffine et une oléfine,

$$\Delta G = 30.000 - 34 T \quad \text{cal/mol} \quad (2)$$

dans le cas de la déshydrogénation :



Dans les relations (1) et (2) ΔG est l'enthalpie libre et T la température exprimée en degrés K.

Il s'agit donc de réactions très endothermiques et la pyrolyse avec rupture de liaison C-C est beaucoup moins endothermique que la déshydrogénation. Le craquage plus facile que la déshydrogénation se produit à des températures plus basses (300°C contre 700°C). A ces deux réactions principales se superposent des réactions secondaires de transformation des oléfines en produits polymérisés ou aromatisés comme le coke. Certaines de ces réactions sont exothermiques, c'est le cas de la polymérisation pour laquelle :

$$\Delta G = - 19.000 + 34 T \quad \text{cal/mole} \quad (3)$$

qui est défavorisée par la température et évidemment favorisée par la pression. Etant donné que les processus de craquage sont réalisés aussi bien à de basses pressions qu'à de hautes pressions, leur analyse thermodynamique nécessite l'utilisation d'une méthode simple qui puisse permettre la représentation de la conversion à l'équilibre des réactions possibles, dans un intervalle large de pressions et de températures.

Une telle méthode a été élaborée par Raseev (52) qui propose la relation :

$$\frac{1}{T} = \frac{b}{\Delta H^{\circ 298}} \cdot \log p + \frac{\Delta S^{\circ 298} - d}{\Delta H^{\circ 298}} \quad (4)$$

dans laquelle T représente la température (°K)

P la pression (atm.)

$\Delta S^{\circ 298}$ la variation standard d'entropie

$\Delta H^{\circ 298}$ la variation standard d'enthalpie

b et d des coefficients dépendant de la forme de la réaction

(et non pas de la nature des substances réactantes) et de la

valeur x de la conversion à l'équilibre.

Analysant, sur la base de la méthode exposée, les diverses réactions qui peuvent avoir lieu ; ces auteurs aboutissent aux conclusions suivantes :

1. La décomposition des hydrocarbures est, en général, une réaction thermodynamiquement possible, l'équilibre étant complètement déplacé aussi bien à de hautes pressions qu'à de basses pressions, vers la formation d'hydrocarbures inférieurs et même vers la formation de carbone et d'hydrogène.
2. Les alcènes inférieurs peuvent être polymérisés dans des conditions de haute pression (plus de 15 atm.) et des températures autour de 500 °C. A des pressions voisines de la pression atmosphérique et à des températures dépassant 500 °C, la réaction de polymérisation est soit thermodynamiquement impossible, soit se déroule avec des conversions pratiquement négligeables.

3. Les hydrocarbures cycliques peuvent être déshydrogénés, donnant les hydrocarbures aromatiques correspondants, la réaction inverse d'hydrogénation des aromatiques n'est pas thermodynamiquement possible, même pour les processus de craquage conduits à haute pression.

I.4.2 Mécanismes des réactions de craquage.

Dans le craquage thermique des hydrocarbures individuels et surtout celui des fractions pétrolières, l'étude du mécanisme des réactions est rendue très difficile par les réactions secondaires qui ont lieu, et dans le cas des fractions pétrolières, par leur composition chimique complexe.

Cependant, le grand nombre de recherches effectuées et surtout les études cinétiques, ont permis de conclure que les réactions principales de décomposition thermique ont un mécanisme radicalaire en chaîne.

Ainsi, dans le cas des hydrocarbures légers, l'application de la théorie de RICE et KOSSIAKOFF permet d'expliquer la formation des produits de réaction, notamment pour le craquage effectué à température modérée (500-650°C) et à des taux de conversion ne dépassant pas 20-25% (54, 55, 56).

Pour l'étude du craquage des molécules à poids moléculaires plus élevés on peut citer entre autres les travaux de KUNZRU et Coll. (57, 58) relatifs à la pyrolyse du n-nonane, ceux d'ILLES et coll. (59 à 64) relatifs au craquage du n-octane, de l'iso-octane, du cyclohexane et d'hydrocarbures ramifiés; et ceux de FABLISS et coll. (65) relatifs au craquage du n-dodécane et n-hexadécane.

D'après les résultats de ces travaux, la distribution des produits est prévue par la théorie de Rice-Kossiakoff à environ 20 % près.

Le mécanisme radicalaire de décomposition comporte classiquement trois phases:

- a) Une phase d'initiation ou d'amorçage par rupture homolytique d'une liaison plus fragile qu'une liaison C-H :



La rupture des liaisons C - C et non celles des liaisons C-H de la molécule et par conséquent la nature des radicaux formés peut-être déduite des valeurs des énergies de dissociation des diverses liaisons interatomiques de la molécule. Ainsi, en supposant que les énergies de dissociation sont approximativement égales à celles d'activation, on peut écrire les relations qui expriment les constantes des vitesses de rupture de deux liaisons quelconques à la température T, par la relation d'Arrhénius :

$$K_1 = C_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad (5)$$

$$K_2 = C_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (6)$$

Si les deux constantes correspondent à deux liaisons interatomiques de la même molécule, on peut considérer que $C_1 = C_2$ et en faisant le rapport des relations ci-dessus, on obtient la vitesse relative de la rupture des deux liaisons de la molécule :

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}} \quad (7)$$

utilisant cette relation et les valeurs publiées(66) pour l'énergie de dissociation des différentes liaisons des hydrocarbures (tableau 2), on peut tirer les conclusions suivantes concernant l'endroit de la rupture initiale et la nature des radicaux formés.

- . Dans le cas des alcanes, c'est une rupture C-C et non C-H qui aura lieu.
- . Des liaisons C-C, se rompent plus facilement celles situées vers le centre de la molécule et, surtout, celles des carbones quaternaires et tertiaires.

Liaisons	Energie de dissociation : Kcal/mol	Liaisons	Energie de dissociation : Kcal/mol
H-H	104,18	(CH ₃) ₃ C-C (CH ₃) ₃	60,4
CH ₃ -H	102	CH ₂ -OH, CH ₂ -CH ₃	61,5
CH ₂ -H	87	CH ₃ -SH	70
CH-H	92	C ₂ H ₅ -SH	69
C ₂ H ₅ -H	97	C ₃ H ₇ -SH	68
C ₃ H ₇ -H	93	(CH ₃) ₂ CH-SH	65
(CH ₃) ₂ CH-H	92	CH ₃ -SCH ₃	75
C ₄ H ₉ -H	94	C ₂ H ₅ -SCH ₃	72
C ₂ H ₅ CHCH ₃ -H	90	CH ₃ -SC ₂ H ₅	71
(CH ₃) ₃ COH-H	97	C ₂ H ₅ -SC ₂ H ₅	69
C ₆ H ₅ -H	102	CH ₃ S-SCH ₃	73
C ₆ H ₅ CH ₂ -H	77,5	CH ₃ S-SC ₂ H ₅	72
Alkyl-benzène supérieur		C ₆ H ₅ -SC ₂ H ₅	70
liaison CH de la chaîne		C ₅ H ₆ CH ₂ -CH ₃	63
latérale	74-77	Liaison la plus faible dans la chaîne	
CH ₂ -CH-H	121	latérale pour	
		d'autres alkyl-benzènes	60
CH-C-H	121	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₂ C ₆ H ₅	47
CH ₃ -CH ₃	84,7	C _{Ar} -C _{Al}	79,5
		C _{Ar} -C _{Ar}	97,2
CH ₃ -C ₂ H ₅	82	Ar - Ar	
C ₂ H ₅ -C ₂ H ₅	81,7	CH ₂ -CH ₂	125
CH ₃ -C ₃ H ₇	81	R CH-CH R'	123
C ₃ H ₇ -C ₃ H ₇	77,7	CH-CH	166
(CH ₃) ₂ CH-CH (CH ₃) ₂	74,2		
(CH ₃) ₃ CO-CH ₃	75,2		

TABLEAU 2 Les énergies de dissociation de diverses liaisons pour certains hydrocarbures et composés au soufre (66).

.Pour les alcènes et alcynes, aucune des liaisons doubles ou triples ni même des liaisons simples voisines de celles-ci ne peuvent être rompues.

Seules les liaisons simples situées en position β par rapport à la liaison double ou triple peuvent l'être facilement.

Pour les alkyl-aromatiques, il n'y aura de rupture ni de liaisons C-H, ni de liaisons du cycle ni même des liaisons entre le carbone aromatique et le premier carbone de la chaîne latérale. La rupture se fait d'habitude au niveau de la liaison C-C en position β par rapport au cycle. Pour les hydrocarbures aromatiques liés par des chaînes alkyls, la rupture de la liaison entre les deux groupes CH₂ est particulièrement facile.

. Pour les naphtésènes ayant cinq à six atomes de carbone dans le cycle, il n'existe pas de données directes sur l'énergie de dissociation des liaisons C-C du cycle. Comme la distance entre les atomes de carbone du cycle est de $1,52 \pm 0,03 \text{ \AA}$ pour les cyclopentanes et $1,53 \pm 0,03 \text{ \AA}$ pour les cyclohexanes, par rapport à $1,54 \pm 0,02 \text{ \AA}$ pour les alcanes inférieurs (66), il est à supposer que les énergies de dissociation des liaisons du cycle sont, dans le cas des cyclopentanes, un peu plus grandes que celles correspondant aux liaisons C-C des alcanes inférieurs et beaucoup plus petites que celles du cycle aromatique, pour lequel la distance interatomique est de $1,39 - 1,42 \text{ \AA}$.

L'ordre de grandeur de ces énergies peut-être apprécié à 80 kcal/mole (52). Il en résulte donc que même dans le cas des alkyl-naphtésènes, seules les ruptures des liaisons C-C des chaînes latérales pourront avoir lieu. Toutefois, dans le cas des hydrocarbures ayant des chaînes latérales courtes, on peut avoir même une rupture du cycle.

En ce qui concerne la vitesse relative de rupture des liaisons C-C des différents hydrocarbures, on peut conclure que la rupture aura lieu plus facilement dans le cas des isoalcanes, des alcanes supérieurs, ainsi que dans le cas des hydrocarbures cycliques saturés et aromatiques ayant de longues chaînes latérales que dans le cas des autres hydrocarbures.

En tenant compte de la forme exponentielle de la relation (7), une petite

différence entre les énergies de dissociation (approximativement d'activation), même à de très grandes différences entre les vitesses relatives de rupture de liaisons.

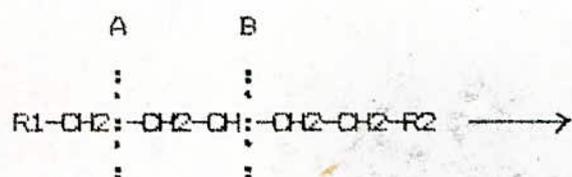
Ainsi, une différence d'à peine 3,5 kcal/mol entre les énergies de dissociation correspond, pour des températures de l'ordre de 500°C, à un rapport des vitesses relatives de rupture égal à 10, et une différence de 7 kcal/mole à un rapport de 100.

- b) Une phase de propagation des chaînes, dans laquelle les radicaux formés au cours de l'amorçage arrachent un atome d'hydrogène à un atome quelconque de l'hydrocarbure de départ pour donner un radical :

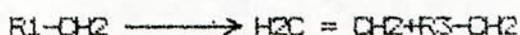


Ce nouveau radical subit ensuite une β -scission, c'est-à-dire une cassure entre deux carbones en α et β par rapport à celui qui a perdu un atome d'hydrogène : Le carbone β et l'extrémité correspondante de la chaîne fournissent un nouveau radical, l'autre partie de la molécule devenant une oléfine.

Par ailleurs, la dissociation d'un radical pour former un autre radical et une molécule d'oléfine est rendue possible, puisque l'énergie libérée par la formation de la double liaison peut participer à la rupture d'une liaison C-C située en position β par rapport à l'électron non apparié :



Le nouveau radical formé (R1-CH2 ou R2-CH2-CH2) peut à son tour se briser en donnant une nouvelle molécule d'oléfine et un nouveau radical libre :



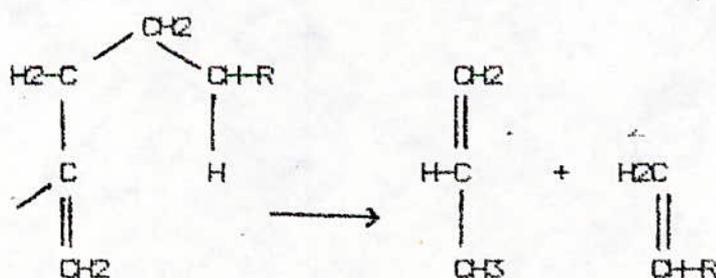
en libérant chaque fois une molécule d'éthylène.

c) Une phase d'interruption des chaînes avec disparition des radicaux libres par paires et formation de liaisons covalentes :



Des études cinétiques quantitatives (67) ont montré que du point de vue énergétique, le mécanisme radicalaire en chaîne est beaucoup plus avantageux et détermine la cinétique globale du processus, la longueur cinétique des chaînes (de réaction) étant d'environ 100 réactions élémentaires.

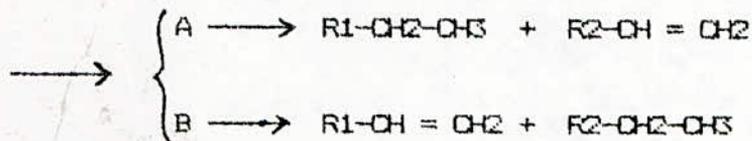
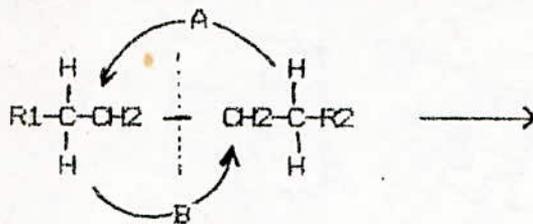
Certains chercheurs estiment pourtant que le mécanisme moléculaire de décomposition joue lui aussi un certain rôle. Citons entre autres, le mécanisme moléculaire proposé par Miller (8) pour le craquage des alpha-oléfines en propène et une autre molécule d'alpha-oléfine :



L'hypothèse de Miller a été confirmée expérimentalement par l'étude du craquage du dodécène-1 (69) et du tétradécène-2 (70).

L'étude du mécanisme du craquage du type moléculaire a été également développée au cours de ces dernières années pour les hydrocarbures à haut poids moléculaires (71,72).

Le mécanisme proposé est le suivant :



Ainsi, en absence d'une activation, il est possible de craquer le n-hexadécane, le méthyl-6 eicosane et une coupe paraffinique C21-C27 entre 350 et 440°C, avec des temps de séjour variant de 0,5 à 4 heures, et des pressions de 20 bars d'azote ou d'hydrogène et d'obtenir des mélanges constitués surtout par des liquides.

Ce craquage d'effectue selon un mécanisme moléculaire, mais ses données cinétiques telles que l'ordre de réaction et l'énergie d'activation, sont proches de celles d'un craquage de type radicalaire.

I.4.3 Cinétique du craquage thermique

I.4.3.1 Généralités

La cinétique considère l'évolution de la disparition du corps initial, ou celle de l'apparition d'un corps déterminé, en fonction des variables temps, concentrations, température et pression.

La disparition du corps étudié dont la concentration est C à l'instant t peut s'exprimer par une relation de la forme :

$$- \frac{dc}{dt} = K \cdot c^n \quad (8)$$

où K est la constante de vitesse et n un exposant entier ou fractionnaire, positif ou nul, caractérisant l'ordre de la réaction.

La constante de vitesse de la réaction chimique croît rapidement avec l'évolution de la température. Cette dépendance de la constante de vitesse vis-à-vis de la température peut être décrite, dans un grand nombre de cas, par l'équation d'Arrhénius :

$$K = K_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (9)$$

K_0 est une constante d'intégration appelée aussi facteur de fréquence, E, l'énergie d'activation de la réaction en cal/mole et T la température absolue.

Les paramètres E et K_0 peuvent être définis en partant de la dépendance que révèle la constante de vitesse de la réaction à l'égard de la température et en faisant appel à l'équation (9) écrite sous la forme :

$$\log K = \log K_0 - \frac{0,434 \cdot E}{R \cdot T} \quad (10)$$

On trouve facilement par la méthode des moindres carrés, les paramètres $\log K_0$ et E/R qui fournissent à leur tour les valeurs de E et K_0 .

Si le taux de conversion n'est pas supérieur à 20-25 %, la vitesse de réaction de craquage à une température déterminée peut s'exprimer par l'équation de réaction du premier ordre :

$$\frac{dx}{dt} = K (100-x) \quad (11)$$

qui après intégration devient :

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{100-x} \quad (12)$$

dans laquelle :

K représente la constante de vitesse de réaction en seconde⁻¹
t le temps en secondes,
x le pourcentage de matière décomposée pendant le temps t de
réaction.

Pour des réactions du type :

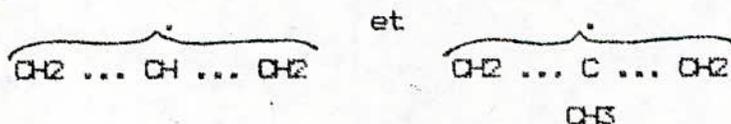


où V est le nombre de moles de produit à partir d'une mole de A, Banton (73) a
proposé la relation :

$$K = \frac{1}{t} \left[V \ln \frac{1}{(V-1)x} \right] \quad (13)$$

En effet, la vérification expérimentale de la relation (12) aussi bien dans le
cas des hydrocarbures purs que dans le cas des fractions pétrolières a prouvé la
non-concordance dans le sens que, pour de grandes conversions, la vitesse de
réaction devient inférieure à celle qui résulte de l'application de cette rela-
tion. Les recherches effectuées ont prouvé que le décroissement de la vitesse
est dû à un effet de freinage que certains produits résultant de la décomposi-
tion exercent sur la réaction.

Certains auteurs (74) affirment avec certitude qu'un tel effet est dû au propène
et à l'isobutène qui, par collision avec des radicaux présents dans la zone
de réaction, donnent des radicaux stabilisés par la conjugaison de l'électron
impair avec les électrons de la double liaison de la forme :



Ces radicaux ne possèdent pas d'énergie suffisante pour continuer la chaîne de
réaction. La présence du propène ou de l'isobutène dans la zone de réaction mène
donc à la consommation des radicaux actifs, ce qui conduit au décroissement de la
vitesse globale du processus.

Tenant compte de ce phénomène de freinage, Frost et coll. (75) ont proposé une relation cinétique analogue à celle de Benton :

$$K = \frac{1}{t} \left[\ln \frac{1}{1-x} - Bx \right] \quad (14)$$

où B est le facteur de freinage qui varie entre 0 et 1.

1.4.3.2 Cinétique du craquage des n-paraffines

L'étude du craquage thermique de normales paraffines individuelles a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux. Le tableau 3 ci-après (76) rassemble les références de diverses études cinétiques de décomposition des paraffines à partir du propane.

De nombreuses corrélations décrivant la constante de vitesse de craquage du 1er ordre ont également été publiées.

Tilicheev (77) propose l'expression suivante pour les hydrocarbures paraffiniques en C11 - C32 à 425°C et à la pression de 150 atm.

$$k = (2,3 n - 15,6) 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \quad (15)$$

VOGE et GOOD (78) établissent pour les n-paraffines entre C4 et C16, à 500°C et 1 atm, la relation cinétique :

$$k = (n-1) (1,57 n - 3,9) 10^{-5} \text{ Sec}^{-1} \quad (16)$$

Dans les deux expressions, n représente le nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure paraffinique.

La figure 2 ci-après (76) représente sur le même diagramme la variation de la constante de vitesse à 427°C en fonction du nombre d'atomes de carbone de la normale paraffine, conformément aux corrélations (15) et (16) précédentes. Les constantes de vitesse, exprimées en heure⁻¹, ont été ajustées à la même température en prenant une énergie d'activation égale à 60 Kcal/mole.

Hydrocarbure	ref.	Temp.	Pression
Propane, C ₃ H ₈	101	551-602	1
	102	575	1
	103	650	1
	104	600-700	1-7
Butane, C ₄ H ₁₀	102	425-575	1
	105	500	1
	106	520	1
	101	513	1
	107	555	48
	108	600	1
	104	600-650	1-7
Pentane, C ₅ H ₁₂	102	396-560	0.1-0.67
	105	500	1
Hexane, C ₆ H ₁₄	102	425-575	0.1
Heptane, C ₇ H ₁₆	105	500	1
	109	552-629	1
Octane, C ₈ H ₁₈	110	538-572	1
	111	496-572	1
	112	538	1
Nonane, C ₉ H ₂₀	113	400-434	31-47
Dodecane, C ₁₂ H ₂₆	114	464-525	1
	105	500-550	1
	65	399-427	10-15
Tetradecane, C ₁₄ H ₃₀	80	400	-
Hexadécane, C ₁₆ H ₃₄	79	538-573	35
	65	399-427	6-10
	80	400	6
	78	500	1
Eicosane, C ₂₀ H ₄₂	83	520-580	1
	80	400	-

Tableau 3 Quelques données sur la vitesse de décomposition de normales-paraffines (76).

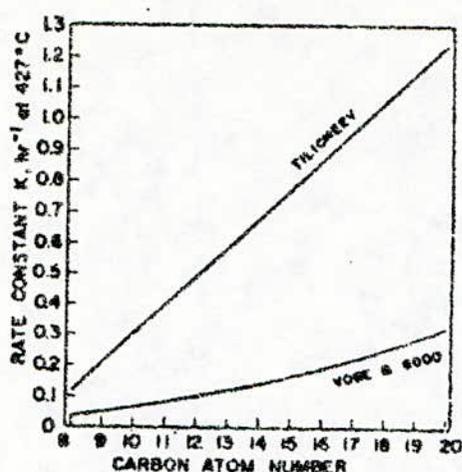


Figure 2. Constantes de vitesse de craquage thermique de n-paraffines à 427°C. (76)

Nous constatons que les constantes de vitesse déterminées en utilisant la corrélation de TILICHEEV excèdent celle calculées avec la corrélation de VOGÉ et GOOD par un facteur de 3 à 5, ce qui est prévisible en tenant compte de l'effet de la pression sur la constante de vitesse (paragraphe 5.2).

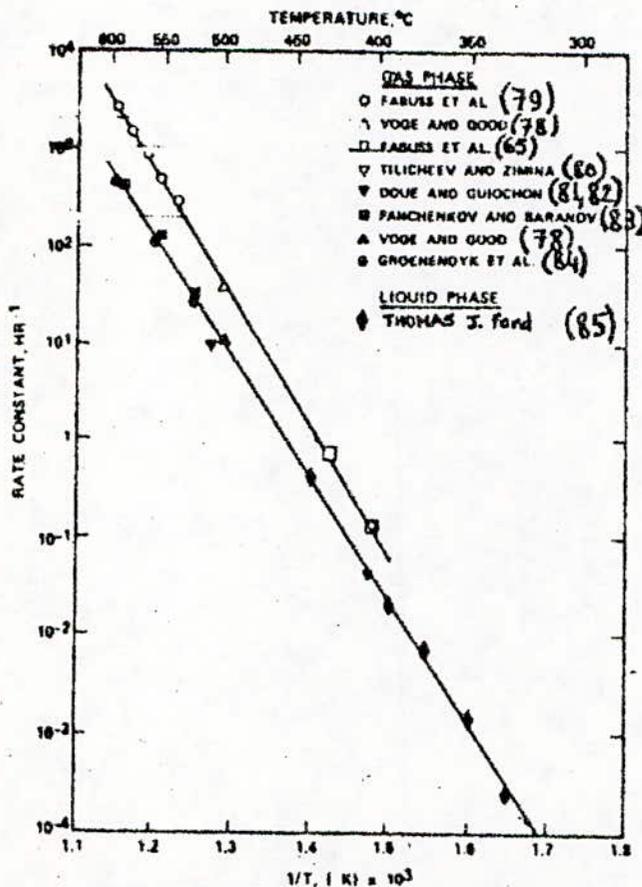
Depuis les travaux de VOGÉ et GOOD, un nombre considérable d'études ont été menées sur le craquage des n-paraffines supérieures. Le n-hexadécane en particulier a fait l'objet de nombreuses investigations et les données disponibles pour ce composé sont probablement parmi les plus fiables.

La fig. 3 (85) qui représente la variation de la constante de vitesse de craquage du n-C16 en fonction de la température montre une très bonne concordance entre les résultats expérimentaux de différents chercheurs. La valeur de l'énergie d'activation pour ce composé est $59,700 \pm 150$ cal/mole et sa constante de vitesse à 427 °C et 1 atm. vérifie étroitement la corrélation de VOGÉ et GOOD.

Des graphes similaires ont été élaborés pour chaque normale paraffine mais les données existantes sont souvent incomplètes et moins précises. Ainsi, les données relatives au n-dodécane font apparaître des valeurs sensiblement égales au double de celles prévues par la corrélation de VOGÉ et GOOD.

De même, les données relatives au C9, C14 et C20 ont été obtenues pour des pressions élevées et excèdent celles déterminées à l'aide de cette corrélation (76).

La corrélation de VOGÉ et GOOD reste encore l'une des meilleures pour la représentation des constantes de vitesse d'ordre 1 à pression atmosphérique. La fig.4 (76) qui représente la variation des constantes de vitesse de décomposition des normales paraffines allant du C14 au C20, en fonction de la température, a été tracée à l'aide de cette corrélation. L'énergie d'activation était prise égale à 60.000 cal/ mole et les constantes de vitesse ainsi déterminées sont précises à un facteur de 2 à 3 près.



First-order rate constants for hexadecane gas-phase and liquid-phase thermal decomposition vs. reciprocal temperature.

Fig 3. Constante de vitesse de craquage (en phase gazeuse et en phase liquide) du n-hexadecane en fonction de l'inverse de la température (85).

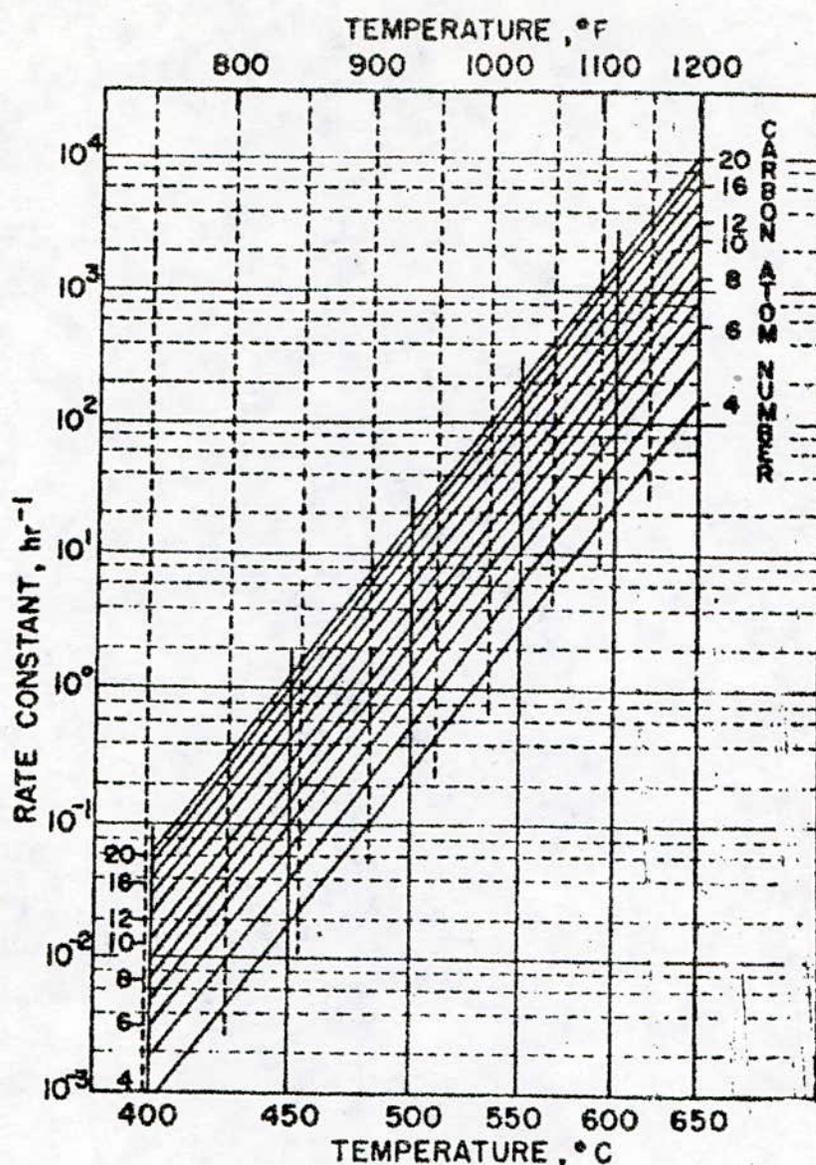


Fig 4. Constantes de vitesse de décomposition des n-paraffines à la pression atmosphérique.(76)

1.4.3.3 Cas des mélanges plus complexes.

Dans le cas des fractions pétrolières, la situation est plus complexe à cause de la présence d'un plus grand nombre de composants stables pendant la décomposition, par conséquent, plusieurs constantes de vitesse de réaction interviennent à la fois.

Si l'on néglige l'influence réciproque des réactions de décomposition des divers composants présents, la constante globale de vitesse sera la moyenne pondérée des constantes de vitesse de ces composants.

Etant donné que les hydrocarbures plus labiles se décomposent plus facilement à mesure que la réaction avance, dans la matière première non décomposée il reste une proportion plus grande d'hydrocarbures plus stables, ce qui a comme conséquence le décroissement de la constante globale de vitesse de la réaction.

En conclusion, dans le cas des fractions pétrolières, le décroissement de la constante de vitesse de la réaction avec l'accroissement de la conversion est dû non seulement au freinage de la réaction par certains produits de décomposition, mais aussi à la consommation inégale des composants de la matière première, à cause de leurs stabilités thermiques inégales.

Pratiquement, pour les cas où la conversion x est supérieure à 0,20, il est recommandé d'utiliser la relation (12). Toutefois, l'utilisation des relations cinétiques (12) ou (14), dans le cas des fractions pétrolières soulève le problème du mode pratique de définition de la conversion qui, d'une façon rigoureuse, représente la fraction molaire ou la fraction poids de la matière première décomposée, après le temps de réaction. La première difficulté est qu'une partie des produits de décomposition ait les mêmes limites de distillation que la matière première et ne peuvent par conséquent être séparés et déterminés quantitativement. Dans cette situation, le seul moyen est de considérer conventionnellement, comme matière première n'ayant pas réagi, la totalité des fractions qui résultent de la zone de réactions, et qui ont les mêmes limites de distillation que la matière initiale. L'erreur sera bien entendu d'autant plus grande que les limites de distillation de la matière première seront plus larges et maximum dans le cas d'un fuel-oil, où nous ne pouvons plus distinguer les produits de réaction lourds, de la matière première initiale.

Dans le cas des processus de craquage dont le but est l'obtention d'essence ou d'essence et de gaz, la conversion x s'exprime en fraction poids essence plus gaz, en fraction poids essence ou en fraction volume essence; ainsi :

$$x = 100 - \%(\text{fraction distillant après } 221^{\circ}\text{C}).$$

I.5. Facteurs déterminants du processus de craquage.

Les facteurs qui influencent le processus de craquage thermique sont: la température, la pression, la nature de la charge et le temps de séjour.

A ces facteurs on ajoute l'influence de la vapeur d'eau, présente dans la zone de réaction, influence qu'il est nécessaire de connaître, étant donné que beaucoup de processus de craquage sont réalisés pratiquement en présence de vapeur d'eau.

1.5.1 - La température.

Les principales réactions de décomposition étant irréversibles, la température influence seulement leur vitesse, à la différence des réactions réversibles où la modification de la température influence non seulement la vitesse, mais aussi la composition à l'équilibre.

Des réactions de décomposition ayant un rôle prépondérant dans le craquage thermique, l'influence de la température sur le processus dans son ensemble est déterminée par son influence sur la vitesse de ces réactions.

La température influence également la composition des gaz craqués ; à partir d'environ 400° C les chaînes d'hydrocarbures sont coupées de préférence en leur milieu. Lorsque la température croît, la scission se déplace vers l'extrémité de la chaîne, c'est-à-dire qu'elle conduit à la formation de gaz et d'oléfines lourdes. En outre, la vitesse de craquage augmente avec la température à cause de la concentration croissante en radicaux.

Le tableau ci-dessous fait ressortir l'influence de la température sur le taux de conversion dans le craquage thermique d'un gas-oil (87) à l'échelle industrielle.

Température °C	Temps nécessaire pour obtenir un taux de conversion de 40 %
375	48 heures
400	9 heures
425	1.5 heures
450	12 minutes
475	2 minutes
500	20 secondes

TABLEAU 4. Influence de la température sur le taux de conversion dans le craquage thermique d'un gas-oil (87).

1.5.2 La pression

La pression partielle de l'hydrocarbure a un effet décisif sur la réaction de craquage désirée, qui conduit à un nombre accru de molécules : une pression partielle élevée favorise les réactions de polymérisation et de condensation, et une faible pression partielle augmente le rendement en oléfines.

Par ailleurs, les équilibres et les vitesses des réactions secondaires et, par suite, la distribution des produits qui en découlent, sont beaucoup plus fortement influencés par la teneur en hydrocarbures du mélange réactionnel c'est-à-dire par leurs pressions partielles, que ceux des réactions primaires, qui répondent sensiblement à un ordre 1 par rapport aux réactifs. En particulier, la pression exerce un effet certain sur les réactions secondaires productrices d'aromatiques et de coke qui obéissent à un ordre supérieur à celui des réactions primaires. Pour les défavoriser par rapport à ces dernières, on ajoute un gaz étranger, le plus souvent de la vapeur d'eau à la coupe d'hydrocarbures à craquer. Le rôle de la vapeur d'eau est donc en premier lieu de diminuer la pression partielle des hydrocarbures ; elle a en outre d'autres effets bénéfiques :

- Grâce à sa haute conductibilité thermique elle abaisse, dans la section de réaction la quantité de chaleur à fournir.
- Elle apporte des calories lors de son introduction dans la charge.
- Le rendement en oléfine croît avec la teneur en vapeur d'eau, et le dépôt de carbone se trouve parallèlement réduit.

La quantité de vapeur d'eau utilisée, normalement exprimée en poids de vapeur par poids de charge, varie avec la masse moléculaire de la charge. Ainsi, pour l'éthane, elle est de 0,25 à 0,40 ; pour le naphta de 0,50 à 0,80 et pour le gas-oil de 0,8 à 1,00.

Le tableau 5 ci-après (76) fait ressortir l'influence de la pression sur le craquage d'hydrocarbures paraffiniques. Les rapports K_p/K_1 des constantes de vitesse (à la pression p et à la pression atmosphérique) qui comportent l'indice "a" sont basés sur une valeur estimée de la constante de vitesse à la pression atmosphérique.

Hydro- carbure	Temp. ° C.	Pression, atm.	Constante de vitesse k ₁ ,hr. ⁻¹	Ref	kp/kl
C ₃ H ₈	600	1	22,9	104	
	600	7	28,7	104	1,25
	650	1	80,3	104	
	650	7	136	104	1,69
	700	1	618	104	
	700	7	402	104	0,65
n-C ₄ H ₁₀	555	1	5,66	107	
	555	48,4	35,9	107	6,34
	600	1	47,3	104	
	600	7	61,8	104	1,31
	650	1	230	104	
	650	7	251	104	1,09
iso-C ₄ H ₁₀	555	48,4	33,1	107	3,31a
n-C ₆ H ₁₄	420	280-500	1,03	115	39,9a
	420	420-700	0,740	115	28,7a
	420	400-750	0,782	115	30,3a
	420	750-980	0,486	115	18,8a
	430	140-180	0,293	115	10,44a
	430	800-920	0,162	115	3,56a
	420	3100	0,186	115	4,72a
n-C ₇ H ₁₆	580	1	89,9	100	
	580	8,71	95,0	102	1,06
	420	480-760	0,664	108	16,9a
	420	750-1120	0,496	115	12,6a
	420	1000-1300	0,348	115	8,83a
	420	1750-1980	0,210	115	5,33a
	420	3100	0,186	115	4,72a
	415	100-170	0,461	115	13,6 a

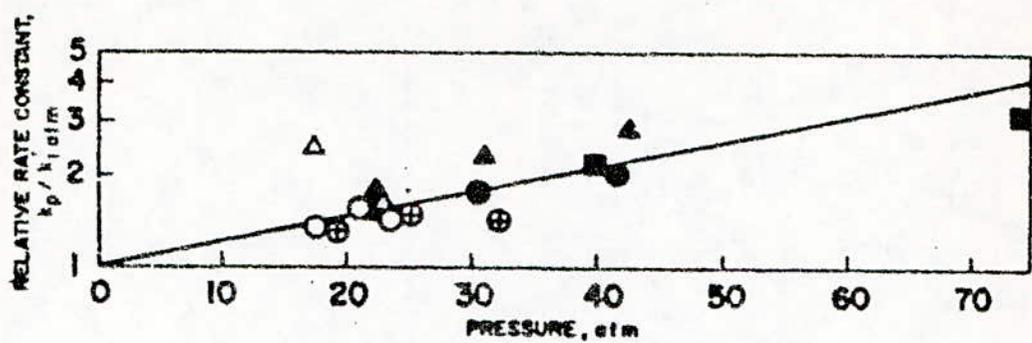
TABLEAU 5 Effet de la pression sur les constantes de vitesse de décompo
d'hydrocarbures paraffiniques.

Hydro- carbure	Temp. °C	Pression atm.	constante de vitesse k1, hr.-1	Ref.	Kp/K1
2,9 MeC10	371	17,5	0,0127	65	1,35a
	371	20,7	0,0145	65	1,55a
	371	23,5	0,0134	65	1,31a
	399	19,4	0,0725	65	1,47a
	399	25,1	0,0815	65	1,47a
	399	32,2	0,0799	65	1,44a
	427	22,0	0,444	65	1,56a
	427	30,5	0,503	65	1,77a
	427	41,5	0,579	65	2,04a
	371	17,3	0,0226	65	2,35a
	371	23,0	0,0150	65	1,63a
	427	22,4	0,493	65	1,77a
	427	30,9	0,637	65	2,28a
	427	42,6	0,792	65	2,84a
5PrC9	427	39,7	0,618	65	2,19a
	427	74,1	0,887	65	3,15a
n-C16H34	427	7	0,709	65	1,03a
	500	1	9,36	78	
	500	21	11,5	78	1,23
	593,4	35	828	79	1,3a
	610,3	35	1940	79	1,40a

TABLEAU 5 (suite)

a) Valeur estimée de la constante de vitesse à la pression atmosphérique.

Les figures 5 et 6 (76) montrent respectivement l'effet de la pression sur le craquage des isomères du dodécane dans un domaine allant de 0 à 75 atm, et sur celui, dans un domaine de pression plus large, d'autres hydrocarbures paraffiniques.



	Temp., °C.		
	371	399	427
2,9MeC ₁₀	○	⊕	●
2,4,8MeC ₉	△		▲
5PrC ₈			■

Fig 5 Influence de la pression sur les constantes de vitesse de décomposition des isomères du dodécane (76).

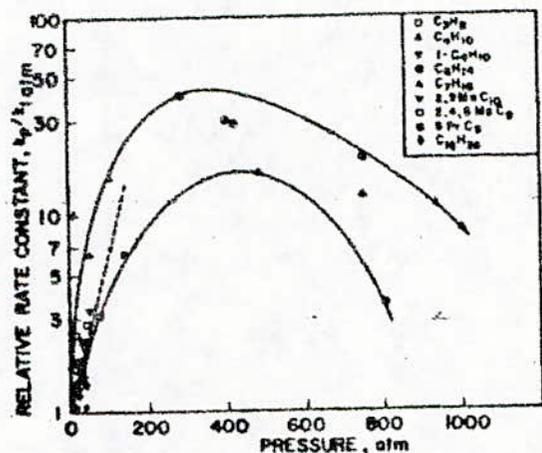


Fig 6 Influence de la pression sur les constantes de vitesse de craquage de différents hydrocarbures (76).

La courbe en pointillé qui représente une variation moyenne dans le domaine des basses pressions, indique un accroissement par un facteur d'environ 1,2 de la constante de vitesse pour chaque accroissement de la pression de 10 atm.

La constante de vitesse de décomposition voit sa valeur doubler chaque augmentation de la pression égale à 35-40 atm.

1.5.3. Nature de la charge

L'étude de l'influence de la matière première sur le processus de craquage thermique nécessite la connaissance des valeurs numériques des constantes de vitesse de réaction, de même que les valeurs numériques des énergies d'activation. Les constantes de vitesse pour la décomposition thermique déterminées expérimentalement pour certains hydrocarbures (88) permettent de tirer la conclusion que pour les alcanes inférieurs jusqu'au n-pentane inclus, la constante de vitesse de la réaction croît avec l'accroissement de la masse moléculaire et demeure par la suite pratiquement constante pour les n-alcanes supérieurs.

Dans le tableau 6 sont portées les relations proposées par divers auteurs, sur la base de données expérimentales, qui permettent le calcul de la constante de vitesse de décomposition à différentes températures, pour les hydrocarbures purs. Des relations analogues ont été déduites pour les fractions pétrolières (89), à savoir :

- Pour l'essence de distillation primaire :

$$\log K = 11,25 - \frac{10970}{T} \quad (19)$$

- Pour le gas-oil de distillation primaire :

$$\log K = 19,26 - \frac{12050}{T} \quad (20)$$

- Pour le gas-oil résultant d'un craquage thermique :

$$\log K = 12,68 - \frac{12050}{T} \quad (21)$$

- Pour le fuel-oil de distillation primaire :

$$\log K = 13,35 - \frac{12050}{T} \quad (22)$$

Les valeurs des constantes de vitesse du tableau 6 ainsi que les relations (19) à (22) ont été calculées en considérant le processus d'ordre 1 sans freinage.

	Relation pour le calcul de la constante de vitesse de réaction, sec ⁻¹	Domaine de validité ° C	Auteur
Ethane	lg k = 15,09 - $\frac{74000}{2,3 RT}$	820 - 950	(116,117)
Propane	lg k = 13,46 - $\frac{65500}{2,3 RT}$	550-700 xx/	(118)
Propène	lg k = 13,14 - $\frac{72000}{2,3 RT}$	680-870 xx/	(119)
Isobutène	lg k = 13,70 - $\frac{67000}{2,3 RT}$	660-810 xx/	(120)
Méthyl-benzène	lg k = 13,30 - $\frac{77500}{2,3 RT}$	680-850 xx/	(121)
1,2 diméthylbenzène	lg k = 13,60 - $\frac{74000}{2,3 RT}$	680-850 xx/	(121)
1,3 diméthylbenzène	lg k = 13,60 - $\frac{75500}{2,3 RT}$	680-850 xx/	(121)
Cyclo-pentane	lg k = 13,10 - $\frac{58000}{2,3 RT}$	483-548	

TABLEAU 6 Relations empiriques pour le calcul de la constante de vitesse de réaction pour les hydrocarbures purs pour diverses températures.

x) Note : La relation a été vérifiée aussi pour des températures plus grandes, sur la base des données d'autres auteurs (122).

xx) Déterminées pour les petites conversions de l'ordre 0,1-2,0 %

Ces relations sont par ailleurs valables pour une conversion maximum de 0,15 - 0,20.

L'abaque de la figure 7 (90) tracé sur la base des données expérimentales pub-

liées, permet la détermination des constantes de vitesse de réaction aussi bien pour les hydrocarbures purs que pour diverses fractions pétrolières.

L'influence de la nature de la matière première sur le taux de conversion est illustrée par le tableau 7 ci-dessous (87) obtenu lors d'un craquage thermique à 425 °C et pour une même durée d'opération (1 heure).

Coupe matière lère	Limites de distillation	Pourcentage essence + gaz
- Naphta	: 180 - 220 ° C	: 17
- Pétrole	: 220 - 270	: 25
- G.O Léger	: 270 - 300	: 33
- G.O Lourd	: 300 - 325	: 46
- Distillat Paraf- fineux lourd	: 250 - 280 ° C : à 6 mmHg	: 85

TABLEAU 7. Influence de la nature de la matière première sur le rendement en essence + gaz lors d'un craquage thermique à 425°C.

D'après Sachanen, on voit qu'à température donnée, le taux de conversion est d'autant plus élevé que la matière première paraffineuse est plus lourde. Mais le craquage thermique n'a jamais été réalisé industriellement sur les distillats paraffineux très lourds (86). Il donne en effet, beaucoup de gaz et trop de coke pour que le procédé soit praticable dans les installations classiques de craquage thermique.

I.5.4 La durée de craquage

Le temps de séjour influence, à température constante, le rapport entre produits primaires et secondaires. Un temps de séjour court conduit à une prédominance de produits primaires, par contre un temps de séjour plus long engendre davantage de réactions secondaires comme l'oligomérisation et le dépôt de carbone.

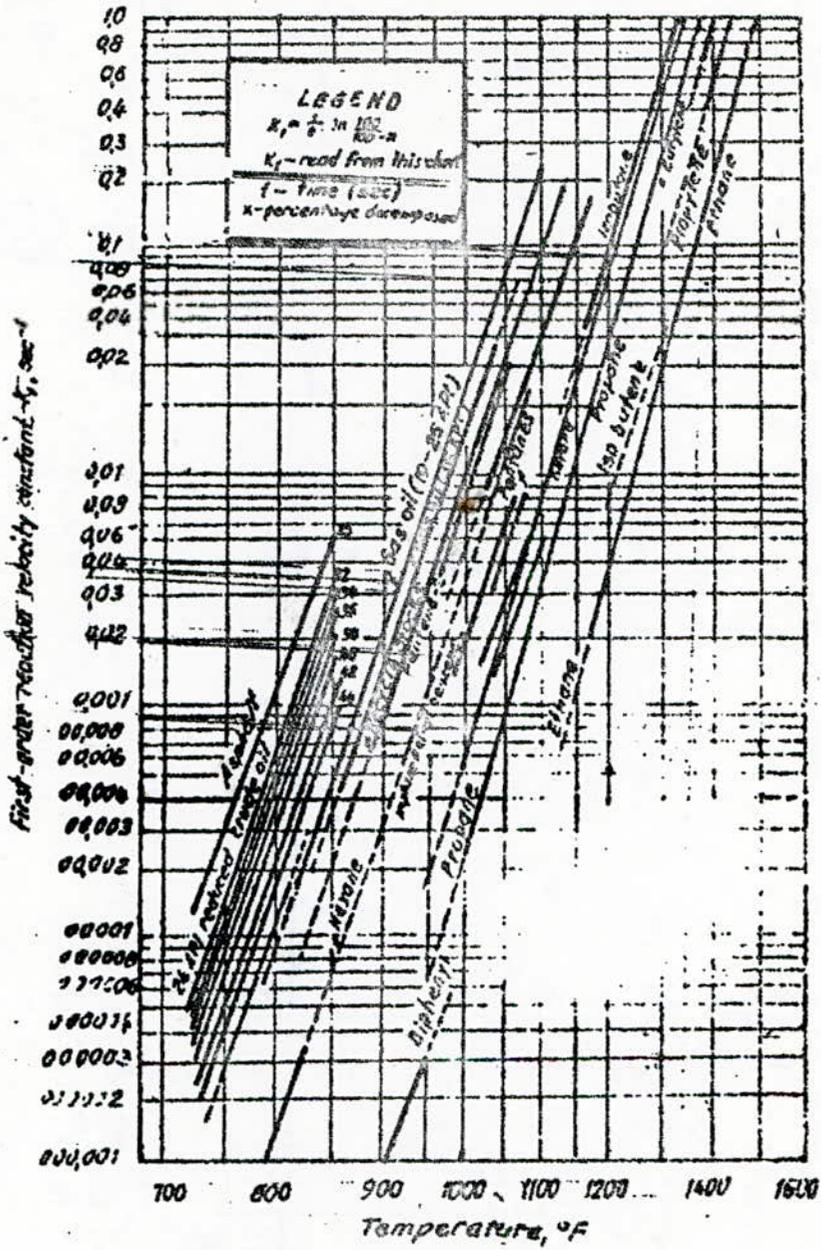


Fig 7. Constante de vitesse de décomposition de divers hydrocarbures en fonction de la température.

D'une manière générale, le temps de séjour peut être calculé par intégration à partir d'une relation instantanée de la forme :

$$dt = S \frac{dl}{V.F} \quad (23)$$

S étant la section droite du tube constituant le réacteur, dl la longueur du tube, V le volume occupé par un kg de charge et F le débit de charge exprimé en kg/sec. En pratique, on est amené à définir un temps équivalent qui est le temps de séjour qui conduirait si l'on pouvait porter instantanément la charge à la température de sortie du four à la même transformation que le tube de four à température variable. Une valeur approchée de la durée de séjour exacte est le " temps moyen de Contact enregistré " ou L.M.C.T (50) :

$$\text{L.M.C.T} = \frac{V}{Fv} \quad (24)$$

expression dans laquelle V est le volume du réacteur en aval du point de début de craquage et Fv le débit Volumétrique moyen enregistré.

Le tableau B (87) ci-après illustre l'influence de la durée du craquage sur le taux de conversion d'un gas-oil à 425°C.

On constate qu'à température constante, le taux de conversion est d'abord sensiblement proportionnel au temps pendant lequel la matière première est soumise au craquage, puis cet accroissement devient moins important suivant une loi exponentielle.

Dans le Vapocraquage des paraffines orienté vers la production d'alpha-oléfines pour la fabrication de détergents, des temps de séjour pouvant aller de 0,2 à 6 secondes sont préconisés (91).

6. NOTION DE SEVERITE OU D'INTENSITE DE CRAQUAGE

Pour une charge donnée, le résultat du craquage est lié aux variables précédentes: température, pression, temps de séjour et aussi au taux de dilution par la vapeur.

Temps	Taux de Conversion %
- Après 15 minutes	5
- Après 30 minutes	10
- Après 60 minutes	20
- Après 90 minutes	26
- Après 120 minutes	30
- Après 240 minutes	44
- Après 360 minutes	47
- Après 480 minutes	42

TABLEAU 8 Influence de la durée de craquage sur le taux de conversion d'un gas-oil à 425 °C (87).

Au niveau de la réalisation pratique, la recherche de valeurs optimales pour l'ensemble de ces variables peut imposer des impératifs contradictoires et la solution retenue est généralement le résultat d'un compromis dans le choix du dessin du réacteur d'une part, des conditions opératoires d'autre part.

Pour caractériser le résultat final d'une opération, on fait appel à la notion de sévérité : On choisit une grandeur caractéristique mesurable soit directement soit indirectement et sa valeur définit soit une plage de sévérité (basse, moyenne, haute) soit un indice de sévérité.

La définition de la sévérité varie selon les constructeurs et elle peut-être différente selon la nature des charges pyrolysées. En outre, il n'existe pas d'échelle absolue de sévérité.

Par exemple, dans le cas du craquage de l'éthane ou de propane, il est commode de définir la sévérité par la conversion de la charge, c'est à dire la fraction x d'éthane ou de propane transformée, soit :

$$x = \frac{NR^0 - NR^r}{NR^0} \cdot 100 \quad (25)$$

expression dans laquelle NR^0 et NR^r sont les débits molaires d'hydrocarbures réactionnels à l'entrée et à la sortie du four de pyrolyse.

Lorsque la charge est liquide, naphta ou gas-oil, il y a production importante de propane ; on a alors recours à différentes notions pour caractériser la sévérité :

- La température de sortie des tubes ;
- Le rendement en éthylène ;
- La notion la plus couramment utilisée est le rendement en C_3^- (C_3 et plus légers) ou encore le rapport éthylène/propylène.

Ces définitions sont globales ; aussi a-t'on recherché des notions de sévérité plus significatives, se rapprochant autant que possible des mécanismes réels.

Fraser et coll. (92) ont proposé le M.C.P ou " Molecular Collision Parameter ", basé sur des considérations dérivées de la théorie cinétique des gaz. Le MCF est défini par la relation :

$$M.C.P = \int_{t_1}^{t_f} (P_{hc})^2 (T)^{-1,5} dt \quad (26)$$

dans laquelle :

P_{hc} est la pression partielle de l'hydrocarbure (psi)

t_1 le temps de contact pour une conversion de 1 % de la charge dans la zone de pyrolyse (sec)

t_f le temps de séjour total jusqu'à la sortie du tube (sec)

Zdonik et ses collaborateurs (93) ont proposé la notion de K.S.F (Kinetic Severity Function) définie comme une fonction logarithmique du taux de conversion X_f d'un hydrocarbure témoin présent dans la charge, par exemple le n-pentane.

$$K.S.F = \ln \frac{1}{1 - X_f} \quad (27)$$

L'indice K.S.F est très sensible à la précision des profils de température et de temps de séjour qui ne sont pas forcément bien définis dans les réacteurs.

ILLES et ses collaborateurs (94) ont proposé une autre fonction de la sévérité un peu différente :

$$OSKF = \int_0^{\theta} \left[\frac{C_0}{n} \cdot K \right]^{m-1} d\theta \quad (28)$$

C_0 : Concentration de la charge à l'entrée du four

n : Facteur de l'expansion volumétrique du gaz

m : Ordre de la réaction

K : Constante cinétique globale.

Plus récemment SZEPEZY en 1977 (95) a employé une autre expression de la sévérité basée sur une formule empirique proposée par Linden et Peck en 1955 et valable pour données isothermes.

La sévérité proposée par Linden (96) est :

$$S.F = T \cdot \theta^{0.06} \quad (29)$$

tandis que celle introduite par SZEPEZY est :

$$S.F = K \theta^b \quad (30)$$

où :

T : est la température °K

θ : le temps de séjour

b : constante cinétique empirique

K : constante cinétique de la décomposition

Szepezy a proposé aussi une méthode pour calculer la constante b .

En 1982, W. SHU et L. ROSS (97), ont développé une autre formule pour l'indice de la sévérité. (C.S.I) :

$$C = \frac{(a + \beta \cdot C.S.I) \cdot (CSI)^{0.05}}{X} \quad (31)$$

où :

C : rendement en "CS"

a, β : paramètres dépendant de la nature de la charge

X : conversion de la charge

C.S.I = $-\ln(1-x)$

En 1971, HIRATO et Coll. (98) ont étudié le craquage thermique du gas-oil dans un four tubulaire et ont proposé un modèle cinétique pour le gas-oil. Dans cette étude, ils ont considéré comme taux de conversion le rapport :

pourcentage en poids des produits gazeux sur le débit de la charge de gas-oil.

En 1984, Van Damme et Coll. (99) ont adopté comme taux de conversion du naphta la somme en poids des conversions de chaque constituant du naphta.

$$X = \sum_{j=1}^i Y_i X_j \quad (32)$$

X_j = taux de conversion de chaque constituant du mélange

Y_i = fractions molaires des constituants dans la charge.

L'auteur a cependant exclu les aromatiques car ces derniers ne craquent pratiquement pas. En plus, pendant le craquage il y a des aromatiques qui sont produits, et cela rend la définition de leur conversion très difficile.

Par contre KUNZRU (100), pour la définition du taux de la conversion du naphta basé sur la charge totale, a tenu compte des aromatiques.

Selon Zdonik, les échelles de sévérité sont les suivantes :

- faible : KSF = 0,6 - 0,8
- moyen : KSF = 0,8 - 1,5
- sévère : KSF = 1,5 - 2,0
- Haute : KSF = 2,0 - 3,5

a figure 8 ci-après, donne l'effet de la sévérité sur le rendement des produits de la pyrolyse du gas-oil.

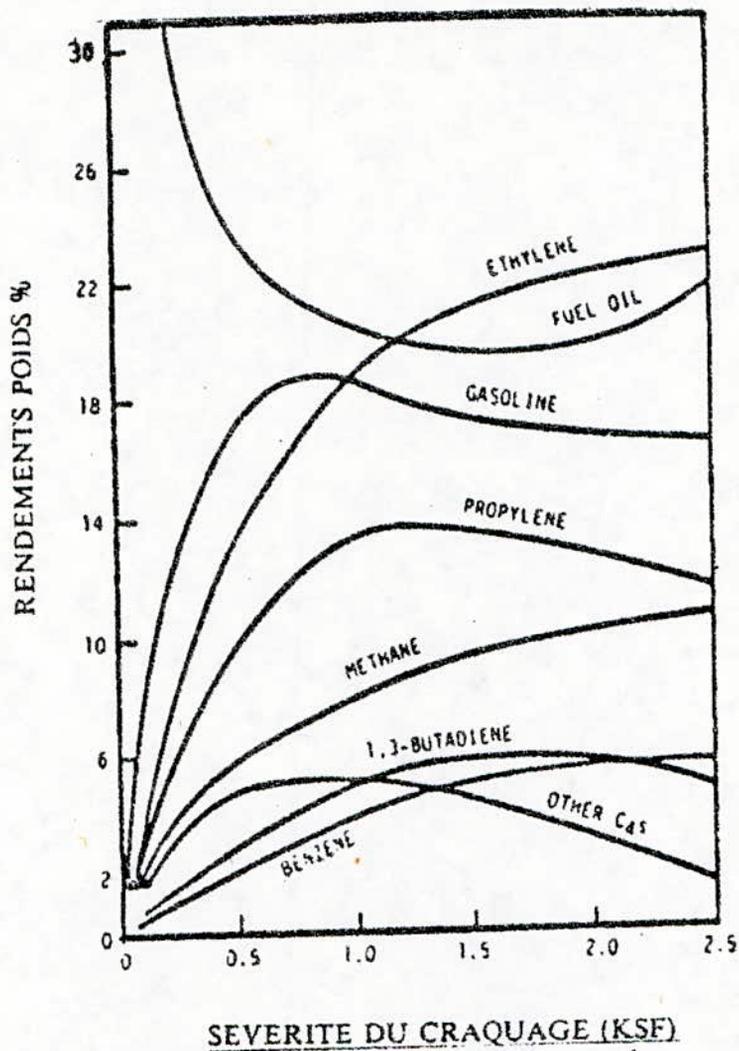


Fig.8 - EFFET DE LA SEVERITE SUR LES RENDEMENTS DES PRODUITS DE LA PYROLYSE DU GAS-OIL

(Zdonik et al. 1976)

1.7. Séparation des alpha-oléfinés.

Une fois obtenu, le mélange d'oléfinés devra être séparé du reste des produits de la réaction et en particulier des normales paraffinés non entrées en réaction et qui sont majoritaires dans le mélange.

Le mélange d'oléfinés devra souvent encore être traité afin de séparer les alpha-oléfinés des oléfinés internes qui sont des produits très gênants car donnant naissance à des composés fortement colorés lors de la sulfonation.

Les procédés d'extraction des alpha-oléfinés utilisés à l'échelle industrielle sont:

- l'extraction par solvant qui utilise un solvant sélectif, par exemple un mélange de méthyl éthyl cétone et de toluène (123) dans lequel les normales paraffinés sont cristallisés à basse température.

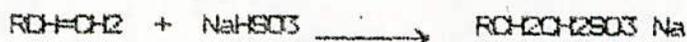
Dans un autre procédé (124) la charge est directement mise en contact avec le milieu réfrigérant: le CO₂ liquide pour lequel il existe une différence de solubilité vis à vis des alcanes et des oléfinés. On récupère dans le processus une phase solide riche en normales paraffinés et une phase liquide riche en oléfinés.

- la séparation par formation d'un composé intermédiaire(125) où les alpha-oléfinés sont extraites d'un mélange d'oléfinés internes et d'alpha-oléfinés par traitement du mélange à l'aide d'un composé thiophénolique pour produire des sulfures saturés normaux et secondaires. La séparation de ces sulfures suivie d'un traitement ultérieur permet de récupérer les alpha-oléfinés recherchés.

1.8 La fonctionalisation des alpha oléfinés: la sulfonation.

Durant les deux dernières décades, un nombre considérable de travaux se sont focalisés sur les procédés de conversion des oléfinés en dérivés d'acides sulfoniques doués de propriétés tensio-actives. Deux méthodes seulement de sulfonation des oléfinés résultant de ces investigations ont été développées.

Une de ces méthodes est basée sur le mécanisme par lequel l'ion bisulfite ajouté à la double liaison oléfinique, en présence d'un oxydant, produit un alkyl sulfonate:



Bien que les sulfonates résultant de cette réaction soient doués d'excellentes caractéristiques tensio-actives, la méthode présente un inconvénient majeur: la réaction est plutôt difficile à conduire et, même dans les conditions les plus favorables, de faibles rendements sont obtenus (1).

Sur le plan économique, ce procédé présente tout de même l'avantage d'utiliser des matières premières non coûteuses, et a donné lieu à de nombreux brevets (126).

Un autre procédé important de conversion des oléfines en dérivés d'acides sulfoniques consiste en une réaction entre un complexe trioxyde de soufre-composé organique et une coupe oléfinique. Des solvants organiques tels que le dioxane, la pyridine forment en effet, avec le trioxyde de soufre, des complexes pouvant être utilisés comme agent de sulfonation des oléfines (1). Ce procédé est très efficace mais a l'inconvénient d'être relativement coûteux. Un autre inconvénient majeure de cette méthode de sulfonation à l'aide de complexes organiques provient du fait que les sels dérivant de ces produits de sulfonation contiennent des quantités appréciables de bêta-hydroxy-sulfonates caractérisés par une solubilité médiocre vis à vis de l'eau.

Aussi, la plupart des procédés de sulfonation utilisent actuellement des mélanges SO₃-air comme agent de sulfonation. Ces procédés présentent en outre de nombreux avantages par rapport aux procédés à l'oléum. De nombreux brevets existent pour ce type de procédé (127 à 131).

Dans le procédé développé par J. Rubinfeld (130), les alpha-oléfines à sulfoner peuvent contenir par exemple entre 8 et 25 atomes de carbone, et préférentiellement entre 12 et 21 atomes de carbone. La charge peut en outre contenir de faibles quantités d'autres constituants tels que des oléfines à double liaison interne, des dioléfines, des oléfines cycliques, des aromatiques, des naphtés et des alcanes.

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la charge est constituée de plus de 70% et, préférentiellement, d'au moins 90% d'alpha-oléfines. Lorsqu'une charge contenant des alpha-oléfines à 12-21 atomes de carbone est utilisée, les produits obtenus présentent d'excellentes propriétés de détergence. Par contre, avec une coupe C15-C18 les produits obtenus présentent un excellent pouvoir moussant. Les rapports volumiques air/SO₂ utilisés sont compris entre 5 et 100.

Tous ces procédés ont lieu dans des réacteurs à film dans lesquels un contact intime entre la charge liquide et le mélange gazeux peut être réalisé tout en assurant un bon contrôle de la température.

II

PARTIE

EXPERIMENTALE

A/ Craquage d'une normale paraffine pure: le n-hexadécane.

II.1. Objectif :

Afin d'étudier le cracking d'une coupe paraffinique extraite d'un gas-oil (déparaffinage à l'urée) et qui a comme principal objectif l'obtention d'un rendement maximum en alpha-oléfines liquides en C10-C15, nous avons procédé dans un premier temps au craking thermique, aussi bien en présence qu'en absence de vapeur d'eau, d'une molécule modèle : le n-hexadécane (C16 H34), molécule qui possède les propriétés moyennes de la coupe paraffinique à traiter.

II.2. Produits utilisés :

Le n-héxadécane utilisé est un produit exempt d'oléfines fourni par Fluka. Sa pureté déterminée par chromatographie en phase gazeuse est de 99,6 % (fig.9).

Les caractéristiques physiques de ce produit sont rassemblées dans le tableau 9 ci-dessous.

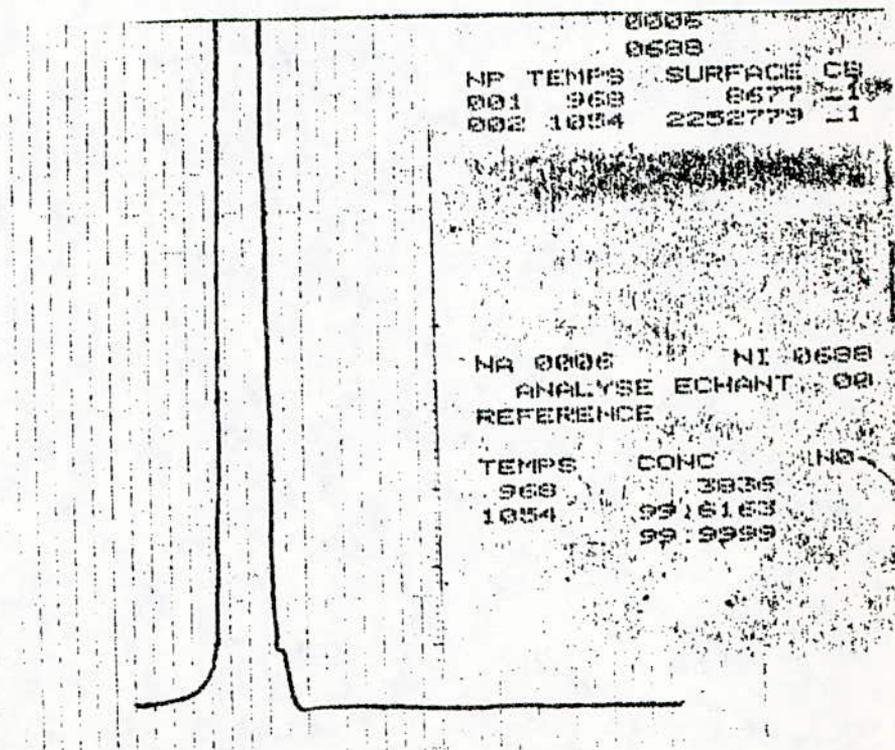


Fig. 9 Détermination de la pureté du n-héxadécane utilisé

:	:	:
:- Point de fusion	(°C)	18-19
:	:	:
:- Point d'ébullition	(°C)	283-286
:	:	:
:- Indice de réfraction	n_D^{20}	1,437
:	D	:
:	:	:
:- Densité	d_4^{20}	0,773
:	4	:
:	:	:
:- Pureté	(%)	99,6
:	:	:

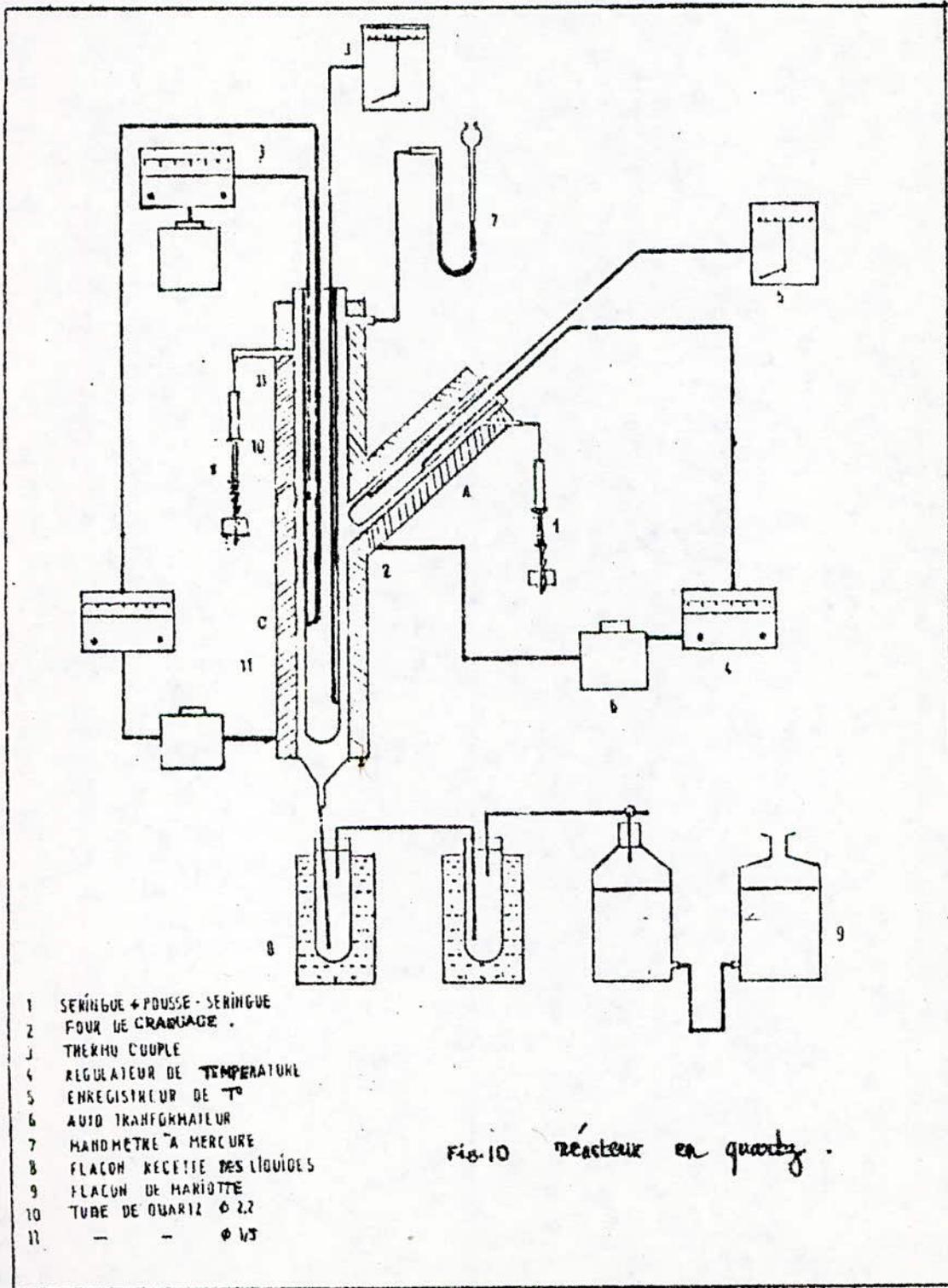
Tableau 9 : Caractéristiques physiques du n-hexadécane utilisé.

Nous avons utilisé de l'eau distillée comme eau de dilution.

II.3. Le réacteur de craquage :

Les essais de craquage thermique du n-hexadécane ont été réalisés dans un réacteur tubulaire en quartz (fig.10).

Ce réacteur possède trois zones A, B, et C chauffées indépendamment. La section A est faite de deux tubes concentriques en quartz. Le tube externe long de 39 cm a un diamètre intérieur de 22 mm, le tube interne un diamètre de 15 mm. Cette section est utilisée pour préchauffer la vapeur d'eau à la même température que celle de la zone de craquage (zone C). La zone B longue de 34 cm est utilisée pour le préchauffage du n-hexadécane à la température de 400° C. La section C constitue la zone de réaction, d'une longueur de 40 cm. Ces zones B et C sont constituées de deux tubes concentriques de même nature et de mêmes diamètres que ceux de la zone A.



Mode opératoire : L'eau et l'hydrocarbure sont introduits dans le système à l'aide de deux seringues reliées à des pousse-seringues entraînés électriquement. 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. Toutes les expériences étaient conduites à la pression atmosphérique.

II.4. Instrumentation analytique

Les gaz sont analysés d'une part dans un chromatographe "GIRA" dont le détecteur est un catharomètre, muni d'une colonne remplie de PORASIL B (80-100 mesh), d'une longueur de 4 mètres et d'un diamètre intérieur de 2.25 mm, la température d'élu-tion est de 90°C ; d'autre part dans un appareil "HERMANN MORRITZ" dont le détec-teur est également un catharomètre, muni d'une colonne remplie de tamis moléculaire de type 5A*, de 2 m. de long et 2.25 mm de diamètre intérieur ; la température d'élu-tion est de 45°C.

Le premier chromatographe donne la composition des hydrocarbures de 1 à 5 atomes de carbone dans l'ordre d'élu-tion suivant (fig.11) :

méthane (CH₄) - éthane (C₂H₆) - éthylène (C₂H₄) - propane (C₃H₈) - butane (C₄H₁₀)
- propylène (C₃H₆) - pentane (C₅H₁₂) - butène-1 (1-C₄H₈) - butène-2 (2-C₄H₈) -
butadiène (C₄H₆) - pentène (C₅H₁₀).

Le second chromatographe permet de déterminer le rapport hydrogène/méthane (fig.12)
Les liquides provenant du craquage sont analysés dans un chromatographe HP 5750 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et muni d'une colonne de 3 m de long et 2.25 mm de diamètre intérieur et dont la phase stationnaire est de la SE30 imprégnée à 18 % en poids sur du chromosorb G (AW) de granulométrie 60-80 mesh. La température de cette colonne est programmée de 50 à 300°C à raison de 15°C/min. La température de l'injecteur ainsi que celle du détecteur sont fixées à 300°C. Le gaz porteur est de l'hélium. La fig.13 montre un exemple de chromatogramme.

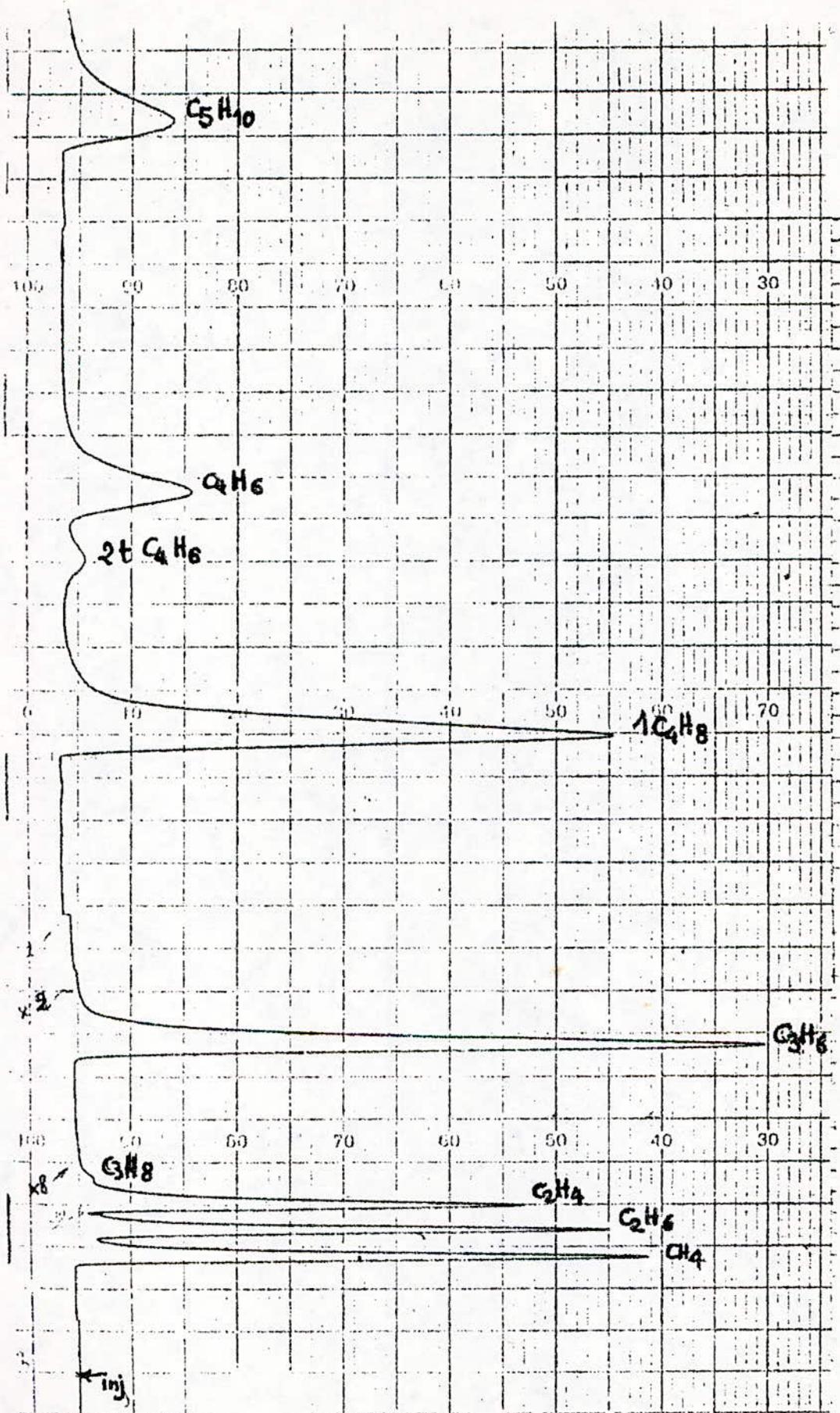


FIG.11 Analyse des gaz de craquage du n-hexadécane.

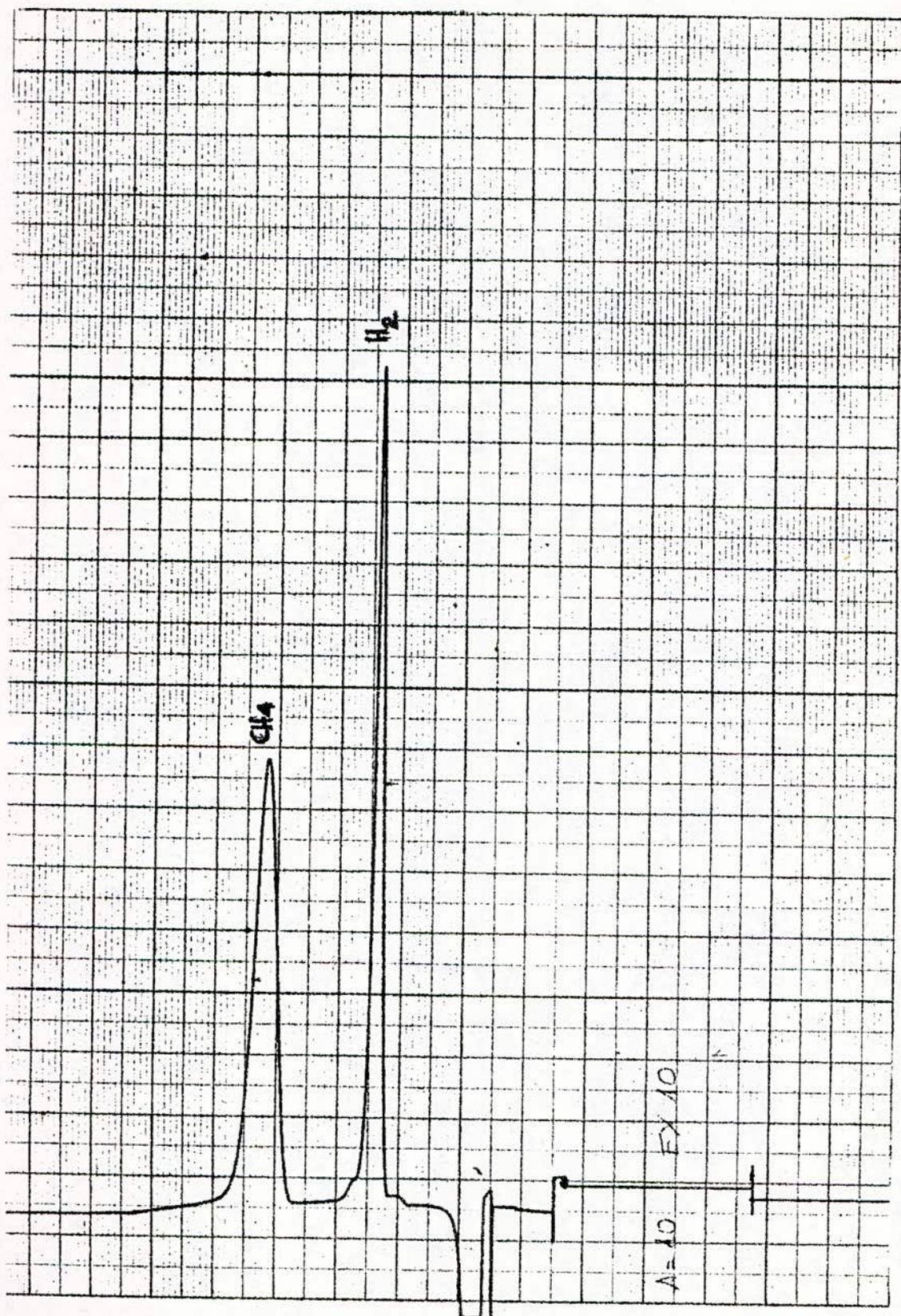


FIG 12. Analyse de l'hydrogène + méthane.

II.5 Résultats expérimentaux

Le vapocraquage du n-hexadécane a été réalisé à pression atmosphérique dans le réacteur en quartz décrit précédemment dans un domaine de température allant de 550 à 650°C. Nous avons fait varier le taux de dilution (rapport débit de vapeur d'eau sur débit d'hydrocarbure) de 0 à 2,16.

Chaque essai durait trente minutes environ après que le régime établi soit atteint.

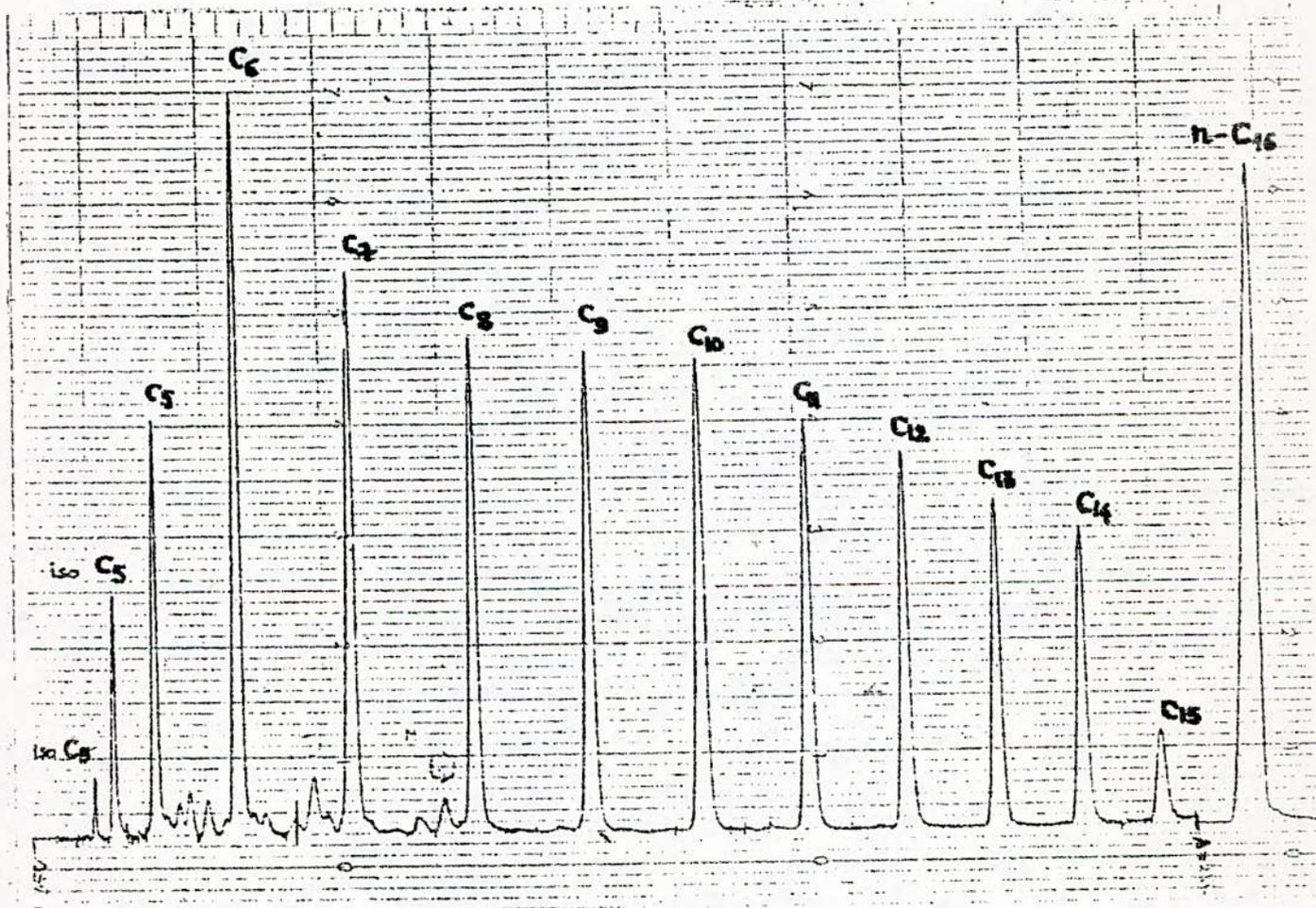


Fig. 13 Chromatogramme d'un produit de craquage du n-hexadécane.

Les conditions opératoires et la composition des produits de craquage sont consignées dans le tableau 10 ci-dessous:

N° de l'essai	1	2	3	4	5	6
Débit C16 H34 (g/h)	22.80	22.80	22.80	22.80	22.80	22.80
Taux de dilution	2.16	2.16	2.16	0.00	0.00	1.30
Température (°C)	650	600	550	550	600	600
Débit de gaz (g/h)	6.54	2.29	0.53	4.46	8.98	5.80
Débit H.C liq. (g/h)	15.40	20.51	22.27	18.21	13.80	16.85
H ₂ % poids	0.13	0.20	0.003	0.05	0.08	0.08
CH ₄	2.58	0.89	0.25	2.00	4.58	2.58
C ₂ H ₆	1.55	0.88	0.29	2.85	5.43	2.64
C ₂ H ₄	11.82	3.90	0.90	5.60	9.69	8.63
C ₃ H ₈	0.46	0.09	0.05	0.57	0.92	0.61
C ₃ H ₆	6.51	2.71	0.47	5.23	10.57	6.71
Isobutène	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-C ₄ H ₈	2.55	0.78	0.22	1.87	3.52	2.02
C ₄ H ₁₀	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2t-C ₄ H ₈	0.05	0.01	0.00	0.14	0.61	0.17
C ₄ H ₆	1.35	0.31	0.003	0.65	2.01	1.26
C ₅ H ₁₀	1.66	0.44	0.11	1.05	1.97	0.84
C ₂ H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gaz totaux	28.66	10.03	2.31	20.01	39.18	25.48
α-Oléfines C ₅ -C ₉	11.81	4.44	1.46	9.13	10.51	6.23
β-Oléfines totales	18.52	8.64	3.04	15.48	16.84	11.65
Aromatiques	traces	traces	traces	0.21	1.68	0.50
Taux de conversion	51.0	18.7	5.4	35.8	58.0	38.2
Temps de séjour (sec.)	0.8	0.9	1.9	24.4	10.3	2.4
Bilan massique %	96.2	99.9	99.9	99.9	99.9	99.3

Tableau 10. Vapocraquage du n-hexadécane dans un réacteur tubulaire en quartz.

Tableau 10 (suite)

N° de l'essai	7	8	9	10	11
Débit C16 H34 (g/h)	22.80	13.40	13.40	22.80	22.80
Taux de dilution	1.30	1.30	1.30	0.76	0.76
Température (°C)	550	550	600	600	550
Débit de gaz (g/h)	1.15	0.54	2.46	4.19	1.59
Débit H.C liq. (g/h)	21.58	12.86	10.60	18.50	20.65
H2 % poids	0.01	0.01	0.05	0.04	0.01
CH4	0.57	0.46	2.07	1.87	0.82
C2H6	0.75	0.62	1.84	2.14	1.03
C2H4	1.80	1.30	6.76	6.31	2.29
C3H8	0.20	0.08	0.44	0.59	0.17
C3H6	1.14	0.87	4.18	4.32	1.55
Isobutène	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
I-C4H8	0.38	0.38	1.55	1.57	0.59
C4H10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2t-C4H8	0.01	0.01	0.06	0.08	0.02
C4H6	0.11	0.08	0.63	0.72	0.15
C5H10	0.08	0.19	0.77	0.77	0.34
C2H2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gaz totaux	5.05	4.00	18.35	17.81	6.97
Oléfines C5-C9	4.48	3.23	8.41	7.41	4.55
Oléfines C10-C15	3.36	2.95	6.67	5.81	3.98
Oléfines totales	7.84	5.65	15.08	13.22	8.53
Aromatiques	traces	traces	0.35	0.37	0.00
Taux de conversion	13.2	10.2	36.3	32.3	18.0
Temps de séjour (sec.)	4.5	4.5	4.2	4.8	6.8
Bilan massique %	99.7	99.9	97.5	99.9	97.5

II.5.1 Méthode de calcul

Un programme de calcul en annexe a été élaboré. Il permet de déterminer la composition centésimale massique et volumique des gaz suivant leur ordre d'élution et

la composition centésimale massique des liquides. Les données nécessaires au programme sont les surfaces des pics déterminées par les analyses de chromatographie en phase gazeuse effectuées sur les trois chromatographes GIRA, Hermann-Morritz et HP décrits plus haut.

Ce programme permet également de déterminer la longueur équivalente du four, c'est à dire la longueur qui permettrait d'obtenir à la température effective de craquage la même conversion que le réacteur expérimental avec son profil de température ; ainsi que le temps de séjour. Les données nécessaires sont les valeurs du profil de température obtenues au cours de l'essai.

Le programme dresse enfin le bilan matière pour chaque essai. Un exemple d'exécution du programme est également donné en annexe.

II.5.2 Influence de la température sur le craquage du n-hexadécane

Pour un taux de dilution donné, les résultats montrent que la quantité de gaz produite au cours du craquage augmente avec la température (fig.14). Parmi les produits gazeux obtenus, l'hydrogène et le propane sont présents en faibles quantités. Au-delà du propane, aucune paraffine n'est formée au cours de la pyrolyse.

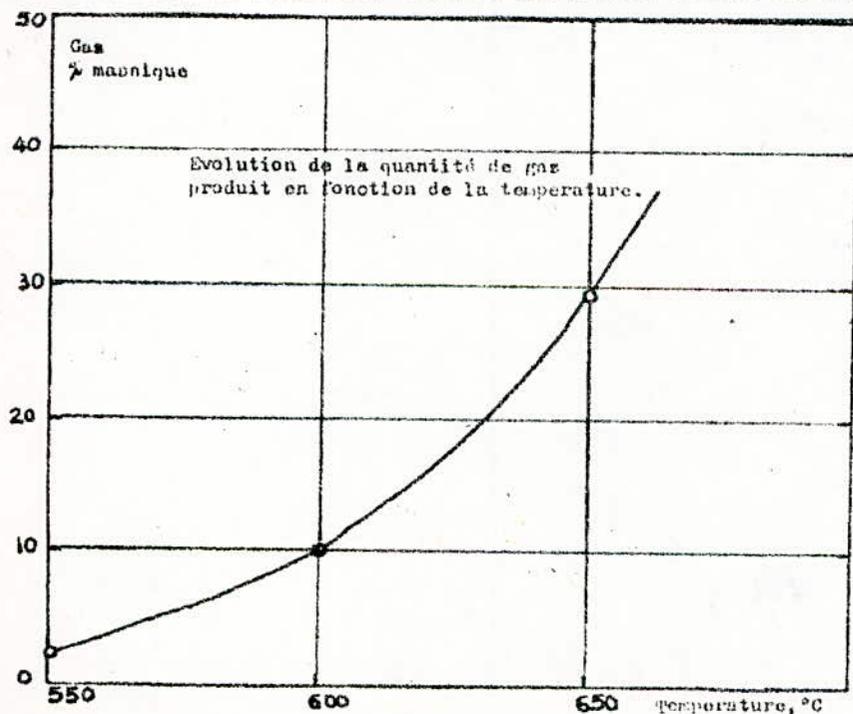


Fig.14 : évolution de la production de gaz en fonction de la température pour un taux de dilution = 2,16.

Quant à la fraction liquide d'alpha-oléfines en C10-C15 qui nous intéresse, elle augmente avec la température à taux de dilution constant (fig.15).

Cette augmentation est en fait liée à celle du taux de conversion qui croît de façon notable avec la température (fig.16). Les points correspondants aux températures 700, 750 et 800°C ont été obtenus par DEFEYRE et Coll.(132) qui ont étudié le vapocraquage du n-hexadécane à haute température.

Les figures 17 et 18 illustrent l'influence de la conversion sur le rendement en différents produits de craquage. Celle-ci est déterminée par C.P.G d'après la quantité de n-hexadécane n'ayant pas réagi. Concernant le rendement en alpha-oléfines en C10-C15, le maximum est obtenu pour une conversion voisine de 40 %.

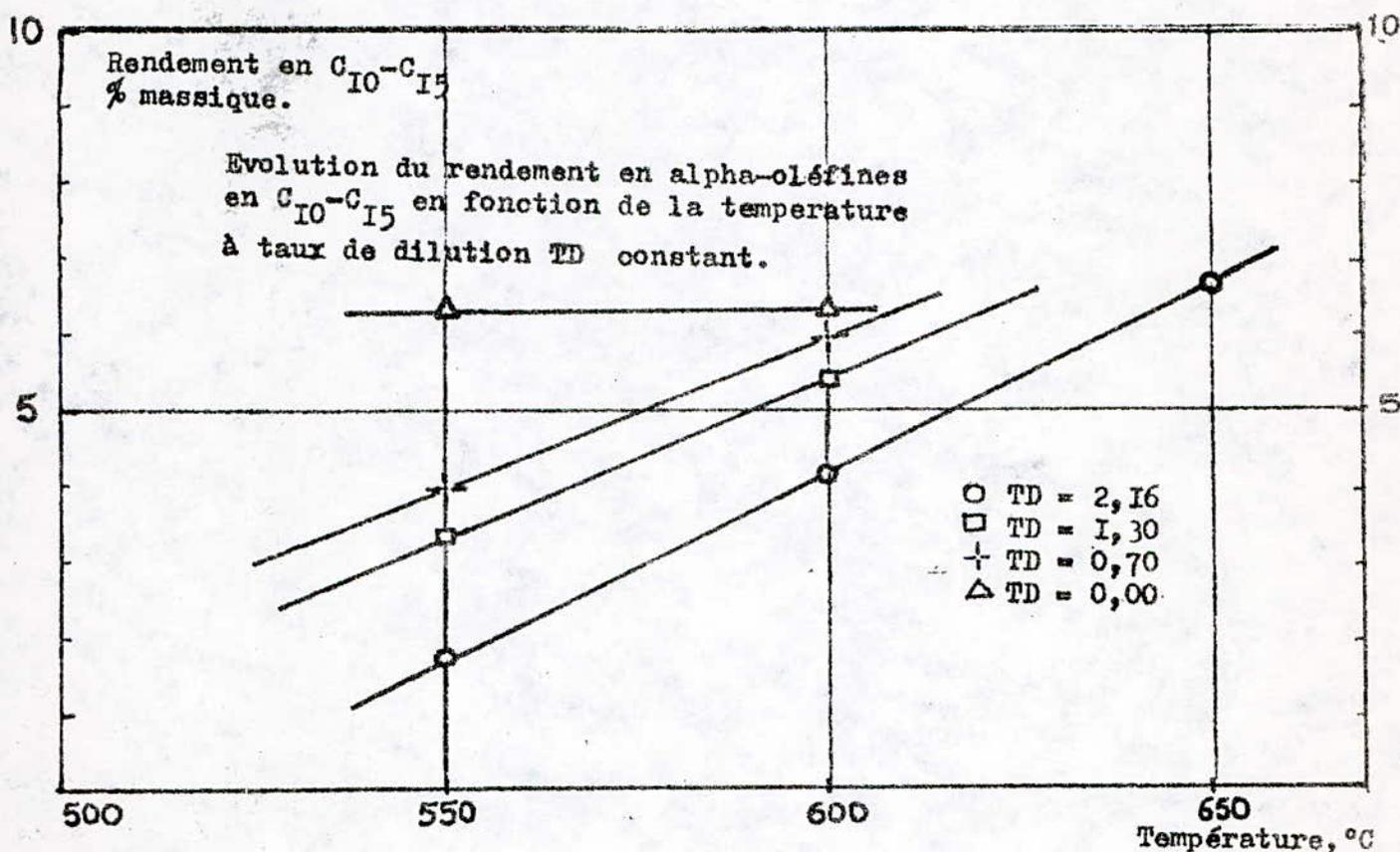


Fig. 15 Evolution du rendement en alpha-oléfines en C₁₀-C₁₅ en fonction de la température.

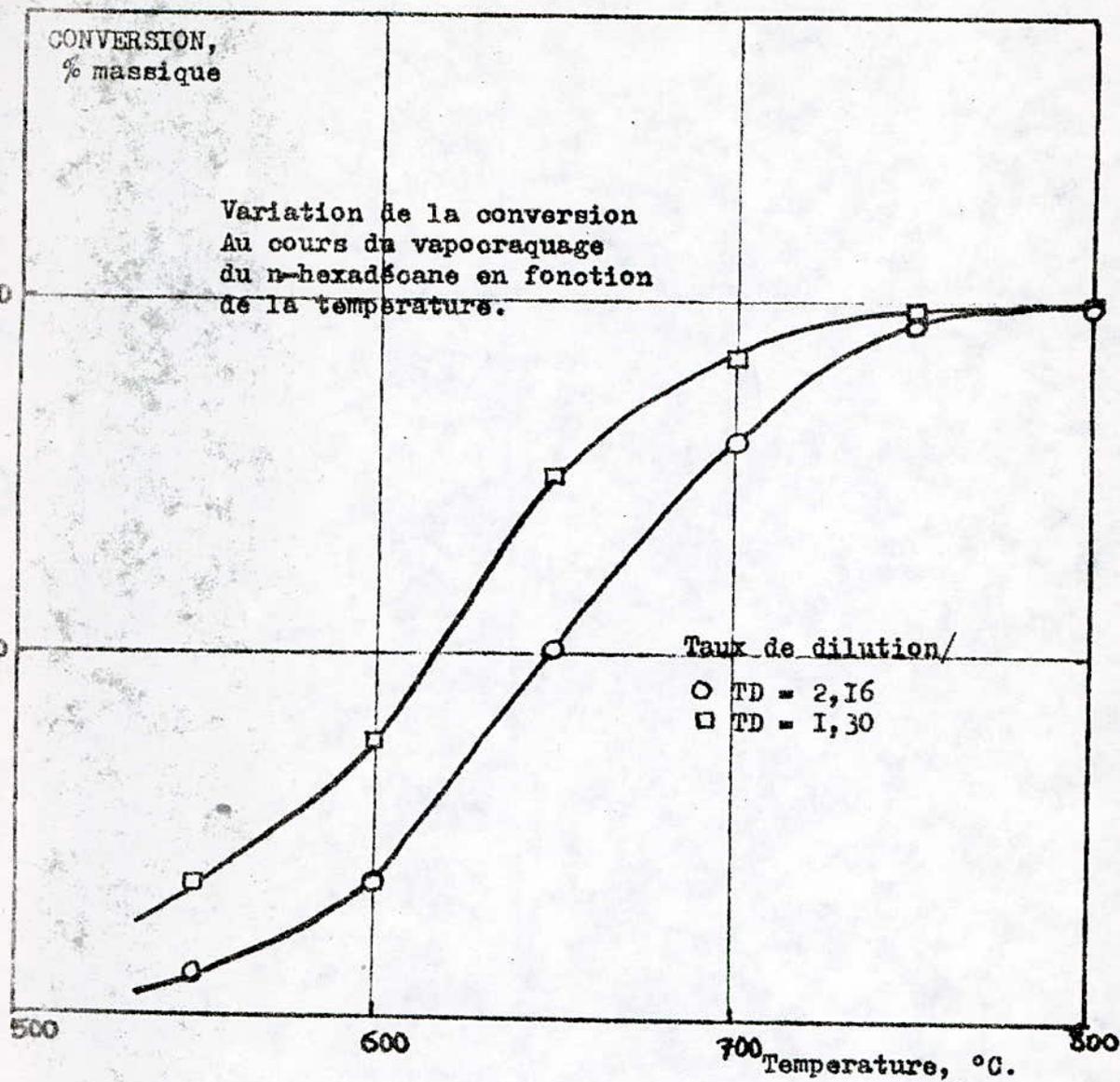


Fig. 16. Variation de la conversion en fonction de la température.

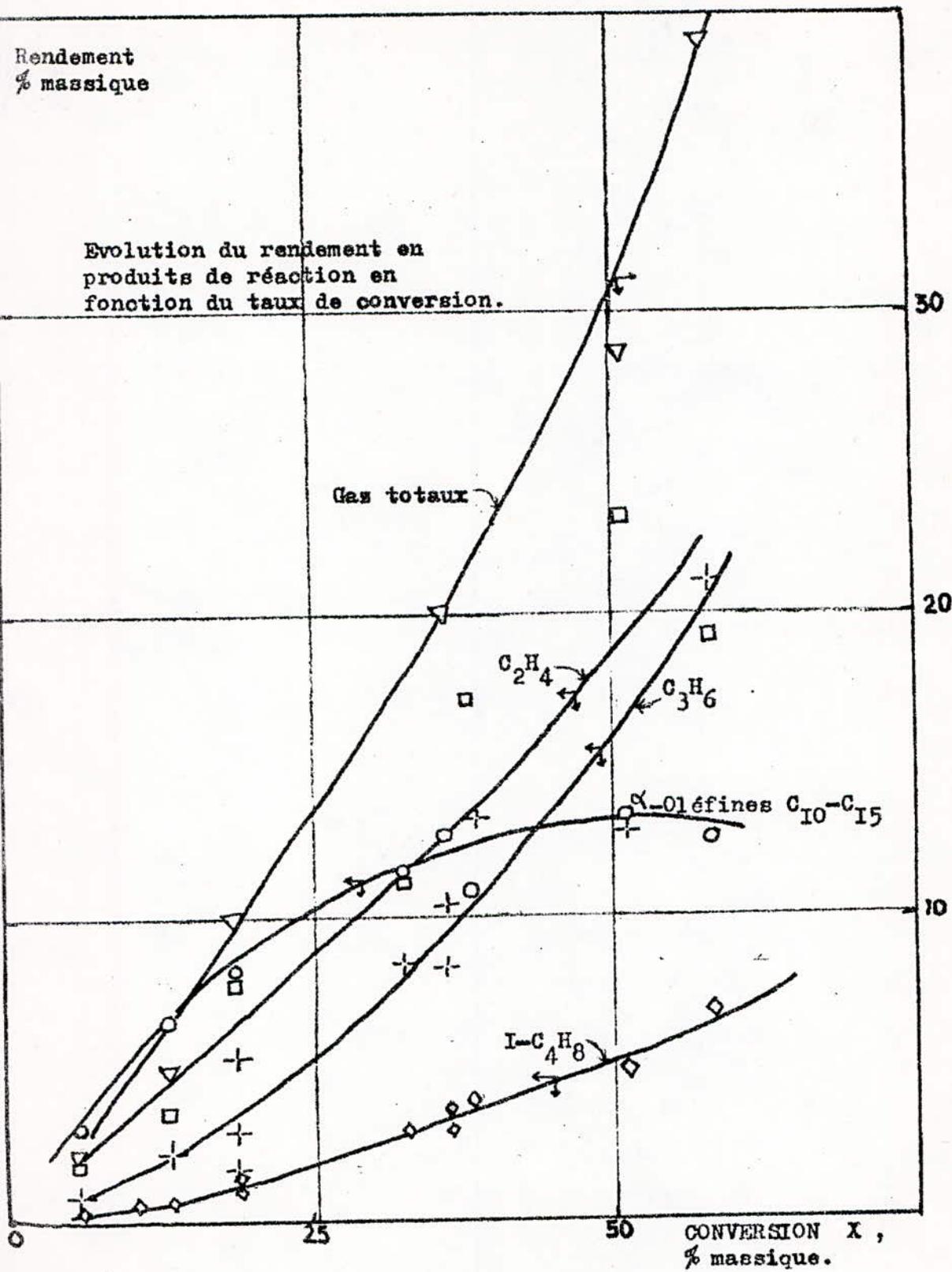


Fig. 17. Influence de la conversion sur le rendement en différents produits de réaction.

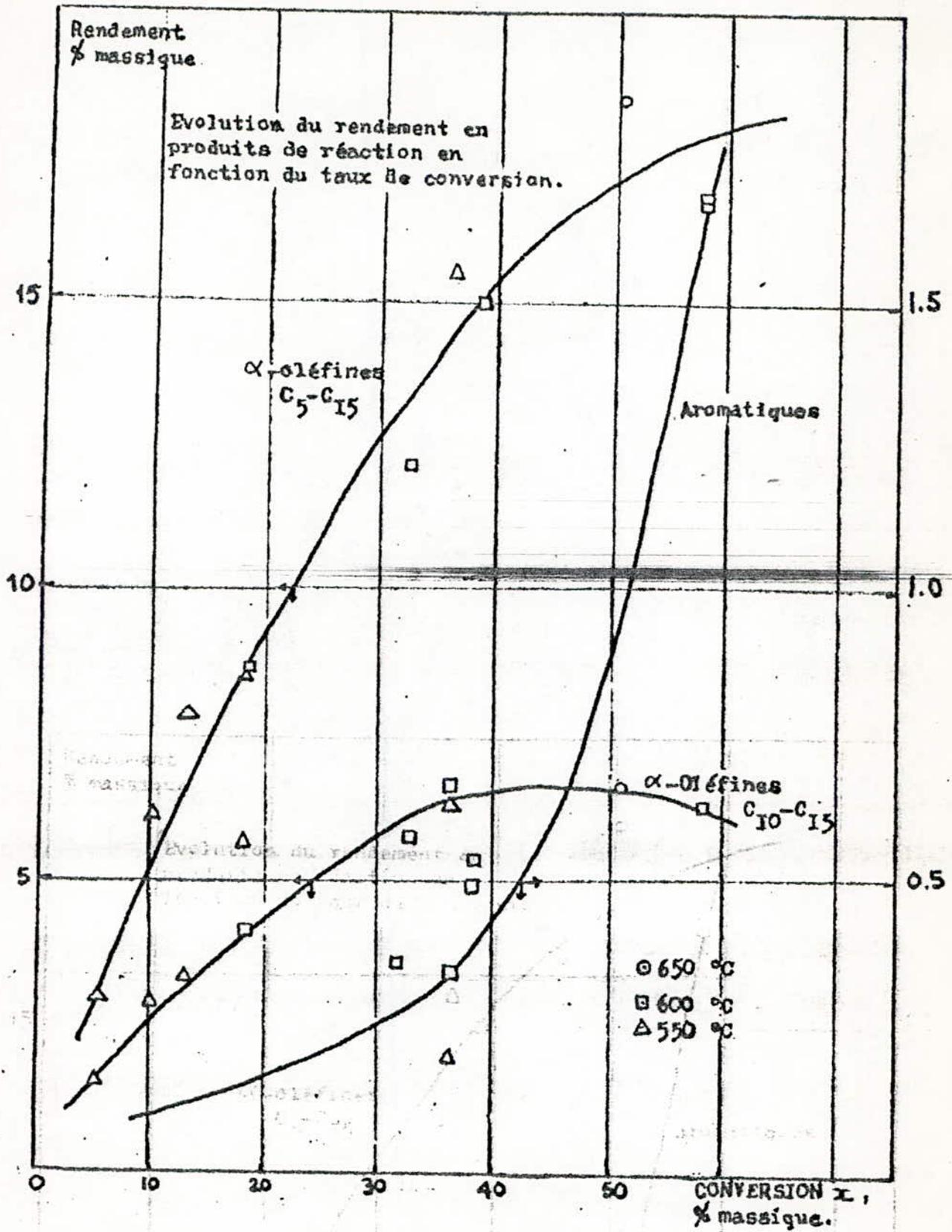


Fig. 18. Influence de la conversion sur le rendement en différents produits de réaction.

A taux de dilution nul, nous obtenons des taux de conversion élevés (58 % à 600°C). Ces taux de conversion élevés favorisent comme nous l'avons vu, les réactions secondaires. Parmi les produits issus de ces réactions, nous avons identifié des aromatiques tels que le benzène, le xylène, le toluène et l'éthylbenzène.

La figure 19 qui représente la variation de l'absorbance à 910 cm^{-1} (caractéristique du noyau benzénique) en fonction de la conversion suggère fortement que les aromatiques sont formés par cyclisation des oléfines.

L'analyse par spectroscopie infra-rouge a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre I.R. PERKIN ELMER modèle 983 G.

Par ailleurs, la production de quantités importantes de gaz constitue un autre inconvénient dans le cas présent puisque nous cherchons avant tout à optimiser les produits liquides et plus particulièrement la fraction C10-C15 d'alpha-oléfines. Aussi, avons nous limité notre investigation au domaine de température allant de 550 à 600°C avec quatre taux de dilution différents.

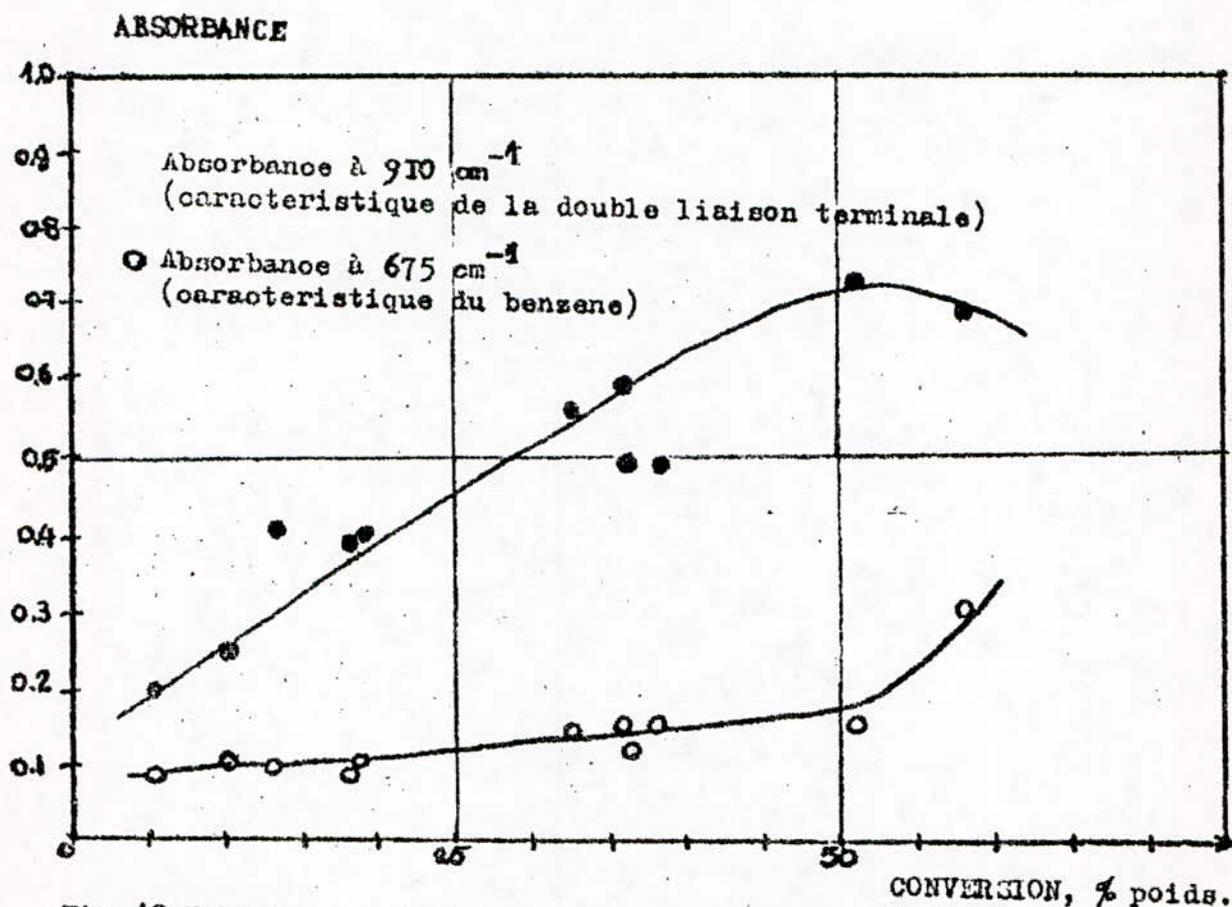


Fig. 19 Variation de l'absorption dans l'infra-rouge en fonction de la conversion.

II.5.3 Influence du taux de dilution par la vapeur d'eau.

Le rôle de la vapeur d'eau est celui entre-autres de diminuer la pression partielle de l'hydrocarbure. En effet, la réaction de craquage se faisant avec augmentation du nombre de molécules gazeuses, la pression exerce sur son déroulement un effet négatif.

Les valeurs choisies pour le taux de dilution sont 0 ; 0,76, 1,30 et 2,16. Ces valeurs ont été obtenues en jouant sur le volume des seringues utilisées et sur le nombre de dents du pignon du pousse-seringue.

La fig.20 représente la variation du débit des gaz et des liquides à la sortie du réacteur en fonction du taux de dilution.

Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- a) L'absence de vapeur d'eau favorise la formation de produits aromatiques.
- b) Pour une température donnée, l'augmentation du taux de vapeur d'eau diminue le taux de conversion et le taux de gaz et augmente le taux des liquides.
- c) L'augmentation du taux de vapeur d'eau diminue le taux d'aromatiques à 600°C, il ne se forme pas d'aromatiques à 550°C quel que soit le taux de dilution.
- d) Pour un même débit d'hydrocarbures, le temps de séjour augmente quand on diminue le taux de dilution (fig.21).

Finalement, si l'on veut augmenter le rendement en oléfines liquides et partant celui de la fraction C10-C15, nous avons deux alternatives :

- travailler à 550°C sans vapeur d'eau, avec l'inconvénient d'avoir des produits indésirables ou alors opérer avec un faible taux de dilution, par exemple 0,76.

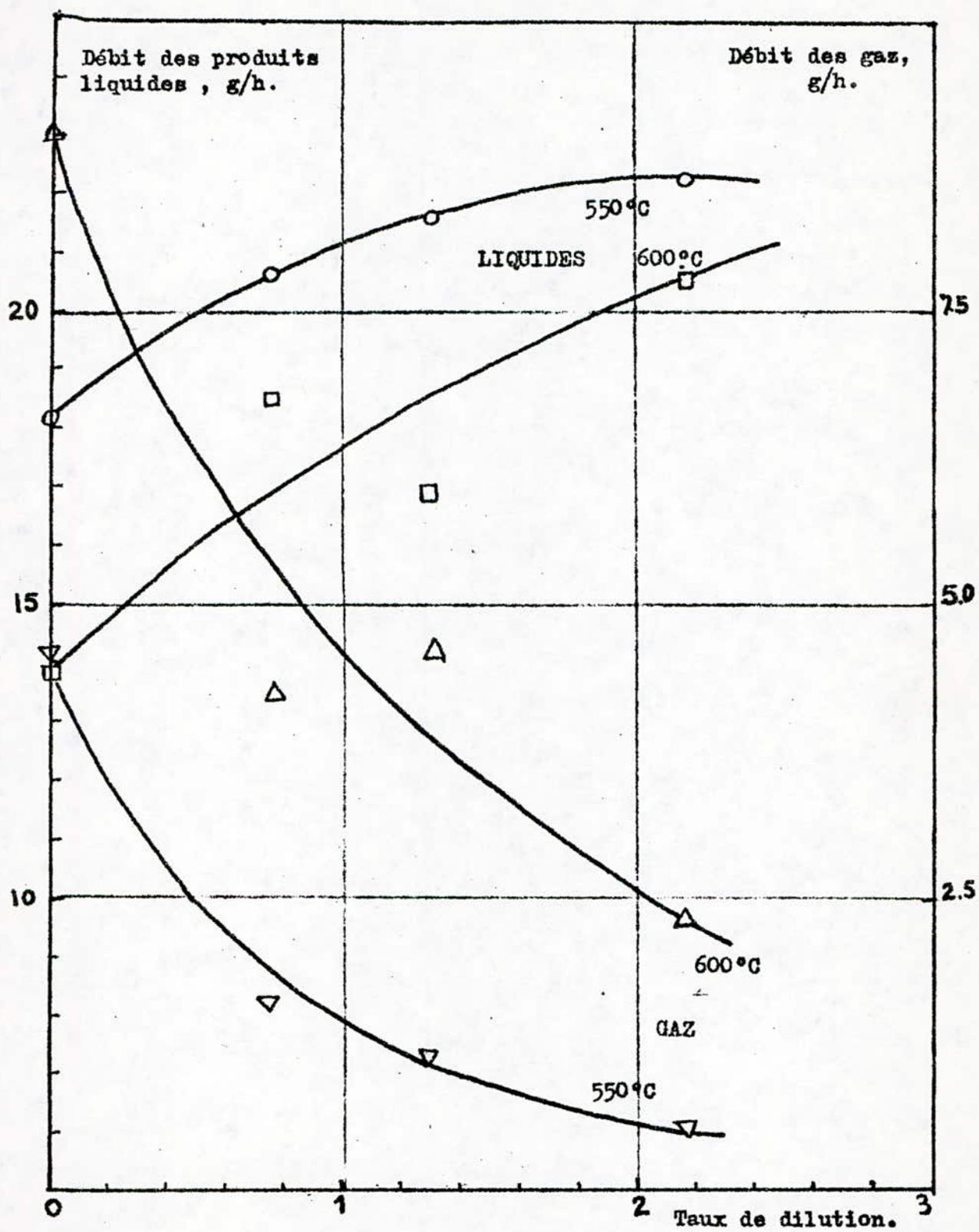


Fig. 20 Evolution des débits de gaz et de liquides à la sortie du réacteur en fonction du taux de dilution.

Pratiquement, nous aurons intérêt à diluer l'hydrocarbure de charge pour d'une part ajuster le temps de séjour et par la même le taux de conversion qui ne devrait pas excéder 20 à 25 %. Nous réduisons par la même la formation de produits secondaires indésirables.

Aux basses températures, il semble bon d'augmenter le temps de contact. Par contre à 650°C, il serait préférable de le diminuer.

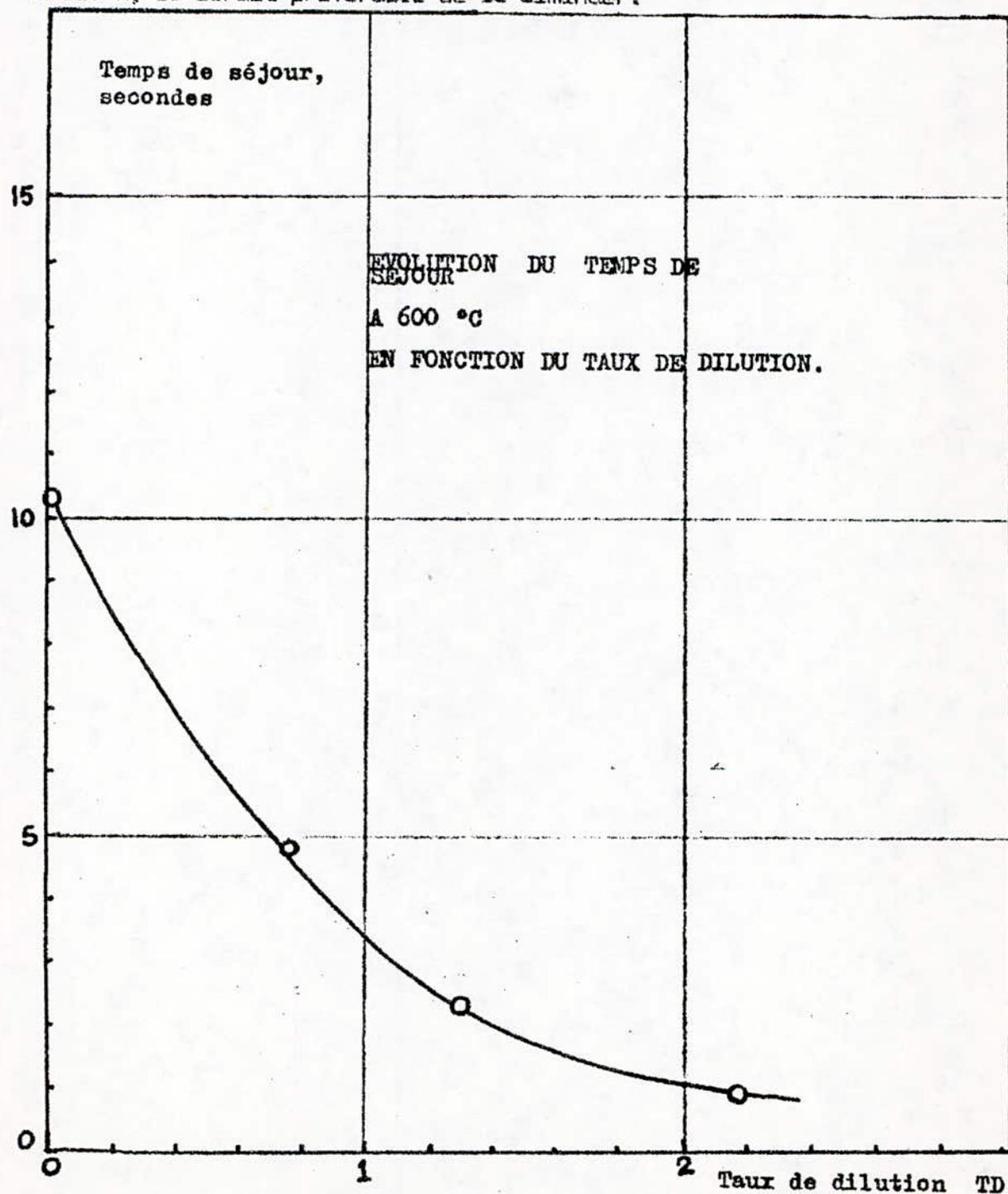


Fig.21. Evolution du temps de séjour en fonction du taux de dilution.

II.5.4 Influence du temps de séjour

Différents temps de séjour ont été obtenus en faisant varier le débit de l'hydrocarbure et celui de l'eau de dilution. Ces temps de séjour ont été déterminés par calcul en partant de la notion de volume de réacteur équivalent telle que décrite par Hougen et Watson (133) et Hirato et coll. (134).

Il est important de noter que dans un tube de four, il n'est pas possible de porter instantanément la charge à la température de réaction.

La température évolue le long du tube : Au début, elle croît rapidement puis, lorsque les réactions endothermiques commencent, elle monte plus lentement jusqu'à la sortie du four. On conçoit dans ces conditions que la notion habituelle de température de réaction n'est pas applicable ici.

Seul le profil de température et la relation température-temps représentent une réalité qui varie avec chaque type de four.

Dépendant, on retient généralement comme significative la température de sortie du four.

Le volume équivalent V_e est défini comme étant le volume qui donnerait à la température de craquage effective T_e la même conversion que le réacteur expérimental avec son profil de température.

Ce profil de température est enregistré durant chaque essai (fig.22)

La longueur équivalente L_e du réacteur pour un profil de température donné est donnée par l'équation (33). Par ailleurs, connaissant les débits molaires des gaz (M_g), des hydrocarbures liquides (M_l) et de la vapeur d'eau (M_v) traversant cette portion de réacteur, on peut calculer le temps de séjour t_s à l'aide de l'équation (35).

$$L_e = \int_0^{L_e} e^{\frac{E}{RT_e} - \frac{E}{RT_i}} .dl \quad (33)$$

$$V_e = S.L_e \quad (34)$$

$$t_s = \frac{V_e P}{(M_l + M_g + M_v) R T_e} = \frac{S.L_e.P}{(M_l + M_g + M_v).R T_e} \quad (35)$$

expressions dans lesquelles :

S représente la section droite du réacteur (cm^2),

L sa longueur équivalente (cm),

T_e la température effective de craquage (K),

R la constante des gaz parfaits (cal/g.mol.),

P la pression atmosphérique,

E : Energie d'activation .

$n = 13$ nombre de longueurs élémentaires d_l .

La température était prise tous les $d_l = 2 \text{ cm}$ le long du réacteur et T_e était prise égale à la température de consigne du régulateur.

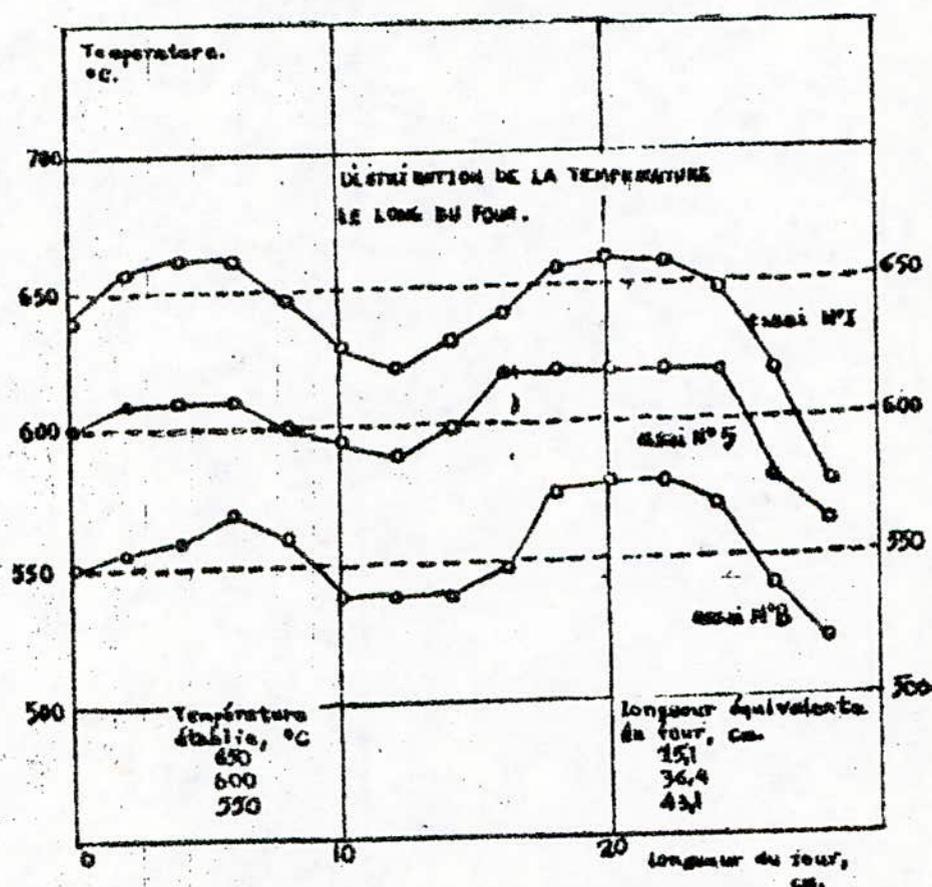


Fig. 22. Distribution de la température T_e le long du réacteur de craquage.

La figure 23 traduit l'influence du temps de séjour sur la conversion: Celle-ci croit avec le temps de séjour et d'autant plus vite que la température est plus élevée.

Cette courbe nous permet, à température donnée, d'estimer le temps de séjour à ne pas excéder pour limiter la conversion à une valeur donnée. Ainsi, si l'on veut limiter le taux de conversion à 25 %, on voit qu'il faut ajuster le temps de séjour à environ 2 secondes à 600°C et environ 10 secondes à 550 °C.

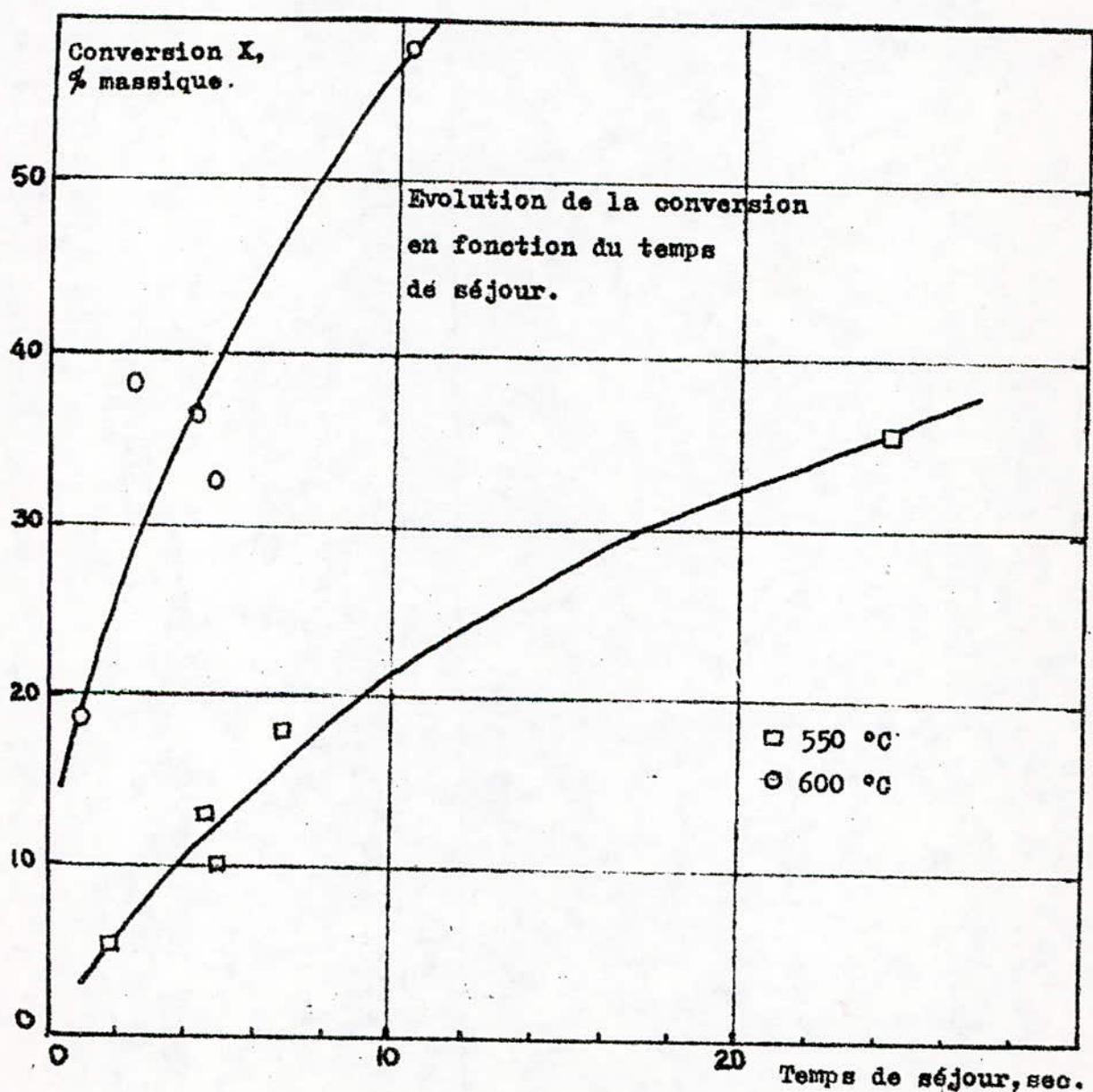


Fig. 23. Influence du temps de séjour sur le taux de conversion.

L'influence du temps de séjour sur le rendement en gaz et en oléfines liquides est donnée respectivement sur les fig. 24 et 25.

Dans les domaines de température considérés, ces rendements augmentent avec le temps de séjour.

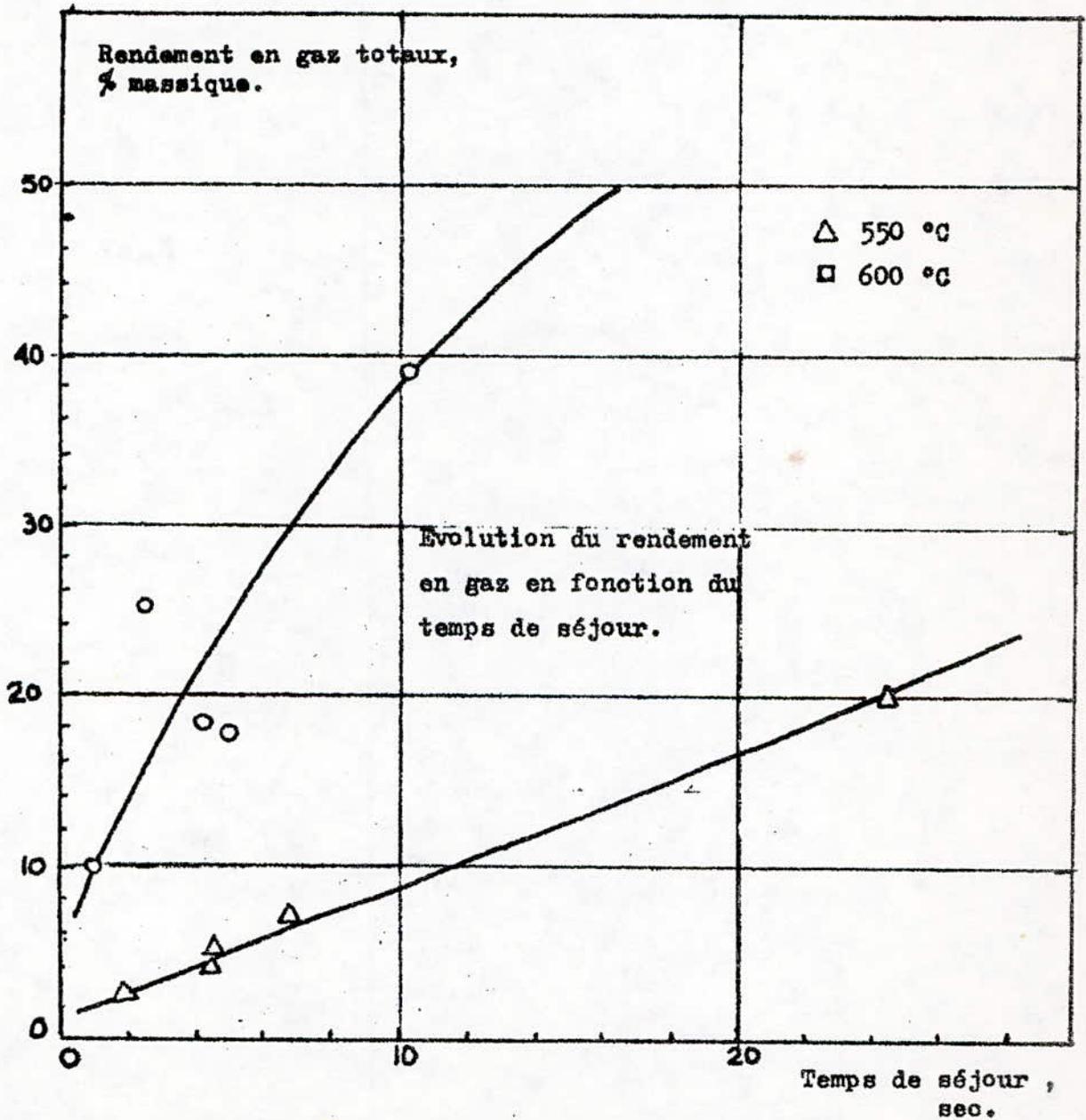


Fig. 24. Influence du temps de séjour sur le rendement massique en gaz.

Nous notons toutefois un début de palier pour le rendement en oléfines totales (C5-C15) à partir de 10 secondes (à 600°C) ainsi qu'un maximum pour le rendement en oléfines en C10-C15 et ce, pour un temps de séjour voisin de 4 secondes. Le taux de dilution correspondant à ce maximum est de 1.3.

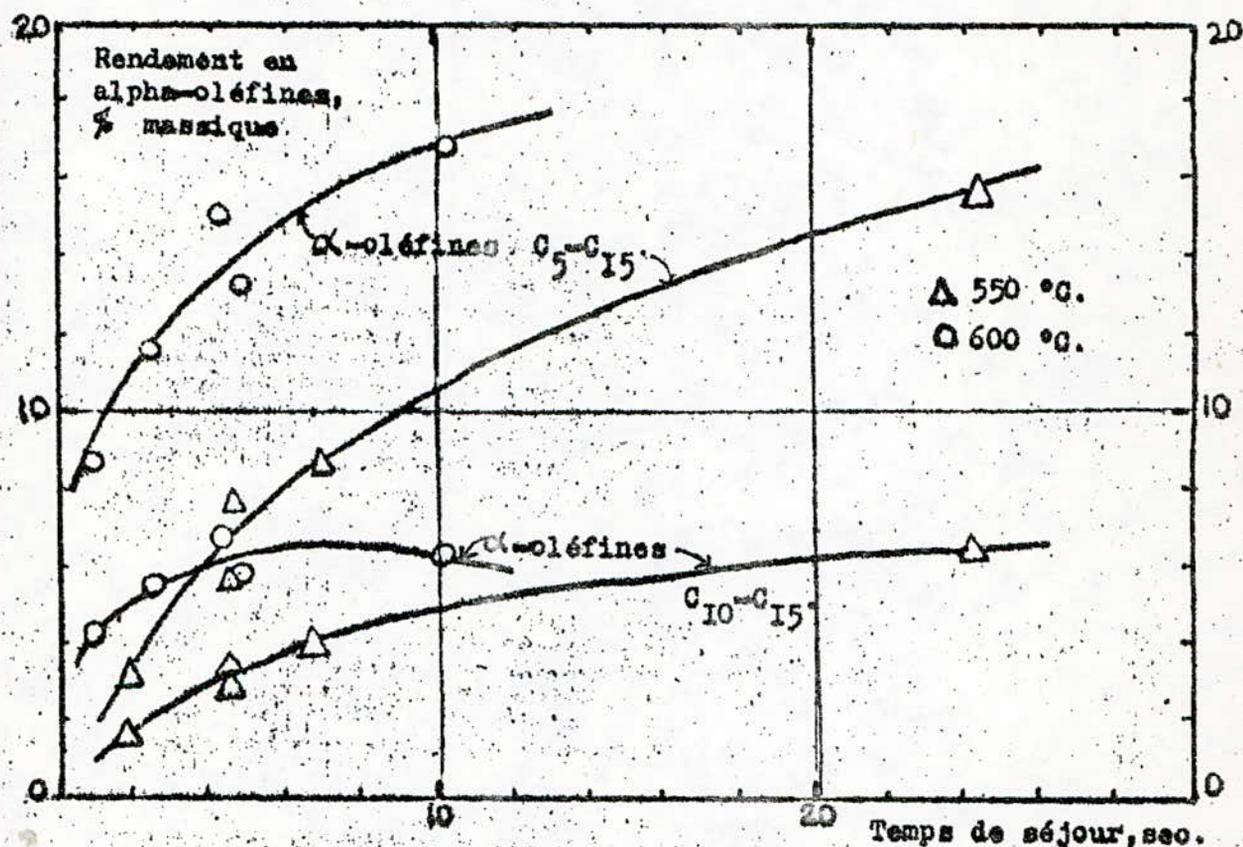


Fig. 25 Influence du temps de séjour sur le rendement en alpha-oléfinés.

Sur le plan énergétique, le rendement légèrement plus faible obtenu à 550°C avec un taux de dilution de 0,76 paraît plus avantageux d'autant plus que le taux d'aromatiques dans ce cas y est nul (tableau 11).

N° Essai	Rendement α-Oléfines	Temp. °C	Temps de séjour(sec)	Taux de dilution	Conver- sion %	% aromati-
11	4,0	550	6,8	0,76	18,0	0,00
9	6,7	600	4,2	1,30	36,3	0,35

TABLEAU 11 : Comparatif des résultats obtenus au cours des essais 9 et 11.

Au terme de ces essais, nous avons pu apprécier l'influence des paramètres température, temps de contact, taux de dilution et taux de conversion sur le rendement en oléfines liquides lors du vapocraquage d'une paraffine pure : le n-hexadécane.

Nous avons pu apprécier également l'interdépendance de toutes ces variables-leurs influences les unes sur les autres- et approcher les conditions optimales pour la production d'oléfines liquides destinées à la fabrication de détergents.

Il est vrai que la recherche de valeurs optimales pour l'ensemble des variables précédentes peut imposer des impératifs contradictoires.

Dans le cas pratique qui nous intéresse, il nous semble possible d'augmenter le taux de liquides en jouant sur deux paramètres-clé : température et temps de séjour, ce dernier pouvant être ajusté en faisant varier le taux de dilution par la vapeur d'eau.

En procédant comme KUNZRU et coll. (57) et DEPEYRE et coll. (132) nous avons porté le rendement en % poids des produits du craquage en fonction d'un critère de sévérité fonction de ces paramètres et défini par :

$$Se = Te ts^m \quad (36)$$

La valeur de m qui donne le meilleur résultat pour décrire l'évolution du rendement en produits de la réaction en fonction de ce critère est $m = 0,03$ (123) (fig. 26).

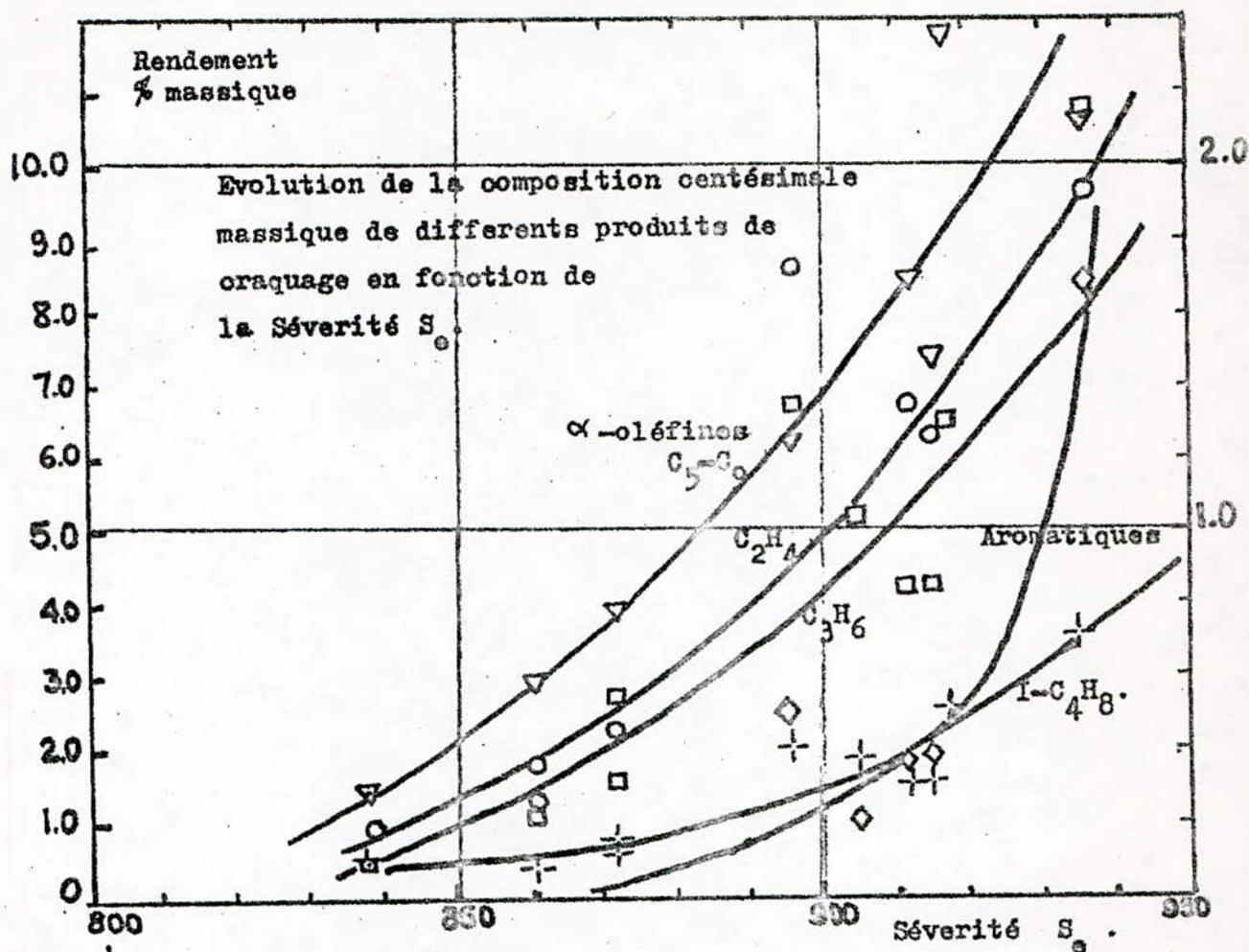


Fig. 26. Variation du rendement massique en différents produits de craquage en fonction du critère de sévérité S_0 .

Le rendement en alpha-oléfines liquides est mieux décrit lorsqu'on se sert d'un autre critère de sévérité : Le rendement en C_3^- (fig. 27).

N° Essai :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Se	917	871	838	905	936	896	861	861	912	915	872
Rend. ^t											
-	23,	8,5	1,4	16,3	31,3	21,2	4,5	3,3	15,3	15,3	5,9
C_3^-											

Tableau 12. Valeurs des sévérités du craquage obtenues.

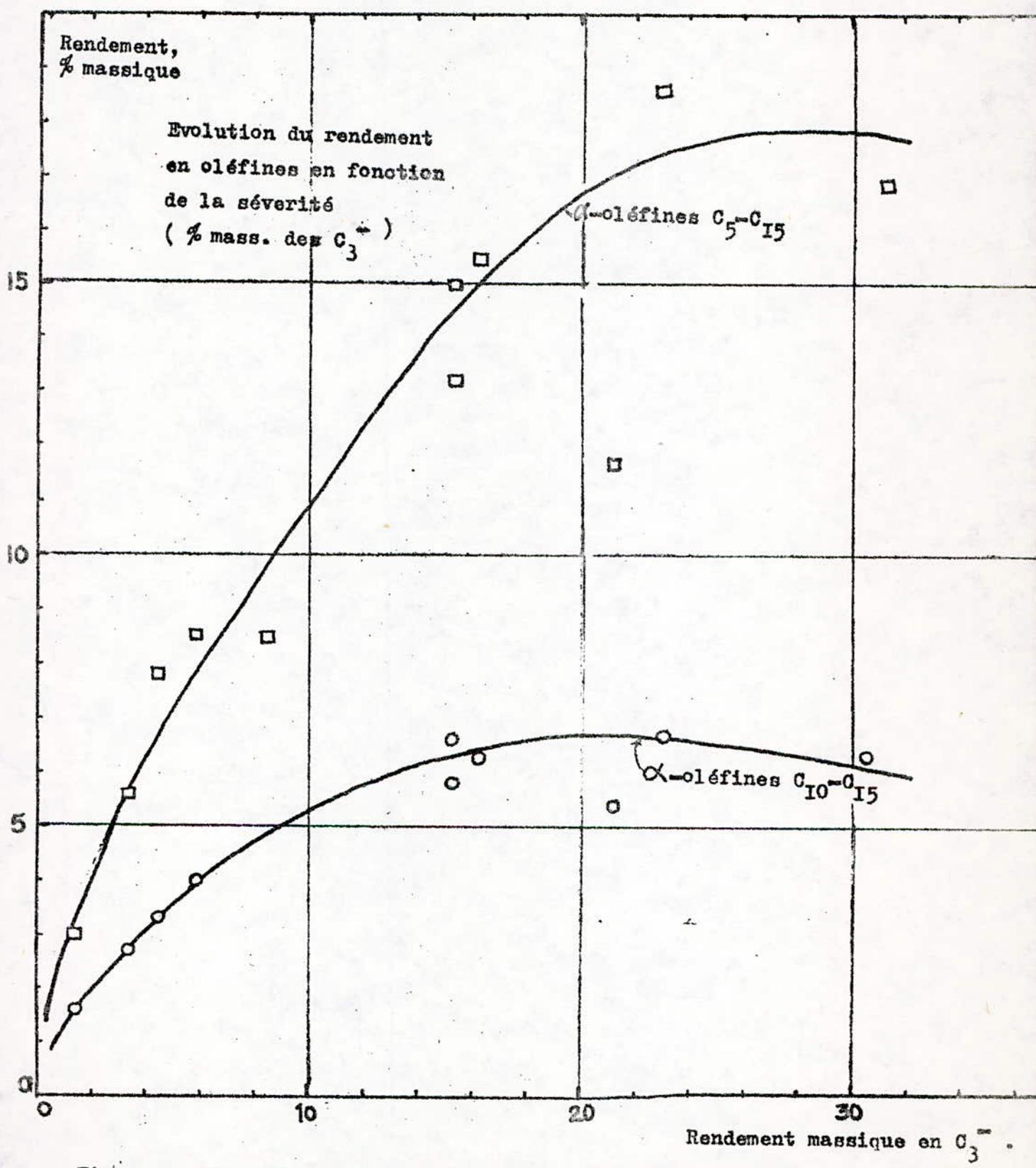


Fig. Evolution du rendement en alpha-oléfines en fonction du rendement massique en C_3^+ .

II.6. Approche Cinétique du Vapocraquage du n-hexadécane.

Il est connu que le craquage de paraffines à faibles taux de conversion suit une loi cinétique d'ordre 1.

La constante de vitesse de décomposition du n-hexadécane peut-être déterminée en utilisant l'équation (11)

L'énergie d'activation est déterminée graphiquement en utilisant la relation (10) d'Arrhénius. On trace la courbe $\log K$ en fonction de l'inverse de la température. Cette même courbe permet de déterminer le facteur K .

T (K)	:	923	:	873	:	823
$\frac{3}{10} (K-1)$:		:		:	
T	:		:		:	
$\frac{-1}{K \text{ hr}}$:		:		:	
K hr	:	3.208	:	792	:	107
$\ln K$:	8,07	:	6,67	:	4,67

Les Valeurs trouvées sont :

$$E = 55 \text{ kcal mol}^{-1}$$

et

$$K_0 = 4.3 \cdot 10^{-15} \text{ hr}^{-1}$$

Ces Valeurs sont en accord avec les résultats de nombreux chercheurs (78, 80, 83, 81, 84, 132).

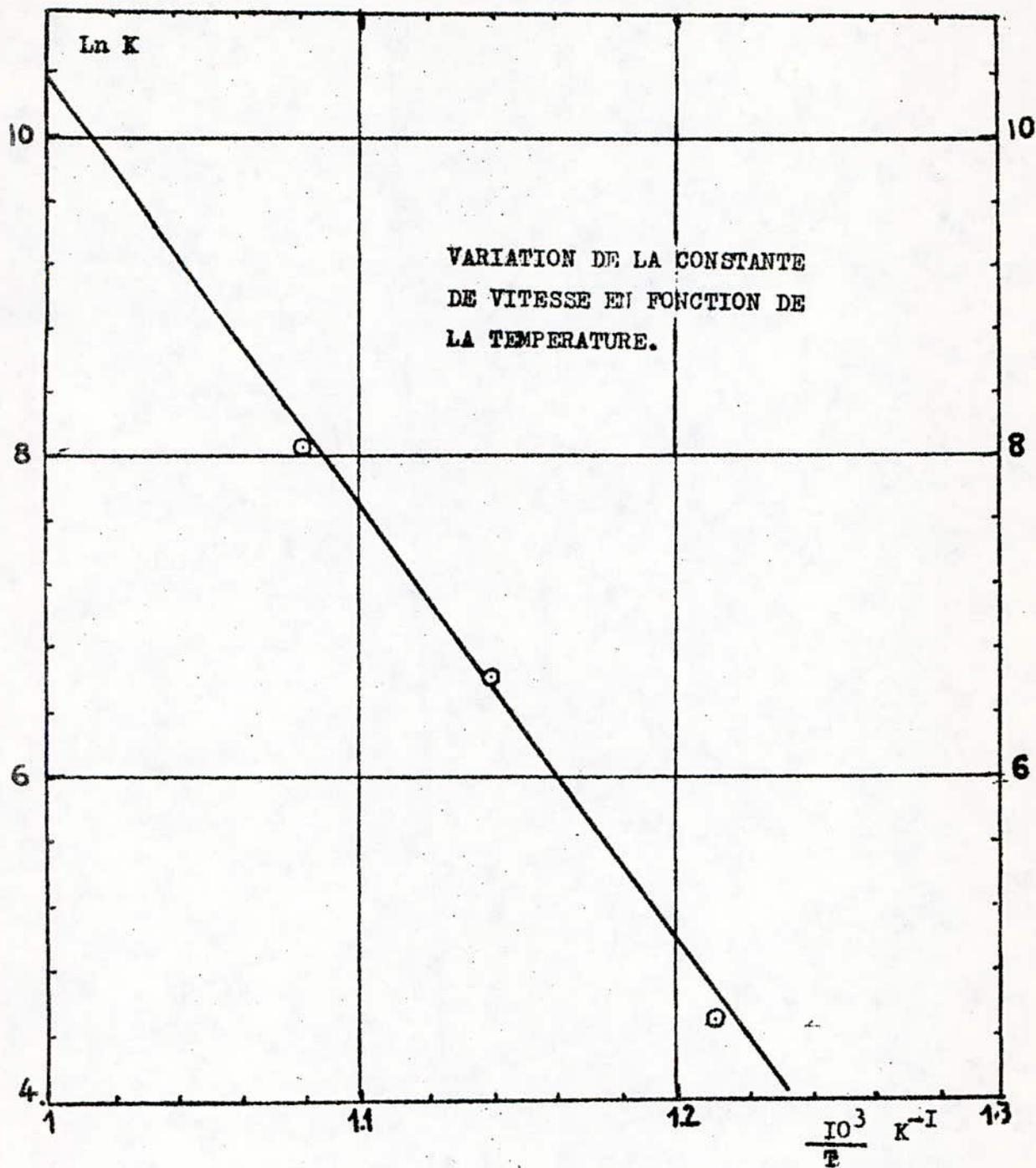


Fig. 28. Variation de la constante de vitesse en fonction de la température.

B. Craquage d'une coupe d'hydrocarbures paraffiniques normaux.

Du point de vue pratique, il importait de généraliser les résultats précédents aux autres normales paraffines à longue chaîne et surtout à certains de leurs mélanges qui constituent des matières premières beaucoup plus économiques. Nous avons donc dans une deuxième étape procédé au vapocraquage dans un réacteur tubulaire en pyrex, d'une coupe de normales paraffines en C9-C22 issue du déparaffinage d'une coupe gas-oil.

II.7. Matériel et produits utilisés.

II.7 Ce réacteur, figure 29, est composé:

-De deux zones de préchauffage - l'une pour l'eau de dilution, l'autre pour la charge d'hydrocarbures - chacune constituée d'un tube en verre Pyrex de 30 cm. de long, 12 mm de diamètre extérieur et 10mm. de diamètre intérieur muni d'une tubulure dans sa partie supérieure pour l'introduction de la charge. Une gaine centrale, également en Pyrex, de 6 mm. de diamètre intérieur, permet d'insérer une sonde de thermocouple pour le contrôle de la température dans chacune de ces deux zones de préchauffage.

-D'une zone de réaction dans sa partie inférieure constituée par un tube en Pyrex de 50 cm. de long logé dans un four tubulaire disposé verticalement. Les diamètres extérieur et intérieur de ce tube sont identiques à ceux des zones de préchauffage. Ce tube est également muni d'une gaine axiale dans laquelle est introduit un thermocouple. Le volume utile de ce réacteur est de 8 cc.

Le chauffage des deux zones de préchauffage est obtenu par voie électrique par l'intermédiaire de résistances électriques enroulées sur une longueur de 20 cm., 3 cm. au-delà de la tubulure d'introduction. Le calorifugeage de l'ensemble de l'installation est réalisé à l'aide d'une couche de laine de verre de 40 mm. d'épaisseur environ.

Les débits d'hydrocarbures et d'eau de dilution sont fixés à l'aide de pompes doseuses.

Le mode opératoire est identique à celui décrit pour le craquage du n-hexadécane. Les liquides provenant de la zone de craquage sont condensés dans un bain de glace et les gaz recueillis dans un flacon de Mariotte.

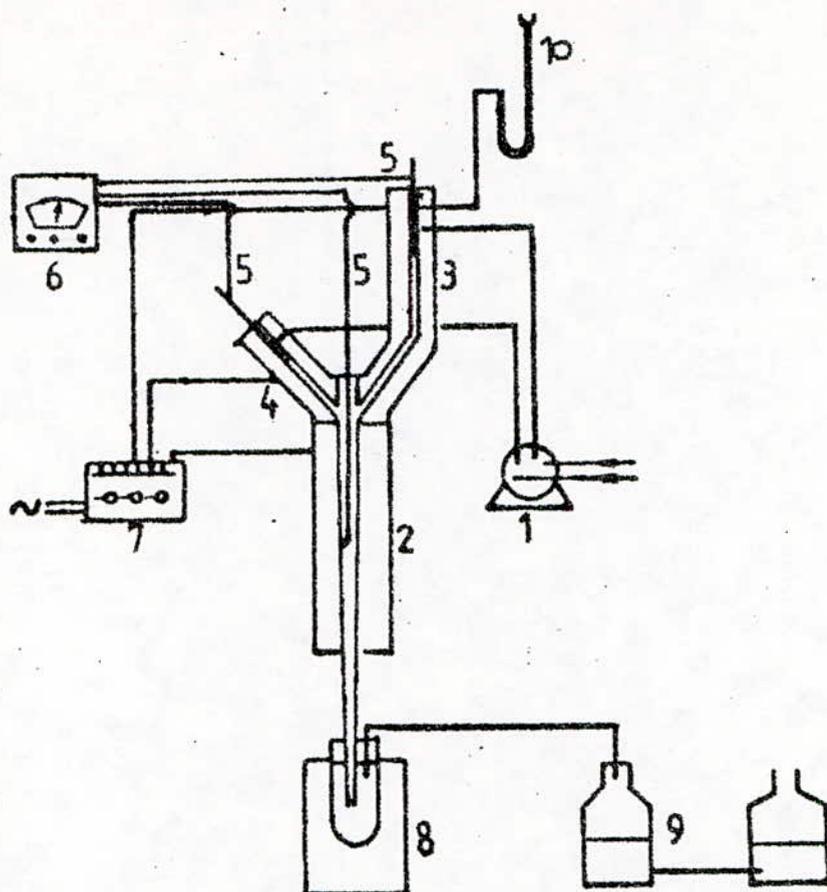
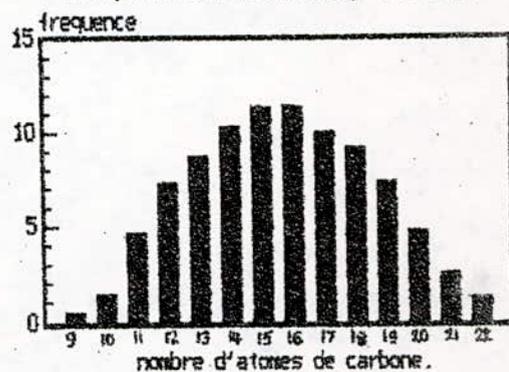


fig 29 REACTEUR DE VAPOCRAQUAGE
EN PYREX

1. Pompe doseuse
2. Four de craquage
3. Zone de préchauffage vapeur d'eau
4. Zone de préchauffage hydrocarbures
5. Thermocouples
6. Lecteur de température
7. Régulateur de puissance
8. Flacon des recettes des liquides
9. Flacon de mariotte
10. Manomètre à mercure .

Fig 30. histogramme traduisant la distribution en n-paraffines de la charge utilisée.



Produits utilisés.

Nous avons réalisé une série d'essais de vapocraquage avec une coupe de normales paraffines en C9-C22 dont la composition, obtenue par analyse chromatographique, est donnée dans le tableau-12 ci-dessous.

n-paraffine	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16
composition centésimale	0.5	1.4	4.9	7.4	8.8	10.6	11.5	11.5

n-paraffine	C17	C18	C19	C20	C21	C22	Autres H.C.
composition centésimale	10.1	9.3	7.4	4.9	2.8	1.4	7.5

Tableau 12. Composition centésimale massique de la coupe de normales paraffines utilisée.

Par le terme "autres H.C.", nous désignons l'ensemble des hydrocarbures non identifiés. Cette charge, issue d'un déparaffinage par extraction adductive à l'urée d'une coupe commerciale de type gas-oil, est ainsi constituée de plus de 90% de normales paraffines. La masse molaire moyenne calculée de cette charge est de 221, voisine de celle du n-hexadécane comme le montre par ailleurs sa courbe de distribution en normales paraffines (figure 30).

II.8. Analyse des produits de craquage.

Les produits liquides issus du craquage ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse avec programmation de température, dans un appareil Pye-Unicam type 304, muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

La colonne utilisée est de type capillaire, de 25 m. de long et 0.25 mm. de

diamètre ayant comme phase stationnaire du polyéthylène glycol 20M. La température de cette colonne est programmée de 80 à 250°C à raison de 5°C/minute, celle de la chambre d'injection était fixée à 250°C et celle du détecteur à 300°C. Le gaz vecteur est de l'azote. La figure 31 montre un exemple de chromatogramme obtenu avec cet appareil.

Les conditions opératoires et la composition des produits de craquage sont consignées dans le tableau I3 ci-après.

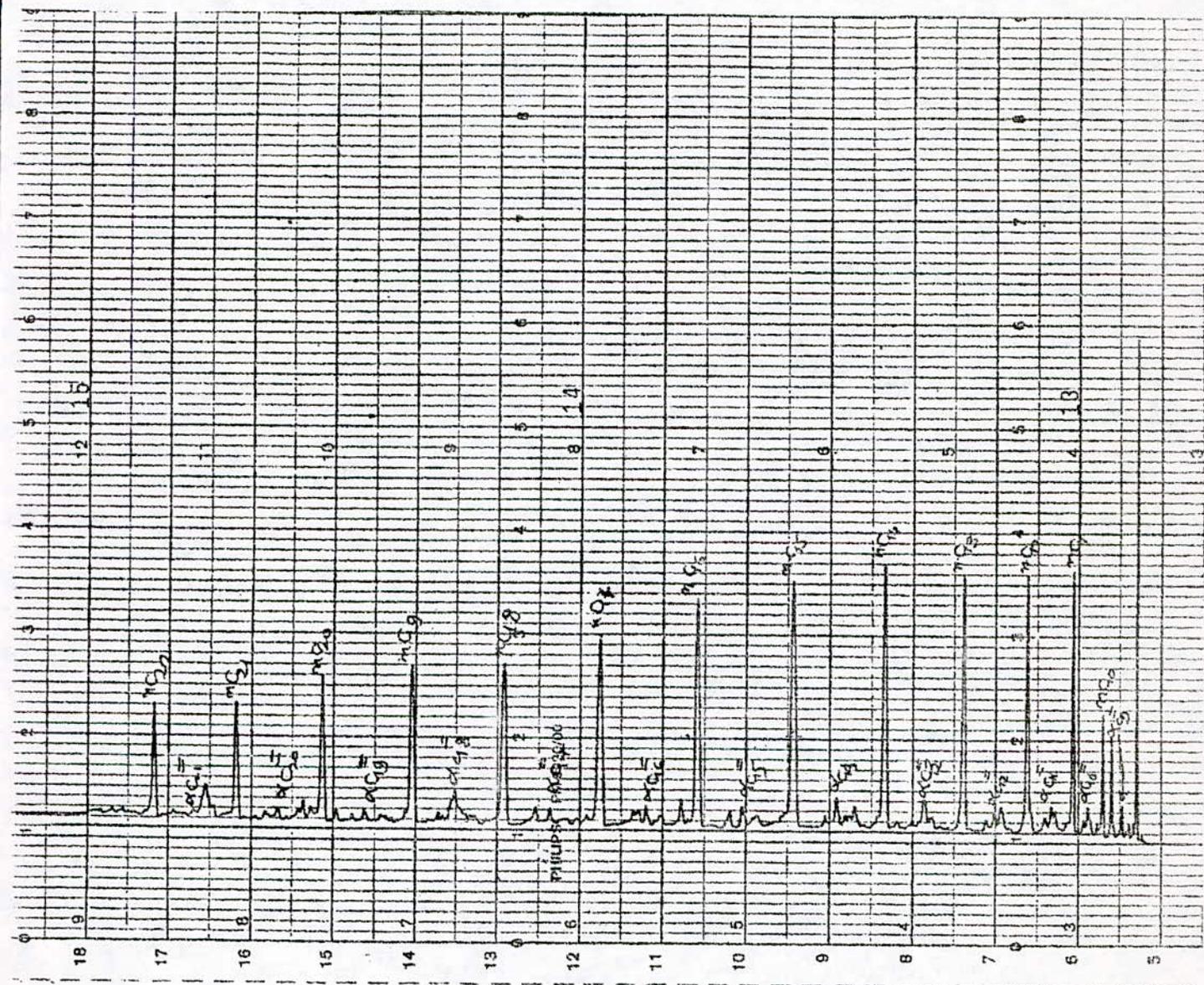


Figure 31. Chromatogramme d'un produit de craquage d'une coupe de normales paraffines.

Tableau-13: Vapocraquage d'une coupe de n-paraffines C₉-C₂₂ dans un réacteur tubulaire en pyrex

N° de l'essai	1	2	3	4	5	6
Débit de la charge (g/h)	28	28	28	28	21	14
Taux de dilution	I	I	I	I	I	I
Température (°C)	480	520	560	600	560	560
Débit des liquides (g/h)	27	25,1	22,3	20,1	17	12
Débits des gaz (l/h)	0,4	1,5	3,4	6,3	2,8	0,9
Nonène-I (% massique)	0,8	1,1	2,0	4,9	1,4	0,98
Décène-I	0,8	0,83	1,1	1,2	0,9	0,83
Undécène-I	0,8	0,96	1,0	1,2	0,9	1,1
Dodécène-I	0,95	0,83	1,1	1,1	1,2	1,0
Tridécène-I	1,0	1,1	1,1	1,1	1,4	1,3
Tétradécène-I	0,8	1,1	1,1	1,1	1,3	1,4
Pentadécène-I	0,5	0,83	1,1	0,95	1,26	1,15
Hexadécène-I	0,4	0,83	0,77	0,95	1,0	1,1
Heptadécène-I	0,8	0,69	0,67	0,90	0,98	1,1
Octadécène-I	0,6	1,1	0,57	0,85	0,75	0,92
Nonadécène-I	0,6	0,69	0,57	0,80	0,70	0,92
Eicosène-I	0,5	0,69	0,86	0,75	0,70	0,83
Heneicosène-I	0,8	0,55	0,48	0,65	0,60	1,57
n-alcanes	90,7	88,7	87,6	83,6	89,9	85,8
Taux global des alpha-oléfines	9,3	11,3	12,4	16,4	13,1	14,2
alpha-oléfines C ₁₂ -C ₁₆	5,05	6,48	6,41	6,92	7,9	7,97
Temps de séjour (sec)	0,27	0,26	0,23	0,21	0,31	0,43
Re (%)	72	49	32,7	24,8	39	46

Dans ce tableau, nous avons donné la composition centésimale massique des liquides de craquage en insistant plus particulièrement sur celle des alpha-oléfinés liquides.

En procédant comme Blouri et coll.(135), nous avons calculé le rendement effectif R_e en alpha-oléfinés par rapport à la charge de normales paraffines entrées en réaction, d'après la relation:

$$R_e = \frac{T_1.Q_1}{Q_2 - T_2.Q_1} \quad (37)$$

Où T_1 et T_2 sont les taux d'alpha-oléfinés et de normales paraffines dans les liquides de craquage, Q_1 le débit massique de ces liquides et Q_2 celui des paraffines mises en réaction.

Le temps de séjour des produits dans le four a été calculé en utilisant la relation (35) dans laquelle le volume "équivalent" a été assimilé au volume utile du réacteur et la température effective de craquage à celle mesurée à la sortie du réacteur.

II.9 Résultats et interprétations.

Les essais 1 à 4 mettent en évidence l'influence de la température sur la composition des produits de craquage de la coupe paraffinique. Nous remarquons que le taux des alpha-oléfinés croît en fonction de la température (figure 32), tandis que le rendement effectif R_e baisse considérablement au profit du rendement en gaz (figure 33).

Des temps de séjour allant de 0.2 à 0.5 seconde ont été obtenus lors des essais effectués. La figure 34 traduit l'influence de ce paramètre sur le rendement en alpha-oléfinés pour une température fixe, égale à 560°C.

Des temps de séjour sont particulièrement faibles en comparaison avec ceux pratiqués dans l'industrie, et qui peuvent s'étaler, par exemple, entre 0.2 et 6 sec. (91).

Des temps de séjour plus longs peuvent être obtenus en modifiant la géométrie du four, ce qui aurait pour but d'accroître encore le taux des alpha-oléfines.

Quoi qu'il en soit, le craquage thermique des paraffines à chaînes longues demeure un mode d'obtention des alpha-oléfines supérieures particulièrement simple.

Ces alpha-oléfines, une fois séparées des produits de la réaction de craquage constitueront une charge idéale pour les procédés de sulfonation qui fournissent, en particulier avec la coupe C12-C21 des produits doués d'excellentes propriétés de détergence et de biodégradabilité (130).

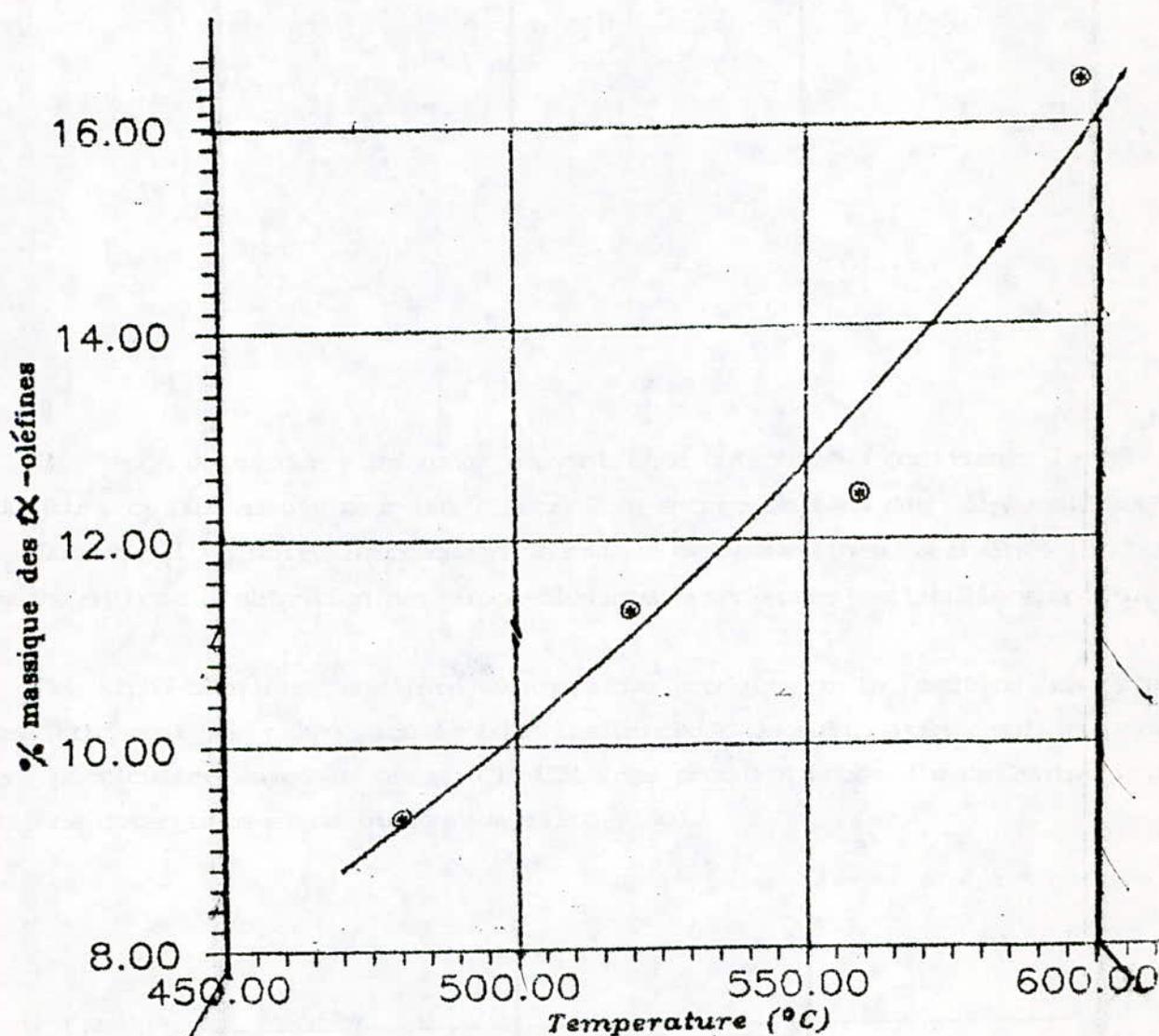


Fig 32. Evolution du taux global des alcènes-1 en fonction de la température

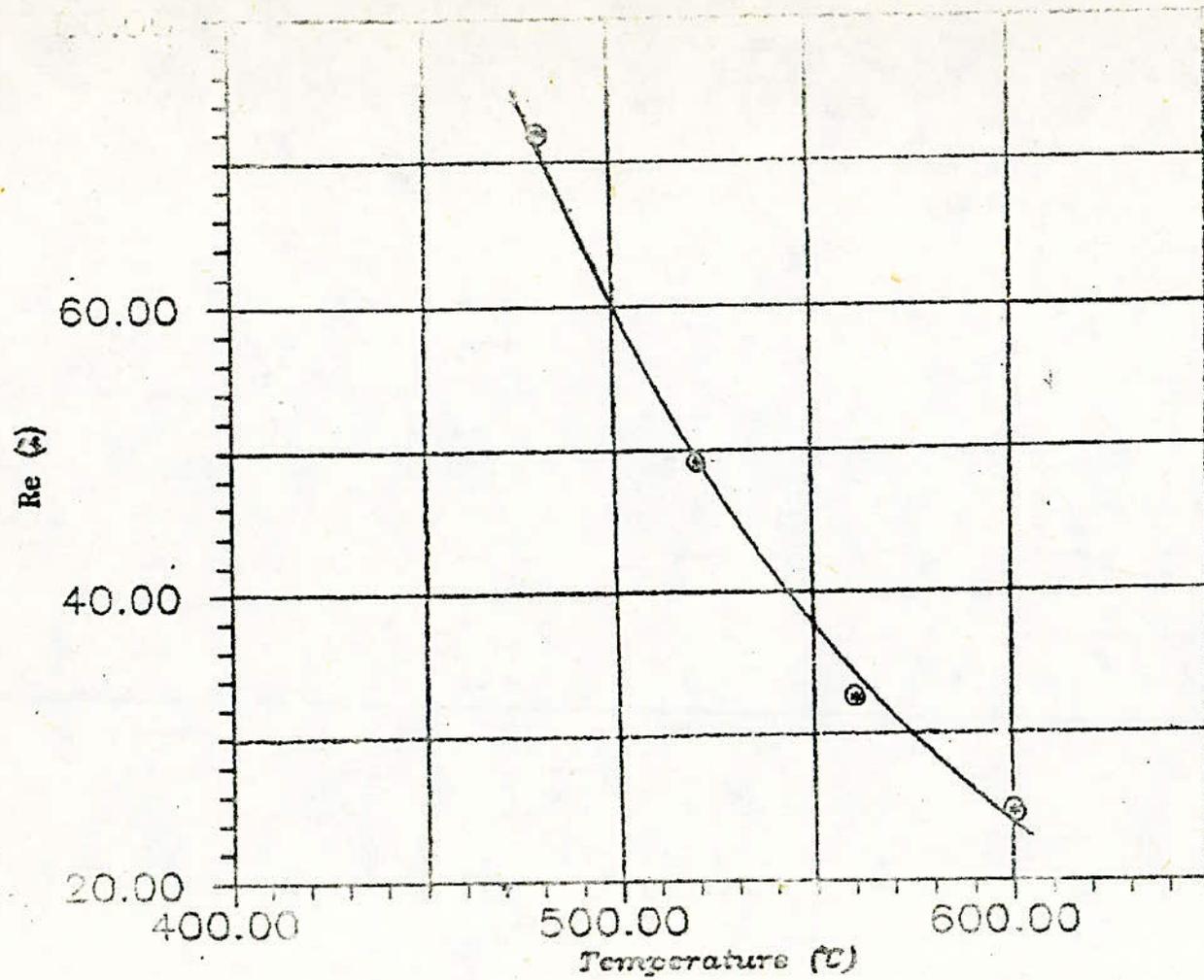


Fig.33 . Evolution du rendement effectif en alcène-1 en fonction de la temperature.

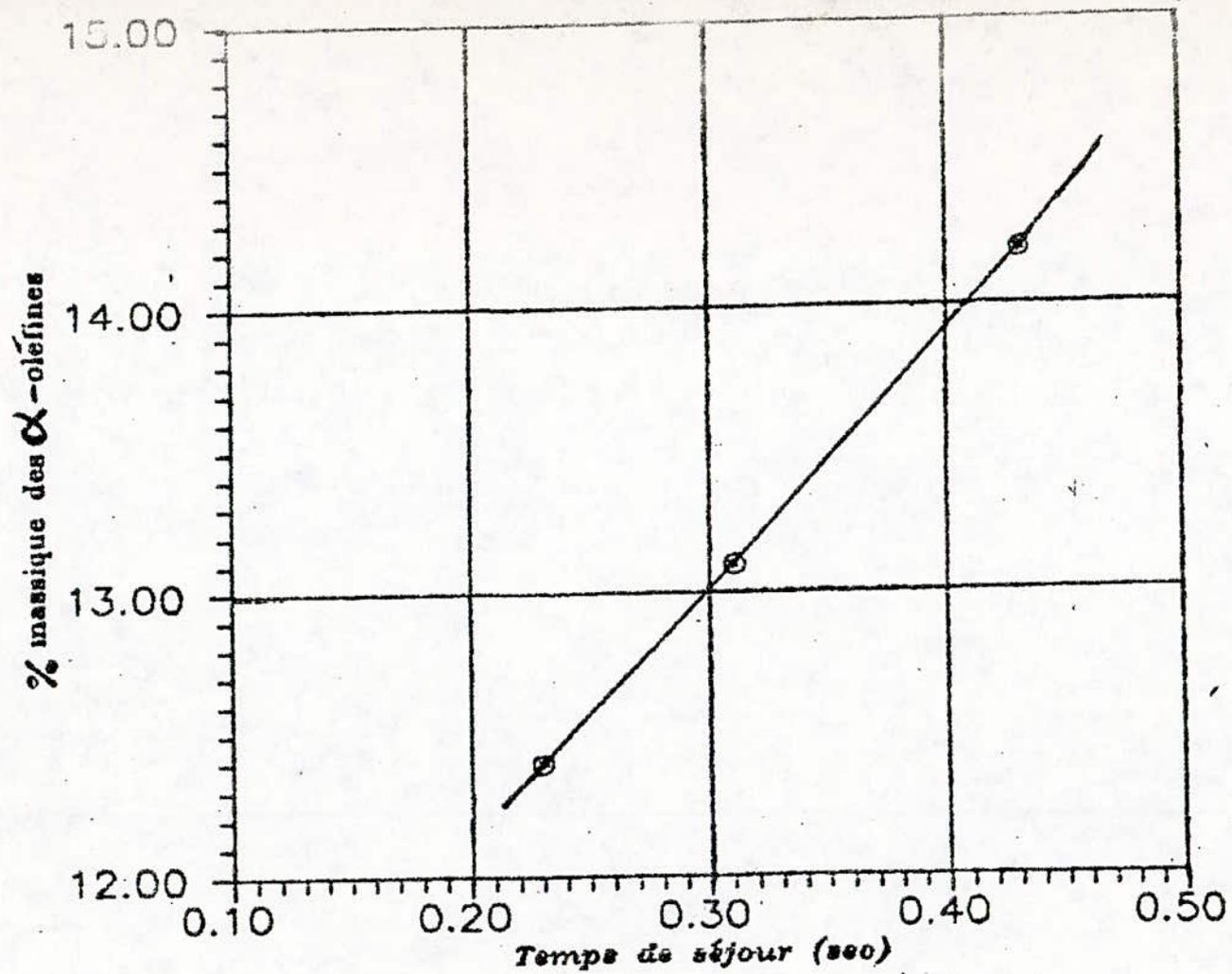


Fig 34. Evolution du taux global des alcènes-1 en fonction du temps de séjour (à 560 °C)

CONCLUSION .

Au terme de ces essais, nous avons pu apprécier l'influence des paramètres température, taux de dilution et temps de séjour sur le rendement en alpha-oléfinés lors du craquage d'une normale paraffine pure, le n-hexadécane, dans un réacteur tubulaire en quartz.

Les résultats obtenus lors du craquage de cette molécule modèle ont guidé notre choix quant aux conditions mises en oeuvre lors des essais de vapocraquage d'une coupe de normales paraffines. Ainsi, le vapocraquage d'une fraction paraffinique en C9-C22 a été mené dans un réacteur tubulaire en pyrex dans un domaine de température allant de 480 à 600°C par pas de 40°C. Le taux de dilution (rapport entre le débit massique de l'eau et celui de la coupe d'hydrocarbures) a été maintenu constant et proche de l'unité.

La géométrie du four, dont le volume utile n'excède pas 8 cc, ne nous a pas cependant permis de faire varier le temps de séjour dans les limites souhaitées (jusqu'à une dizaine de secondes), ce qui explique en partie les rendements relativement faibles, en alpha-oléfinés, enregistrés lors de cette deuxième série d'essais.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Marshall Sittig, Detergent Manufacture Including Zeolite Builders and Other New Materials, Chem. Techn. review, N° 128, N.D.C. (1979)
- (2) R. Cabridenc, La Pollution des eaux Continentales, Gauthier-Villars (1980)
- (3) V.R. Sista, G.C. Sistava, Molecular Sieve adsorption method for determination of n-paraffins in C12 - C32 petroleum distillates, Anal. Chem. Vol (48) N°11 (1976)
- (4) J.G. O'Connor, F. Burrow, M.S. Norris, Determination of n-paraffins in C20 - C32 paraffin waxes by molecular sieve adsorption, Anal. Chem. vol (34) N°1 (1962)
- (5) NY CHEN, S.J. Lucki, Determination of n-paraffins in Gas-oils by molecular sieve adsorption, Anal. Chem., Vol (42) N°4 (1970)
- (6) J.G. O'Connor, M.S. Morris Molecular sieve adsorption, Anal. Chem. Vol (32) N°6 (1960)
- (7) N. Absi, Contribution à la récupération des n-paraffines par les tamis moléculaires, thèse de magister, ENP-Alger (1987)
- (8) D.B. Broughton, C.G. Gerhold, Brevet US. N° 2985589, 23 mai 1961
- (9) H.A. Ricards, Z.W. Wilchinsky et H.W. Anderson, Brevet US. N° 2988502, 13 juin 1961
- (10) J.R. Tuttlar, G.F. Feldbauer, Jr. et R.C. Hoke, Brevet US. N° 2978407, 4 avril 1961
- (11) A. DJEY, Brevet français N° 2184461, 1972

- (12) W.R. Bryan, G.F. de Vertauil, Brevet U.S. N° 3753896, 21 août 1973
- (13) W.R. Epperly, W.J. Asher, Brevet U.S. N° 3309311, mars 1967
- (14) Brevet allemand N° 2141338, déposé par Metall gesellschaft A.G., 6000
août 1971
- (15) W.J. Asher, M.L. Campbell, W.R. Epperly, J.L. Robertson, Desorb
n-paraffins with ammonia, Hyd. proc. vol (48) N°1 (1969)
- (16) L.D. Jones, Removal of wax by centrifuges
Science of Petroleum, vol. III, Oxford Univ.Press,
London, (1938)
- (17) T.A. Cooper, R.L. Coleman, H.C. Morris et J.I. Nixon, Brevet U.S.
N° 3507785, 21 avril 1970
- (18) F. Bengen, Brevet allemand N° B69070 (BASF), 1940
- (19) A.E. Smith, Joint Symposium on molecular Compounds of hydrocarbons and
related substances, Am. Chem. Soc., Cincinnati,
Ohio, meeting du 4 au 7 avril 1955.
- (20) Schlenk W. Jr., Ann. Chem., 565, 204, (1949)
- (21) D. Redlich, C.M. Gable, A.K. Dunlop et R.W. Millar, J. Am. Chem.
Soc., 72, 4153 (1950).
- (22) M.K. Bouamoud, R. Belabbes, S.E. Chitour, "Contribution à la récupération
de n-paraffines ex-fractions pétrolières par
la méthode de l'urée.
J.of Technology vol.1, B1-99, E.N.P. Alger (1986).
- (23) A. Hoppe, Dewaxing with urea, advances in Petroleum Chemistry and
Refining, Interscience, (1964).

- (24) Eddeleanu Gesellschaft, m.b.H., Frankfurt/Main, Brevet allemand
1105090 ; 11044101 ; 1104100 ; 1098657 ; 1094390 ;
1085281 ; 1020143 ; 1015772 ; 1015168.
- (25) Sonneborn Sons, Chem. Eng., 114, Nov. 1956
- (26) N. Yata, S. Fujimoto, Brevet U.S. N° 3506569, 14 avril 1970
- (27) J.L. Callahan et J.J. Szabo, Brevet U.S. N° 3162627, 22 déc. 1964.
- (28) V.A. Matishev, Brevet U.S. N° 4070410, 24 jan. 1978.
- (29) T.H. Rogers, J.S. Brown, R. Dietman et G.D. Kerns, Petroleum Refiner,
36, N° 5, 217 (1957).
- (30) M. SITTIG, Olefins manufactures and derivatives, chem. proc. rev. N°
12. n.d.c. (1968).
- (31) I. Kirchenbaum, brevet U.S. N° 3030402, 17 avril 1962.
- (32) G.C. Feigmer, Brevet U.S. N° 3293274, 20 déc. 1966.
- (33) J.F. Johnson, Brevet U.S. N° 2863896, 9 déc. 1958.
- (34) M. Roha, Brevet U.S. N° 2977381, 28 mars 1961.
- (35) R.L. Poe, B.J. Williams, Brevet U.S. N° 3308143, 7 mars 1967.
- (36) W.B. Carter, J.A. Acciani, Brevet U.S. N° 3249648, 3 mai 1966.
- (37) R.L. Poe, E.F. Kennedy, Brevet U.S. N° 3309416, 14 mars 1967.
- (38) J.A. Acciani, W.B. Carter, Brevet U.S. N° 3362975, 9 jan. 1968.

- (39) P. Kobetz, Brevet U.S. N° 3689564, 5 sept. 1972.
- (40) P.J. Kuchar, Brevet U.S. N° 3437585, 8 avril 1969.
- (41) H.S. Bloch, Brevet U.S. N° 3448166, 3 juin 1969.
- (42) J.M. Pharis, Brevet U.S. N° 3456031, 15 juillet 1969.
- (43) Klaus Weissemel, Hans-Jürgen Arpe, Chimie Organique Industrielle, Masson (1981).
- (44) M.F. Hughes, Brevet U.S. N° 3277205, 4 oct. 1966.
- (45) L.L. Ferstanding, J.P. Harrison, Brevet U.S. N° 3277204, 4 oct. 1966.
- (46) H.D. Wulf, W. Schmidt, Brevet U.S. N° 3341615, 2 sept. 1967.
- (47) D.A. Gudelis, Brevet U.S. N° 3351654, 7 nov. 1967.
- (48) S.B. Minss, J.H. Mc Ateer, J.F. Nelson, Brevet U.S. N° 3238249, 1 mars 1966.
- (49) R.L. Swanson, K.S. Kanfield, W.K. Griesinger, Brevet U.S. N° 3214462, 26 oct. 1965.
- (50) A. Chauvel, G. Lefebure, C. Rainbault, production d'oléfines et d'aromatiques, le vapocraquage et les BTX, technip. (1980)
- (51) J. Vidal, Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique, tome2, technip. (1974).
- (52) S.D. Raseev, Studii si cercetari de chimie, Acad. R.R.R., 5, N°2, 267 (1957).
- (53) Sahanov à Tiliceev, Kreting V gidkoi faze Neftionee izdatelstvo, (1928).

- (54) F.O. Rice, J. Am. Chem. Soc., 53, 1959⁵⁹, (1931).
- (55) F.O. Rice, K.F. Herzfeld, J. Am. Chem. Soc., 56, 284, (1934).
- (56) A. Kossiakoff, F.O. Rice, J. Am. Chem. Soc, 65, 520, (1943).
- (57) D. Kunzru, Y.T. Shah, E.B. Stuart, Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 11, 4, 605, (1972).
- (58) D. Kunzru, Y.T. Shah, E.B. Stuart, Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 12, 3, 339, (1973).
- (59) V. ILLES, I. Pleszkats, K. Welther, Acta Chimica, Budapest, 79, 259, (1973).
- (60) V. ILLES, K. Welther, L. Szepesy, Acta Chimica, Budapest, 80, 1, 1 (1974).
- (61) V. ILLES, I. Pleszkats, Acta Chimica, Budapest, 80, 3, 247, (1974).
- (62) V. ILLES, I. Pleszkats, L. Szepesy, Acta Chimica, Budapest, 80, 3, 267 (1974).
- (63) V. ILLES, K. Welther, L. Szepesy, Acta Chimica, Budapest, 80, 4, 407. (1974).
- (64) V. ILLES, K. Welther, I. Pleszkats, Acta Chimica, Budapest, 90, 4, 357. (1978).
- (65) B.M. Fabuss, R. Kafesjian, J.O. Smith, unpublished data.
- (66) T.L. Cottrell, the strengths of chemical bonds, Butterworths scientific publications, London. (1954).
- (67) E.W.R. Steacie, S. Bywater, The chemistry of Petroleum hydrocarbons,

- vol II, 1, Reinhold Publishing Co. N.Y. (1955).
- (68) D.B. Miller, Ind. Eng. chem. product Research and development 2, 220, (1963).
- (69) P. Beaupied, B. Blouri, Bull. Soc. chim. Fr., 1955-68 et 1968-75 (1972).
- (70) F. Giraud-Horvilleur, B. Blouri, Informations chimie, 164, 113, (1977).
- (71) B. Blouri, F. Hamdan, G. Lanchec, Pétrole et technique, N° 309, 39 (1984).
- (72) B. Blouri, F. Hamdan, D. Hérault, Ind. Eng. chem. Proc. Des. Dev. N° 1, 24 (1985).
- (73) A.F. Benton, J. Am. Chem. soc., 53 (1931).
- (74) C.D. Nenitescu *Tratat elementar de chimie organica*, Ed. IV, Vol 1. Editura Technica, Bucuresti (1956).
- (75) A.V. Frost, A.I. Dint, Dokladi ANSSER 3, 510. (1934).
- (76) BM Fabuss, J.O. Smith, C.N. Satterfield, Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons. *Advances in Petroleum Chemistry and refining*. vol.9 Interscience (1964).
- (77) M.D. Tilicheev, *Foreign Petrol. Technol.*, 7, 209, (1939).
- (78) H.H. VOGEL, G.M. Good, J. Am. Chem. soc., 71, 593 (1949).
- (79) B.M. Fabuss, J.O. Smith, R.I. Lait, A.S. Borsanyi et C.N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Progress Design Development*, 1, 293. (1962).

- (80) M.D. Tilicheev, K.I. Zimina, Khim.i Technol. Topliva, 8, 23. (1956).
- (81) F. Doue, G. Guiochon, J. Chim. Phys. 64, 395-409, (1968).
- (82) F. Doue, G. Guiochon, Can. J. Chem., 47, 3477-3479. (1969).
- (83) G.M. Pachenkov, V. Ya. Baranov, Izvest. Vysstith Vchebn. Zavedenii Neft i gaz, 1, 103 (1958).
- (84) H. Groendyk, E.J. Levy, S.F. Sarner, J. chromatogr. sci., 8, 115-121 (1970).
- (85) Thomas J. Ford, Liquid Thermal Decomposition of hexadecane : reaction mechanisms, Ind. Eng Chem. Fund., 25, 240-243 (1986)
- (86) X. Normand, leçons, sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole, Tome 1, Technip (1976)
-
- (87) A.N. Sachanen, Conversion of petroleum, N.Y Reinhold (1940)
- (88) R.G. Partington, Faraday soc. Disc. 2,114 (1947)
- (89) W.L. Nelson, Oil and gas J., 38 (Oct.1939)
- (90) W.L. Nelson, Petroleum refinery Engineering, Mc. Graw Hill, N.Y.(1956)
- (91) W.A. Pardee, Brevet US N° 2945076, 12 juillet 1960
- (92) Fraser Wall, Reinhard Wilt, 70 th Am. Inst. of Chem. Eng. Meeting, N.Y.13-17 nov. 1977, oil and gas J. (1 mai 1978)
- (93) S.B. Zdonik, E.J. Green, L.C.HALLEE "Manufacturing Ethylene" The petroleum publishing co. Tulsa OK (1970).
- (94) V. ILLES, O.CZALAI, CSEMELEY, Am. Chem. Soc. Symposium (1976).
- (95) L. Szepesy, Welther, Szalajd, Hung.J. of Ind. Chem, 5 (1977).

- (96) H.R. Linden, R.E. PEDK, Ind. Eng. Chem., 47, 2467-2470 (1955).
- (97) W. SHU, L. ROSS, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 21 (1982).
- (98) M. Hirato, S. Yoshiota, M. Tanaka, Hitachi Review, 20.8 (1971).
- (99) P.S. Van Damme, P. Willens, G. Froment, Obj. Rept. Sept., 3 (1984).
- (100) P. Kumar, D. Kunzru, Can. J. Chem. Eng., 63, 556-602. (1985).
- (101) E.W.R. Steacie, I.E. Puddington, Can. J. Res., B16, 176 (1938).
- (102) F.E. Frey, H.J. Hepp. Ind Eng. Chem., 25, 441, (1933).
- (103) R.N. Pease, J. Am. Chem. Soc. , 50, 1779 (1928).
- (104) G. Egloff, C.I. Parish, Chem. Rev. 19, 145 (1936).
- (105) B.S. Greensfielder, H.H. Voge, Ind. Eng. Chem., 37, 514 (1945).
- (106) L.S. Echols, R.N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 61, 1024, (1939).
- (107) H. Tropsch, C.L. Thomas, G. Egloff, Ind. Eng. Chem., 28-324 (1936).
- (108) C.D. Hurd, L.V. Spence, J. Am. Chem. Soc., 51, 3.353 (1929).
- (109) W.G. Appleby, W.H. Avery, W.K. Meerbott, J. Am. Chem. Soc., 69, 2.2279
(1947).
- (110) R.F. Marschner, Ind. Eng. Chem., 30, 554 (1938).
- (111) A.I. Dintses, A.v Frost, J. Gen. Chem., USSR, 4, 610 (1934).
- (112) H. Gault, F.A Hersel, Ann. Chim., 2, 10, 319 (1924).

- (113) K.C. Bachman, E.K. Matthews, D. Zudkevitch, ASD-IDR-62-254, "Evaluation of Hydrocarbon Materials as vaporizing fuels" (1962).
- (114) A.I. Dintses, Ts.I. Klabina, Zh. Obshch.Khim, 7, 1507 (1937).
- (115) M.G. Gonikberg, A.E. Gavrilova, D.A. Kazanskii, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 89, 483 (1953).
- (116) I.H. Hirsh, E.K. Fisher, the Chemistry of Petroleum Hydrocarbons. Vol.II, 27, Keinhold Publ. Co., N.Y. (1955).
- (117) L. Potolovski, A. Atal Yen, Petroleum Eng. 10, N.II, 40 (1939).
- (118) Barabanov N.L. i dr. Kimia i Tehnologhia Topliv i mascl. 4 N° 8, 19 (1959).
- (119) A.S. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 70, 395 (1948).
- (120) A.S. Gordon, Ind. Eng. Chem. 44, 1537 (1952).
- (121) M.F. Guyonard., J. des Usines à gaz., n°6, 210 (1954).
- (122) S.N. Obreadcikov, S. Haiman, Nept. Hoziaistvo, Nr.1,51 (1937).
- (123) L.C. Parker, T.A. Cooper et J.L. Meadows, Brevet U.S. n°3691246, 12 sept. 1979.
- (124) T.H. Gouw, Brevet U.S. n°3767724, 23 oct.1973.
- (125) R.A. Dambro, Brevet U.S. n°3864420, 4 fev.1975.
- (126) Brevets U.S. n°3168555; 3150169; 3080186; 2318031 et brevet britannique n° 5575.
- (127) K. Kitano, J. Nakayama et S. Toyoda, Brevet U.S. n°3864375,

4 fev.1975.

- (128) Y. Ashina, Y. Yamaguchi et A. Fujiwara, Brevet U.S. n°3918917,
11 nov.1975
- (129) S. Toyoda, T. Ogoshi, M. Maruyama et Y. Miyawaki, Brevet U.S.
n° 3925441, 5 dec.1975.
- (130) J. Rubinfeld, Brevet U.S. n°4061603, 6 dec.1977.
- (131) K. Tsuto, K. Majima et S. Imamura, Brevet U.S. n° 4086256,
25 avr.1978.
- (132) D. DEPEYRE, C. Flicoteaux, C. CHARDAIRE, Pure n-hexadecane thermal
Steam cracking, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24,1251-1258,
(1985).
- (133) D.A.Hougen, K.M. Watson, "Chemical Process Principles", Wiley, N.Y.
Vol III, 884-886 (1947).
- (134) M.Hirato, S. Yoshioka, M. Tanaka ; Hitaschi Rev. 20, (8), 326-334,
(1971)
- (135) B. Blouri, R. Nabavi et P. Rumpf; préparation d'alpha-oléfines à
chaînes longues à partir de paraffines. Communication au congrès
International de Chimie Industrielle. Bruxelles, sept.1967.

ANNEXES

SYMBOLES

A = AIRE DU PIC DE NAPHTALENE
 9 = AIRE DU PIC DE BENZENE
 C1 = CONSTANCE QUI SERT A CALCULER CV = 100 / SSC
 C2 = CONSTANCE QUI SERT A CALCULER CM = SMR / 100
 C3 = CONSTANCE QUI SERT A CALCULER Y = FGAZ / FHC
 C5, C6, ..., C16 = AIRES DES PICS DES HYDROCARBURES ALLANT DE 5 CARBONES
 JUSQU'A 16 CARBONES
 C = POURCENTAGE EN POIDS DE CARBONE DE CHAQUE GAZ = 12 * NOMBRE DE C /
 POIDS MOLECULAIRE (DE CHAQUE GAZ)
 CC = CONSTANCE POUR CALCULER LES RENDEMENTS EN PRODUITS LIQUIDES =
 = FLIQ / FHC * 100
 CM = COMPOSITION MASSIQUE = 1/C2*MR(%)
 CM9 = COMPOSITION MASSIQUE DU MELANGE EN C5 JUSQU'A C9 = S9 / SUM
 CM16 = COMPOSITION MASSIQUE DU MELANGE EN C10 JUSQU'A C16 = S16 / SUM
 CMPD = COMPOSITION MASSIQUE DU MELANGE EN PRODUIT DE DEPART = PDEP/SUM
 CMX = COMPOSITION MASSIQUE DU MELANGE EN AROMATIQUES = SX / SUM
 CP = POURCENTAGE EN POIDS DE CARBONE DE CHAQUE GAZ DANS LE MELANGE DE SORTIE
 = CN * C
 CV = COMPOSITION VOLUMIQUE DU MELANGE GAZEUX = % EN VOLUME DE CHAQUE GAZ =
 = C1 * SC
 FC = FACTEURS DE CORRECTION DES AIRES DES PICS DES GAZ
 FGAZ = DEBIT MASSIQUE DES HYDROCARBURES GAZEUX A L'ENTREE = 0 (G/H)
 FGAZ = DEBIT MASSIQUE DES HYDROCARBURES GAZEUX A LA SORTIE = SMR*QGAZ/100
 FH2O = DEBIT MASSIQUE D'EAU A L'ENTREE DU FOUR (G/H)
 FH2OS = DEBIT MASSIQUE D'EAU A LA SORTIE DU FOUR (G/H)
 FHC = DEBIT MASSIQUE D'HYDROCARBURES A L'ENTREE (G/H)
 FLIQ = DEBIT MASSIQUE D'HYDROCARBURES LIQUIDES A LA SORTIE DU FOUR (G/H)
 MR = MASSE RELATIVE = CV * MV
 MV = MASSE VOLUMIQUE DE CHAQUE GAZ = POIDS MOLECULAIRES/ 24 L (G/(G-MOLE*L))
 N = NOMBRE DE COMPOSANTS GAZEUX QUE L'ON ANALYSE PAR CHROMATO
 PC = POURCENTAGE EN CARBONE DU MELANGE GAZEUX A LA SORTIE DU FOUR = SCP/C2
 PDEP = AIRE DU PIC DU PRODUIT DE DEPART
 UGAZ = DEBIT VOLUMIQUE DES GAZ A LA SORTIE DU FOUR (L/H)
 RAP = RAPPORT H2 / CH4 = AIRE PIC H2 / AIRE PIC CH4
 S9 = SOMME DES AIRES DES PICS C5 A C9
 S16 = SOMME DES AIRES DES PICS DE C10 A C16
 S = AIRE DU PIC DE STYRENE
 SB = SENSIBILITE DU CHROMATO POUR CHAQUE GAZ
 SC = AIRES CORRIGES DES PICS DES GAZ
 SCP = SOMME DES POURCENTAGES EN POIDS DE CARBONE DE CHAQUE GAZ
 SI = AIRES DES PICS DES GAZ (NON CORRIGEE)
 SHR = SOMME DES MASSE RELATIVES
 SSC = SOMME DES AIRES CORRIGES DES PICS
 SUM = SOMME DES AIRES DES PICS DE TOUS LES PRODUITS LIQUIDES = S9+S16+SX*PDEP
 SX = SOMME DES AIRES DES PICS DE BENZENE, TOLUENE, STYRENE, NAPHTALENE ET
 XYLENE
 Y = AIRE DU PIC DE TOLUENE
 TAV = TAUX DE VAPEUR = FH2O/FHC
 THE = TOTAL D'HYDROCARBURES A L'ENTREE (G/H)
 THS = TOTAL D'HYDROCARBURES A LA SORTIE (G/H)
 TOE = TOTAL D'HYDROCARBURES + EAU A L'ENTREE (G/H)
 TOS = TOTAL D'HYDROCARBURES + EAU A LA SORTIE (G/H)
 TR = TEMPERATURE DU REGULATEUR (C)
 TS = TEMPS DE SEJOUR CALCULE PAR LA METHODE D'HIRATO SEC.
 TYPE = VARIABLE QUI SERT A DISTINGUER LES CHARGES DONT ON CONNAIT LA
 COMPOSITION (TYPE = 0) , ET LES CHARGES DONT ON LA CONNAIT PAS
 (TYPE = 1)
 X = AIRE DU PIC DE XYLENE
 Y9 = RENDEMENT EN HYDROCARBURES ALLANT DE C5 A C9 = CM9*CC
 Y16 = RENDEMENT EN HYDROCARBURES ALLANT DE C10 A C16 = CM16*CC
 Y = RENDEMENT = CM * C3
 YPDEP = PRODUIT DE DEPART NON CRAQUEE = CMPD*CC
 YX = RENDEMENT EN AROMATIQUES = CMX*CC

EXPLICATION DES NOMS DES VARIABLES DU SOUS PROGRAMME

DL = LONGUEUR DE REACTEUR ELEMENTAIRE POUR LA SOMMATION CM
 E = ENERGIE D ACTIVATION DES REACTIONS DE CRAQUAGE CAL/S-MOLE
 HCGM = DEBIT MASSIQUE DES GAZ DE CRAQUAGE G/H
 HCGMF = DEBIT MOLAIRE DES GAZ DE CRAQUAGE MOLES/H
 HCLM = DEBIT MASSIQUE DES EFFLUENTS ORGANIQUES LIQUIDES G/H
 HCLMF = DEBIT MOLAIRE DES EFFLUENTS ORGANIQUES LIQUIDES MOLES/H
 H2OM = DEBIT MASSIQUE DE SORTIE DE L EAU G/H
 H2OMF = DEBIT MOLAIRE DE SORTIE DE L EAU MOLES/H
 LE = LONGUEUR EQUIVALENTE DU REACTEUR CM
 MMH2O = MASSE MOLAIRE DE L EAU
 N = NOMBRE DE LONGUEURS ELEMENTAIRES
 PMHCG/ M HCG = MASSE VOLUMIQUE PUIS MASSE MOLAIRE DES GAZ DE CRAQUAGE G/CM3
 PUIS G/ LE
 PMHCL/ MMHCL = MASSE MOLAIRE DES EFFLUENTS ORGANIQUES LIQUIDES G/MOLE
 R = CONSTANCE DES GAZ PARFAITS CAL/MOLE
 REX = RAYON INTERIEUR DU TUBE METALLIQUE CM
 RIN = RAYON EXTERIEUR DE LA GAINE DE SILICE CM
 RR = CONSTANCE DES GAZ PARFAITS LITRE-CM/DEG.
 T = TEMPERATURES LE LONG DU REACTEUR DEG.C.
 TCONT = TEMPS DE SEJOUR SECONDES
 TREG = TEMPERATURE DU REGULATEUR DEG.C.
 VEF = VOLUME EFFICACE DU REACTEUR CM3 PUIS LITRES

CALCULS DES BILANS DE CRAQUAGE D'HYDROCARBURES A PARTIR DES RESULTATS
DES CHROMATOGRAMMES DES EFFLUENTS GAZEUX ET LIQUIDES

LECTURE DES DONNEES

```

INTEGER TYPE
REAL LE
REAL HR(15),MV(15)
DIMENSION SI(15),SC(15),FC(15),SB(15),C(15)
DIMENSION CM(15),Y(15),CP(15),CV(15)
CHARACTER*8 NOM(15)
CHARACTER EXP*4
CHARACTER SOLV*16
CHARACTER CHAR*16
READ(2,2)N
WRITE(1,2) N
READ(2,6)(MV(I),C(I),I=1,N)
DO 202 I=1,N
READ(2,181) NOM(I)
WRITE(1,181) NOM(I)
READ(2,3)(FC(I),SB(I),I=1,N)
WRITE(1,3)(FC(I),SB(I),I=1,N)
READ(2,305) EXP
WRITE(1,305) EXP
READ(2,303) SOLV
WRITE(1,303) SOLV
READ(2,303) CHAR
WRITE(1,303) CHAR
READ(2,2)TYPE
WRITE(1,2) TYPE
READ(2,8) TR,FH2O,FHC,FLIQ,RGAZ,FH2OS
WRITE(1,8) TR,FH2O,FHC,FLIQ,RGAZ,FH2OS
DO 203 I=1,N
READ(2,101) SI(I)
203 WRITE(1,101) SI(I)
READ(2,1012)RAP
1012 FORMAT(F5.2)
IF(TYPE)189,189,189
189 READ(2,9)C5,C6,C7,C8,C9
WRITE(1,9)C5,C6,C7,C8,C9
READ(2,37)C10,C11,C12,C13,C14,C15,C16
WRITE(1,37)C10,C11,C12,C13,C14,C15,C16
READ(2,9)B,T,S,A,X
WRITE(1,9)B,T,S,A,X
READ(2,101)PDEP
WRITE(1,101)PDEP
READ(2,400)PM5,PM6,PM7,PM8,PM9
WRITE(1,400)PM5,PM6,PM7,PM8,PM9
READ(2,401)PM10,PM11,PM12,PM13,PM14,PM15,PM16
WRITE(1,401)PM10,PM11,PM12,PM13,PM14,PM15,PM16
READ(2,402)PMB,PMI,PMJ,PMA,PMX,PPD
WRITE(1,402)PMB,PMI,PMJ,PMA,PMX,PPD
188 TAV=FH2O/FHC
    
```

ECRITURE DES DONNEES EXPERIMENTALES

```

WRITE(1,10) EXP
WRITE(1,600) CHAR
WRITE(1,700) SOLV
WRITE(1,11)TR,FH2O,FHC,TAV
WRITE(1,12)FLIQ,RGAZ,FH2OS
    
```

ECRITURE DES TITRES DU TABLEAU DES GAZ

```

WRITE(1,13)
WRITE(1,14)
WRITE(1,15)
WRITE(1,16)
WRITE(1,14)
WRITE(1,17)
WRITE(1,14)
    
```

CALCUL DE L'AIRES CORRIGEE DU METHANE

```

I=1
SC(I)=SI(I)*FC(I)*SB(I)
SSC=SC(I)
    
```

CALCUL DE L'AIRES CORRIGEE DE L'HYDROGENE

```

I=2
SC(I)=SC(I-1)*RAP
SSC=SSC+SC(I)
    
```

CALCUL DES AIRES CORRIGEEES DES AUTRES GAZ

```

DO 100 I=3,N
SC(I)=SI(I)*FC(I)*SB(I)
SSC=SSC+SC(I)
100 CONTINUE
    
```

COMPOSITIONS VOLUMIQUES ET MASSES RELATIVES

ECRIURE DES PARAMETRES DU CRAQUAGE

WRITE(1,21)FGAZ,PC,TS,LE,C3
WRITE(1,22)

CALCUL DU BILAN MATIERE

FGAE=0.
THE=FHC*FGAE
THS=FLIO+FGAE
TOE=THE+FH2O
TOS=THS+FH2OS

ECRIURE DU BILAN MATIERE

WRITE(1,23)FHC,FLIO
WRITE(1,24)FGAE,FGAZ
WRITE(1,25)FH2O,FH2OS
WRITE(1,26)THE,THS
WRITE(1,27)TOE,TOS

FORMATS DU PROGRAMME PRINCIPAL

2 FORMAT(11)
3 FORMAT(2F10.2)
6 FORMAT(2F10.2)
8 FORMAT(6(1X,F10.2))
9 FORMAT(5(1X,F10.2))
10 FORMAT(1H,33X,19(' '),36X,'*',17X,'*',//,36X,'* EXPERIENCE',2X,4
1,*,//,36X,19(' '),10(//))
11 FORMAT(19X,'TEMPERATURE REGULATEUR = TR =',F7.1,'C',//,19X,'DEBIT D
1 EAU = FH2O =',F7.2,' G/H',//,19X,'DEBIT D HC = FHC =',F7.2,' G/H
2',//,19X,'TAUX DE VAPEUR = TAV =',F7.2,4(//))
12 FORMAT(19X,'SORTIE',3X,'DEBIT MASSIQUE DES LIQUIDES=FLIO=',F7.2,' G
1/H',//,19X,'DEBIT VOLUMETRIQUE MOYEN DES GAZ = QGAZ =',F7.2,' L/H',//
2,19X,'DEBIT D EAU = FH2OS =',F7.2,' G/H',//,11(//))
13 FORMAT(//,10X,'RESULTATS',//,11(//,1X,12)(' '))
14 FORMAT(1X,'*',12(9X,' '))
15 FORMAT(1X,'*',3X,'GAZ',3X,'*',3X,'AIRE',2X,'*',1X,'FACTEUR',1X,'*',
1,1X,'SENSIBIL',1X,'*',3X,'AIRE',2X,'*',2X,'COMP',2X,'*',2X,'MASSE',
2,2X,'*',2X,'MASSE',2X,'*',2X,'COMP',2X,'*',2X,'RENDE',1X,'*',2X,
3,'CARBO',1X,'*',1X,'POURCENT',1X,'*')
16 FORMAT(1X,'*',9X,'*',9X,'*',1X,'DE CORR',1X,'*',2X,'-LITE',2X,'*',
11X,'CORRIG',1X,'*',1X,'VOLUMIQ',1X,'*',1X,'VOLUMIQ',1X,'*',1X,'RE
2LATIV',1X,'*',1X,'MASSIQUE',1X,'*',3X,'MENT',2X,'*',1X,'NE GAZI',1
3X,'*',3X,'EN C',2X,'*')
17 FORMAT(1X,12(1(' '))
19 FORMAT(1X,'*',39X,'*',F9.2,'*',19X,'*',F9.2,'*',29X,'*',F9.2,'*')
20 FORMAT(41X,11(' '),19X,11(' '),29X,11(' '),//)
21 FORMAT(1X,'DEBIT MASSIQUE DE GAZ A LA SORTIE DU FOUR=FGAZ=',F8.2,2
1X,' G/H',//,1X,'POURCENTAGE EN CARBONE= PC =',F8.2,1X,' TEMPS DE S
2,4JOUR = TS =',F9.3,' SECONDES',//,1X,'LONGUEUR EQUIVALENT DU FOU
3R = LE =',F8.2,' CM',//,1X,'RAPPORT ENTRE LE DEBIT MASSIQUE DES G
4AZ A LA SORTIE ET LE DEBIT D HYDROCARBURES A L ENTREE =',F5.2,5(//)
5,22X,' BILAN MATIERE',//,11(//))
22 FORMAT(22X,31(' '),//,22X,'*',3(9X,'*'),//,22X,'*',9X,'*',1X,'ENTREE
1',2X,'*',1X,'SORTIE',2X,'*',//,22X,'*',3(9X,'*'),//,22X,'*',9X,'*',3
2X,'G/H',3X,'*',3X,'G/H',3X,'*',//,22X,'*',3(9X,'*'),//,22X,31(' '),//
3,22X,'*',3(9X,'*')
23 FORMAT(22X,'*',1X,'HC LIQ',2X,'*',F7.2,2X,'*',F7.2,2X,'*',//,22X,'*
1',3(9X,'*')
24 FORMAT(22X,'*',1X,'HC GAZ',2X,'*',F7.2,2X,'*',F7.2,2X,'*',//,22X,'*
1',3(9X,'*')
25 FORMAT(22X,'*',3X,'EAU',3X,'*',F7.2,2X,'*',F7.2,2X,'*',//,22X,'*',3
1(9X,'*'),//,22X,31(' '),//,22X,'*',3(9X,'*')
26 FORMAT(22X,'*',1X,'TOTAL HC',1X,'*',F7.2,2X,'*',F7.2,2X,'*',//,22X,'*',3
1(9X,'*'),//,22X,31(' '),//,22X,'*',3(9X,'*')
27 FORMAT(22X,'*',2X,'TOTAL',2X,'*',F7.2,2X,'*',F7.2,2X,'*',//,22X,'*
1,3(9X,'*'),//,22X,31(' '),10(//))
28 FORMAT(30X,53(' '))
29 FORMAT(30X,'*',4(12X,'*'))
30 FORMAT(30X,'*',2X,'LIQUIDES',2X,'*',1X,'RELATION',2X,'*',2X,'COMPO
3SIT',2X,'*',2X,'PENDEMENT',1X,'*')
31 FORMAT(30X,'*',12X,'*',3X,'MASSIQUE',1X,'*',3X,'MASSIQUE',1X,'*',1
12X,'*')
32 FORMAT(30X,'*',4X,'C5-C9',3X,'*',F10.1,2X,'*',F8.2,4X,'*',F8.2,4X,
3(' '))
33 FORMAT(30X,'*',3X,'C10-C16',2X,'*',F10.1,2X,'*',F8.2,4X,'*',F8.2,4
1X,'*')
34 FORMAT(30X,'*',2X,'AROMATIQ',2X,'*',F10.1,2X,'*',F8.2,4X,'*',F8.2,
54X,'*')
35 FORMAT(30X,'*',2X,'PROD. DEP',2X,'*',F10.1,2X,'*',F8.2,4X,'*',F8.2,
14X,'*')
36 FORMAT(44X,'SUM=',F10.2,5(//))
37 FORMAT(7(1X,F10.2))
38 FORMAT(F10.2)
39 FORMAT(1X,'*',A3,'*',31(F9.2,'*'),//,1X,'*',12(9X,'*'))
40 FORMAT(A)
41 FORMAT(A)
42 FORMAT(5(1X,F5.1))
43 FORMAT(7(1X,F5.1))
44 FORMAT(6(1X,F5.1))
45 FORMAT(10X,'DONNEES EXPERIMENTALES',4(//),10X,'ENTREE',3X,'CHARGE A
46CHARGER =',A)
47 FORMAT(19X,'SOLVANT =',A)
48 STOP

```

C1=100./SSC
SMR=0.
DO 200 I=1,N
CV(I)=SC(I)*C1
MR(I)=CV(I)+MV(I)
SMR=SMR+MR(I)
200 CONTINUE

```

DEBIT MASSIQUE DES GAZ

FGAZ=SMR*QGAZ/100.

COMPOSITION MASSIQUE DES GAZ

```

C2=SMR/100.
C3=FGAZ/FHC
SCP=0.
DO 300 I=1,N
CM(I)=MR(I)/C2

```

CALCUL DES RENDEMENTS

Y(I)=CM(I)*C3

POURCENTAGE EN CARBONE

```

CP(I)=CM(I)*C(I)
SCP=SCP+CP(I)
300 CONTINUE
PC=SCP/C2

```

ECRITURE DU TABLEAU DES GAZ

```

DO 500 I=1,N
500 WRITE(1,180) NOM(I),SI(I),FC(I),SB(I),SC(I),CV(I),MV(I),SMR,
1),Y(I),C(I),CP(I)
WRITE(1,17)
WRITE(1,19)SSC,SMR,SCP
WRITE(1,20)

```

CALCUL DE LA SOMME DES AIRES DES LIQUIDES

```

IF (TYPE)184,184,185
184 S9=C5+C6+C7+C8+C9
S16=C10+C11+C12+C13+C14+C15+C16
SX=B+T+S+A+X
SUM=S9+S16+SX+PDEP

```

COMPOSITION MASSIQUE DES LIQUIDES

```

CM9=S9/SUM
CM16=S16/SUM
CMX=SX/SUM
CMPD=PDEP/SUM

```

CALCUL DES RENDEMENTS EN LIQUIDES

```

CC=FLIQ/FHC*100.
Y9=CM9*CC
Y16=CM16*CC
YX=CMX*CC
YPDEP=CMPD*CC

```

ECRITURE DU TABLEAU DES LIQUIDES

```

WRITE(1,28)
WRITE(1,29)
WRITE(1,30)
WRITE(1,31)
WRITE(1,29)
WRITE(1,28)
WRITE(1,29)
WRITE(1,32)S9,CM9,Y9
WRITE(1,33)S16,CM16,Y16
WRITE(1,34)SX,CMX,YX
WRITE(1,35)PDEP,CMPD,YPDEP
WRITE(1,29)
WRITE(1,28)
WRITE(1,36)SUM

```

POIDS MOLAIRES DES LIQUIDES

```

PML=(C5*PM5)+(C6*PM6)+(C7*PM7)+(C8*PM8)+(C9*PM9)
PML=PML+(C10*PM10)+(C11*PM11)+(C12*PM12)+(C13*PM13)
PML=PML+(C14*PM14)+(C15*PM15)+(C16*PM16)
PML=PML+(B*PMB)+(T*PMT)+(S*PMS)+(A*PMA)+(X*PMX)
PML=PML+(PDEP*PMPD)
PML=PML/SUM
GO TO 186

```

185 PLN=0.

APPEL DU SOUS-PROGRAMME

186 CALL VESEJ(TR,FLIQ,FH2O,FGAZ,SMR,YS,PML,LE,TYPE)

ECRITURE DES PARAMETRES DU CRAQUAGE

```

STOP
END
SUBROUTINE VESEJ(TREG,HCLM,H2OM,HCGM,MMHG,TEONT,PMHCL,LE,TYPE)

SOUS PROGRAMME POUR LE CALCUL DU TEMPS DE SEJOUR
ADAPTATION DES SPECIFICATIONS

REAL MMH2O,MMHCG,MMHCL,LE
DIMENSION X(15),EXPX(15),T(15)
CHARACTER TITRE*80
MMHCG=PMHCG
MMHCL=PMHCL

LECTURE DES VARIABLES

READ(2,90) TITRE
WRITE(1,90) TITRE
WRITE(1,110)
READ(2,100)N,DL,RIN,REX,E
DO 140 I=1,N
READ(2,105) T(I)
140 WRITE(1,105) T(I)
WRITE(1,120) HCGM,MMHCG,MMHCL
PI=3.1416
R=1.987
RP=6.23
MMH2O=18.

CALCUL DES TERMES EXPONENTIELS

TREG=TREG+273.
Y=E/(R+TREG)
EXP0=EXP(Y)
DO 130 I=1,N
T(I)=T(I)+273.
EF=-E
X(I)=ES/(R+T(I))
EXPX(I)=EXP(X(I))
130 CONTINUE
SEXP=0.
NN=N-1
DO 150 K=2,NN
SEXP=SEXP+EXPX(K)
150 CONTINUE
SEXP=SEXP*DL
SX1=EXPX(1)*DL/2.
SXN=EXPX(N)*DL/2.

LONGUEUR EQUIVALENTE ET VOLUME EFFICACE

LE=(SX1+SEXP+SXN)+EXP0
VEF=(PI*LE+REX**2)-(PI*LE*RIN**2)
VEF=VEF/100.

CALCUL DES FLUX MOLAIRES DE SORTIE

H2OMF=H2OM/MMH2O
MMHCG=MMHCG*0.24
HCGMF=HCGM/MMHCG
IF(TYPE)184,184,185
184 HCLMF=HCLM/MMHCL
DEMOL=H2OMF+HCGMF+HCLMF
GO TO 187
185 DEMOL=H2OMF+HCGMF

TEMPS DE SEJOUR

187 TCONT=76.*VEF*3600./(DEMOL*RR+TREG)
WRITE(1,106) H2OMF,HCGMF,HCLMF,DEMOL,VEF
90 FORMAT(A80)
100 FORMAT(I10,F10.2,F10.2,F10.2,F10.2)
105 FORMAT(F5.0)
106 FORMAT(1X,'H2OMF=',F8.2,' MOLES/H',//,1X,'HCGMF=',F8.4,' MOLES/H',//
1,1X,'HCLMF=',F8.2,' MOLES/H',//,1X,'DEMOL=',F8.2,' MOLES/H',//,1X,'V
DEF=',F8.4,' LITRE',//)
110 FORMAT(1X,'TEMPERATURES UTILISEES POUR LE CALCUL DU TEMPS DE SEJOU
1R',//)
120 FORMAT(//,1X,'HCGM=',F8.3,' G/H',//,1X,'MMHCG=',F8.3,1X,'MMHCL=',F8
1.2,//)
RETURN
END

```

ANNEXE 2 Fichier de données (essai N° 9)

13									
CH4									
N2									
C2H6									
C2H4									
C3H8									
C3H6									
C4H10									
ISOBUT									
1 C4H8									
2T C4H8									
C4H6									
C5H10									
C2H2									
19.00	4.00								
0.00	0.00								
10.00	4.00								
10.00	16.00								
5.60	16.00								
7.70	4.00								
7.00	1.00								
7.00	1.00								
6.50	1.00								
6.50	1.00								
8.70	1.00								
7.00	1.00								
0.00	0.00								
LX9									
NEANT									
HEXADECANE									
?									
600.00	17.40	13.40	10.60	1.99	16.45				
342.50									
0.00									
305.00									
299.50									
22.50									
643.50									
0.00									
0.00									
851.50									
31.50									
267.00									
310.50									
0.00									
273.50	325.00	283.00	259.00	263.50					
264.50	234.00	207.50	180.00	170.00					
39.00	20.00	0.00	0.00	0.00	58.00	0.00			
10640.00									
70.0	84.0	98.0	112.0	126.0					
140.0	154.0	168.0	182.0	196.0	210.0	224.0			
78.0	92.0	104.0	128.0	136.0	226.0				

 * EXPERIENCE EX9 *

DONNEES EXPERIMENTALES

ENTREE CHARGE ACRATUER = HEXADECANE
 SOLVANT = NEANT
 TEMPERATURE REGULATEUR = TR = 600.00
 DEBIT D EAU = FH2O = 17.40 G/H
 DEBIT D HC = FPC = 13.40 G/H
 TAUX DE VAPEUR = TAV = 1.99

SORTIE DEBIT MASSIQUE DES LIQUIDES = FLI9 = 10.60 G/H
 DEBIT VOLUMETRIQUE MOYEN DES GAZ = QGAZ = 1.99L/H
 DEBIT D EAU = FH2O5 = 16.45G/H

ANNEXE 3 Exemple d'exécution du programme

(Essai N°9)

GAZ	AIRE	FACTEUR DE CORR	SENSIBILITE	AIRE CORRIG.	COMP. VOLUMIA	MASSE VOLUMIA	MASSE RELATIV	COMP. MASSIQUE	RENDEMENT	CARBO-NE GAZI	POURCENT EN C
CH4	342.50	19.00	4.00	26030.00	21.13	0.60	13.95	11.29	2.07	0.75	8.47
H2	0.00	0.00	0.00	4965.70	4.02	0.08	0.32	0.26	0.05	0.00	0.00
C2H6	305.00	10.00	4.00	12200.00	9.91	1.25	12.38	10.02	1.24	0.30	8.02
C2H4	299.50	10.00	16.00	47920.00	38.91	1.17	45.52	36.83	6.76	0.80	31.03
C3H8	22.50	5.60	10.00	2010.00	1.66	1.83	3.00	2.42	0.44	0.81	1.96
C3H6	643.50	7.70	4.00	19819.80	16.09	1.75	23.16	22.79	4.18	0.86	19.60
C4H10	0.00	7.00	1.00	0.00	0.00	2.42	0.00	0.00	0.00	0.81	0.00
ISOBJUT	0.00	7.00	1.00	0.00	0.00	2.33	0.00	0.00	0.00	0.86	0.00
1 C4H8	851.50	6.50	1.00	5574.75	4.49	2.33	10.47	8.47	1.55	0.86	7.29
21 C4H8	51.50	6.50	1.00	204.75	0.17	2.33	0.39	0.31	0.05	0.86	0.27
				123167.25			123.58				23.92

C4H6	267.00	8.70	1.00	2322.90	1.89	2.25	4.24	3.43	0.63	0.89	3.06
C5H10	310.50	7.00	1.00	2173.50	1.76	2.92	5.15	4.17	0.77	0.30	3.59
C2H2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.03	0.00	0.00	0.00	0.92	0.00
				123167.25			123.58				23.92

LIQUIDES	RELATION MASSIQUE	COMPOSIT MASSIQUE	RENDEMENT
CE-C6	1405.0	0.11	3.41
CE-C7	1114.0	0.09	5.97
AROMATIS	59.0	0.00	2.75
PROD.OLE	10940.0	0.80	63.63
SUM		12213.00	

TEMPS DE SÉJOUR
TEMPÉRATURES UTILISÉES POUR LE CALCUL DU TEMPS DE SÉJOUR

570.
600.
620.
625.
610.
600.
575.
600.
600.
620.
635.
633.
630.

HCGM = 2.4596/H

MNHCG = 123.581 MNHCL = 206.70

H2OMF = 0.97MOLES/H

HCGMF = 0.0829MOLES/H

HCLMF = 0.05MOLES/H

DEMOL = 1.10MOLES/H

VcF = 0.0926LITRE

DEBIT MASSIQUE DE GAZ A LA SORTIE DU FOUR = FGAZ = 2.46 G/M

POURCENTAGE EN CARBONE = PC = 67.90

TEMPS DE SEJOUR = TS = 0.4258+01 SECONDES

LONGUEUR EQUIVALENT DU FOUR = LE = 45.52 CM

RAPPORT ENTRE LE DEBIT MASSIQUE DES GAZ A LA SORTIE ET LE DEBIT D HYDROCARBURES A L ENTREE = 0.13

DILAN MATIERE

	ENTREE	SORTIE
	G/H	G/H
HC LIQ	13.40	10.60
HC GAZ	0.00	2.46
EAU	17.40	16.45
TOTAL HC	13.40	13.06
TOTAL	30.80	29.51