

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA FABRICATION DE DÉTERGENTS À PARTIR DU PÉTROLE ET DE SES DÉRIVÉS.

(Première partie : Préparation des alpha-oléfines)

T. AHMED ZAID, S.E. CHITOUR,
Laboratoire de valorisation des énergies fossiles,
Ecole nationale polytechnique, Alger, (Algérie)

RÉSUMÉ : Le vapocraquage d'une normale paraffine pure (n-hexadécane) a été réalisé dans un réacteur tubulaire en quartz. Son but était de déterminer les meilleures conditions permettant de favoriser la production d'alpha-oléfines linéaires intermédiaires pour la fabrication d'agents tensio-actifs biodégradables. L'influence des paramètres température, taux de dilution par la valeur d'eau, taux de conversion et temps de séjour sur le rendement en alpha-oléfines a été examinée.

I. Introduction.

Parmi les hydrocarbures issus du pétrole brut, les paraffines linéaires représentent une source de produit intermédiaire pour la synthèse d'agents tensio-actifs biodégradables. Il existe pour la séparation de ces normales paraffines – en mélange avec des paraffines ramifiées – deux types de procédés qui ont fait leurs preuves sur le plan industriel : les procédés d'adsorption sur tamis moléculaires et les procédés de cristallisation adductive à l'urée. Pour la conservation ultérieure de ces n-paraffines en oléfines, trois procédés peuvent être utilisés:

- a) Craquage thermique ;
- b) Déshydrogénation catalytique ;
- c) Déshydrogénation chimique par chloration et déshydrochloration.

Seul le craquage thermique conduit à des alpha-oléfines.

L'étude du craquage thermique des normales paraffines a fait l'objet de nombreuses recherches. Parmi celles-ci nous pouvons noter les travaux de Rice et Kossiakoff [1,2,3] sur le craquage des hydrocarbures légers, travaux qui ont permis 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%. Pour le craquage des molécules à poids moléculaires plus élevés,

citons entre autres les travaux de Kunzru et coll. [4, 5] relatifs à la pyrolyse du n-nonane, ceux de Billaud et col. [6] relatifs à la pyrolyse du n-décane, ceux de Illes et col. [7 à 12] relatifs au craquage du n-octane, de l'iso-octane, du cyclohexane et d'hydrocarbures ramifiés ; et ceux de Fabuss et col. [13] relatifs au craquage du n-dodécane et n-hexadécane.

Dans la présente étude, nous avons procédé au vapocraquage d'une normale paraffine pure : le n-hexadécane, molécule modèle qui représente au mieux les propriétés moyennes d'une coupe paraffinique extraite d'un gasoil (par cristallisation extractive à l'urée.).

L'étude de la pyrolyse du n-hexadécane a fait l'objet de nombreux travaux [14 à 22]. Plus récemment Depeyre et col. [23] ont étudié le vapocraquage de cette normale paraffine à haute température dans un réacteur tubulaire en quartz. Ces auteurs se sont intéressés au rendement optimal en hydrocarbures gazeux (C_2H_4 et C_3H_6) en fonction de différents paramètres opératoires. De mêmes qu'ils ont mis en évidence l'influence de l'effet de la paroi du réacteur sur la distribution des produits de craquage. Nous avons recherché quant à nous, à optimiser la fraction $C_{10}-C_{15}$, celle-ci étant destinée à être convertie en détergent oléfinique biodégradable.

II. Partie expérimentale.

Les essais ont été réalisés dans un réacteur tubulaire en quartz (fig.1) et les produits effluents provenant du craquage analysés par chromatographie en phase gazeuse et spectrophotométrie infra-rouge.

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 (sone C). La zone B longue de 34 cm est utilisée pour préchauffage du n-héxadécane 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.

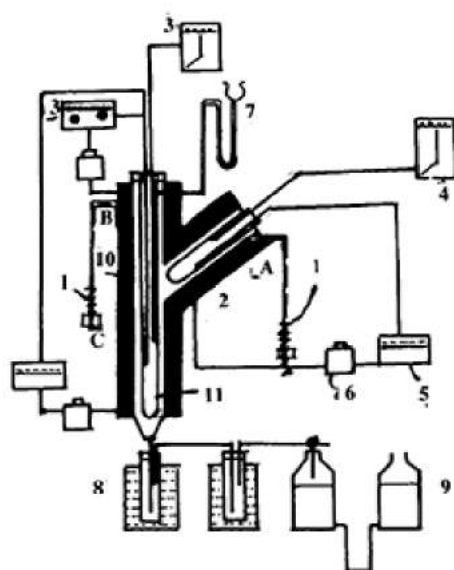
Mode opératoire : l'eau et l'hydrocarbure sont introduits dans le système à l'aide de deux seringues reliées à des pousse-seringues entraînés électriquement. Les produits craqués passent par un piège d'eau glacée qui condense les liquides. Les gaz sont recueillis dans un flacon de Mariotte. Les débits liquides et gazeux sont mesurés au cours de l'essai. Toutes les expériences étaient conduites à la pression atmosphérique.

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'élution est de 90°C ; d'autre part dans un appareil « Hermann Morritz » dont le détecteur 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'élution est de 45°C.

Le premier chromatographe donne la composition des hydrocarbures de 1 à 5 atomes de carbone, le second permet de déterminer le rapport hydrogène/méthane.

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 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.

L'analyse dans l'infra-rouge a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer modèle 983 G.



LÉGENDE :

- 1 : Seringue + pousse-seringue
- 2 : Four de craquage
- 3 : Thermocouple
- 4 : Enregistreur de température
- 5 : Régulateur de température
- 6 : Auto-transformateur
- 7 : Manomètre à mercure
- 8 : Flacon de recette
- 9 : Flacon de Mariotte
- 10 : Tube de quartz $\varnothing = 2.2 \text{ cm}$
- 11 : Tube de quartz $\varnothing = 1.5 \text{ cm}$

Figure 1 : Réacteur tubulaire en quartz.

N° de l'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Débit C ₁₆ H ₃₄ (g/h)	22.80	22.80	22.80	22.80	22.80	22.80	22.80	13.40	13.40	22.80	22.80
Taux de dilution	2.16	2.16	2.16	0.00	0.00	1.30	1.30	1.30	1.30	0.76	0.76
Température (°C)	650	600	550	550	600	600	550	550	600	600	550
Débit de gaz (g/h)	6.54	2.29	0.53	4.46	8.98	5.80	1.15	0.54	2.46	4.19	1.59
Débit N.C. liq. (g/h)	15.40	20.51	22.27	18.21	13.80	16.85	21.58	12.86	10.60	18.50	20.65
H ₂ % poids	0.13	0.02	0.003	0.05	0.08	0.08	0.01	0.01	0.05	0.04	0.01
CH ₄	2.58	0.89	0.25	2.00	4.58	2.58	0.57	0.46	2.07	1.87	0.82
C ₂ H ₆	1.55	0.88	0.29	2.85	5.43	2.61	0.75	0.62	1.84	2.14	1.03
C ₃ H ₄	11.82	3.90	0.90	5.60	9.69	8.63	1.80	1.30	6.76	6.31	2.29
C ₃ H ₈	0.46	0.09	0.05	0.57	0.92	0.61	0.20	0.08	0.44	0.59	0.17
C ₃ H ₆	6.51	2.71	0.47	5.23	10.57	6.71	1.14	0.87	4.18	4.32	1.55
Isobutène	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
I-C ₄ H ₈	2.55	0.78	0.22	1.87	3.52	2.02	0.38	0.38	1.55	1.57	0.59
C ₄ H ₁₀	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	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	0.01	0.01	0.06	0.08	0.02
C ₄ H ₆	1.35	0.31	0.03	0.65	2.01	1.26	0.11	0.08	0.63	0.72	0.15
C ₅ H ₁₀	1.66	0.44	0.11	1.05	1.97	0.84	0.08	0.19	0.77	0.77	0.34
C ₂ H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	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	5.05	4.00	18.35	17.81	6.97
α-oléfines C ₅ -C ₉	11.81	4.44	1.46	9.13	10.51	6.23	4.48	3.83	8.41	7.41	4.55
α-oléfines C ₁₀ -C ₁₅	6.71	4.20	1.58	6.35	6.33	5.42	3.36	2.95	6.67	5.81	3.98
α-oléfines totales	18.52	8.64	3.04	15.48	16.84	11.65	7.84	5.67	15.08	13.22	8.53
Aromatiques	traces	traces	traces	0.21	1.68	0.50	traces	traces	0.35	0.37	0.00
Taux de conversion	51.0	18.7	5.4	35.8	58.0	38.2	13.2	10.2	36.3	32.5	18.0
Temps de séjour(sec)	0.8	0.9	1.9	24.4	10.3	2.4	4.5	4.5	4.2	4.8	6.8
Bilan massique %	96.2	99.9	99.9	99.9	99.9	99.3	99.7	99.9	97.5	99.5	97.5

TABLEAU I : Vapocraquage du n-C₁₆ dans un réacteur tubulaire en quartz.

III. Résultats obtenus

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

1) Influence de la température sur la 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. L'objectif du craquage étant celui de produire le maximum d'oléfines liquides, nous n'avons effectué qu'un seul essai à 650°C : au cours de ce dernier, la quantité de gaz produite avoisine 30% en masse, et le taux de conversion atteint 51%.

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. Quant à la fraction liquide d'α-oléfines qui nous intéresse, elle augmente avec la température à taux de dilution constant. Cette augmentation est en fait liée à celle du taux de conversion qui croît de façon notable avec la température.

La figure 2 illustre l'influence de la conversion sur le rendement en différents produits de craquage; concernant le rendement en alpha-oléfines en

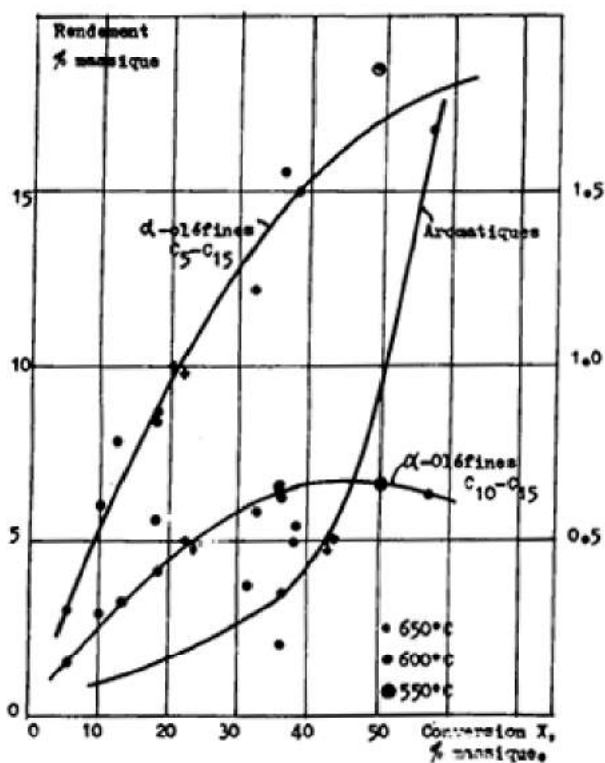


Figure 2 : Influence de la conversion sur le rendement en différents produits de réaction.

C₁₀-C₁₅, le maximum est obtenu pour une conversion voisine de 40%.

2) 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 résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- (a) L'absence de vapeur d'eau (taux de dilution nul) favorise les réactions secondaires. Parmi les produits issus de ces réactions, nous avons identifié des aromatiques tels que le benzène, le toluène et l'éthyl-benzène. La figure 3, qui représente la variation de l'absorbance à 910 cm⁻¹ (caractéristique de la double liaison terminale) et à 675 cm⁻¹ (caractéristique du noyau benzénique) en fonction de la conversion suggère fortement que ces aromatiques sont formés par cyclisation des oléfines.
- (b) Pour une température donnée, l'augmentation du taux de dilution diminue le taux de conversion et le taux de gaz et augmente le taux de liquides.
- (c) Pour un même débit d'hydrocarbure, le temps de séjour augmente quand on diminue le taux de dilution.

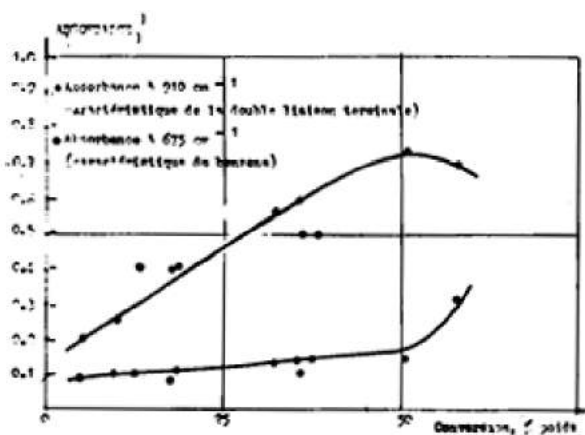


Figure 3 : Variation de l'absorption dans l'infra-rouge en fonction de la conversion.

3) Influence du temps de séjour.

Différents temps de séjour ont été retenus 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 Hoogen et Watson [24] et Hirato et col. [25]. Le volume équivalent V_e est défini comme étant le

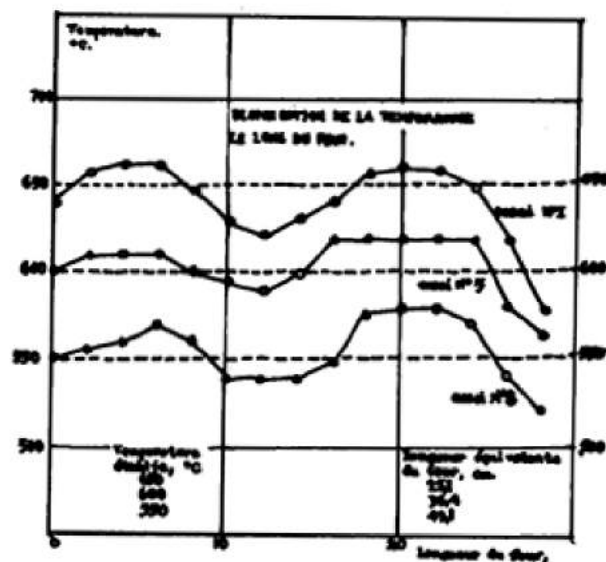


Figure 4 : Distribution de la température le long du réacteur de craquage.

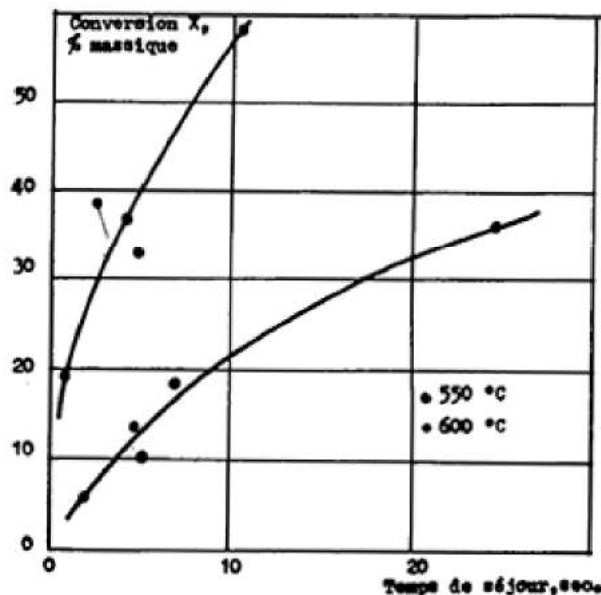


Figure 5 : Influence du temps de séjour sur le taux de conversion.

volume qui donnerait à la température de craquage effective T_c la même conversion que le réacteur expérimental avec son profil de température. Ce profil est enregistré durant chaque essai (fig.4).

La figure 5 montre l'influence du temps de séjour sur le taux de conversion. Ce dernier croît avec le temps de séjour 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 le taux de conversion à une valeur donnée.

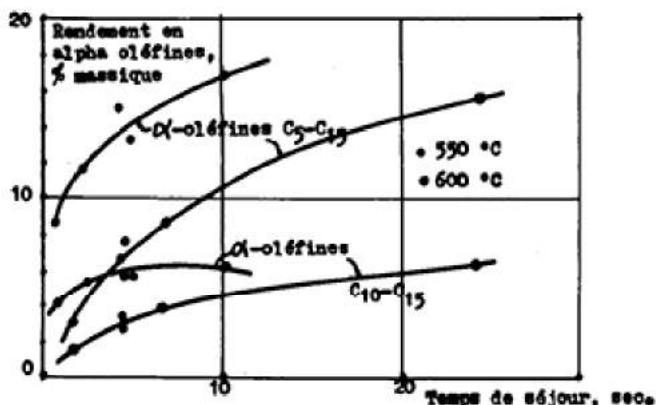


Figure 6 : Influence du temps de séjour sur le rendement en alpha-oléfines.

L'influence du temps de séjour sur le rendement en alpha-oléfines est illustrée par la figure 6. Dans les domaines étroits de température et de temps de séjour étudiés, ces rendements augmentent avec le temps de séjour. Nous notons toutefois un début de palier pour le rendement en oléfines totales à partir de 10 secondes ainsi qu'un maximum pour le rendement en oléfines en C₁₀-C₁₅ pour un temps de séjour voisin de 4 sec. Le taux de dilution correspondant à ce maximum est de 1,3.

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

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'alpha-oléfines linéaires 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 rendement en alpha-oléfines liquides en jouant sur deux paramètres-clé : température et temps de séjour, ce dernier pouvant être ajusté en faisant varier le taux de dilution.

En procédant comme Kunzru et coll. et Depyre et coll. [23], nous avons porté le rendement massique en différents produits de craquage en fonction d'un critère de sévérité fonction de ces paramètres et défini par :

$$S_c = T_c \cdot T_s^m$$

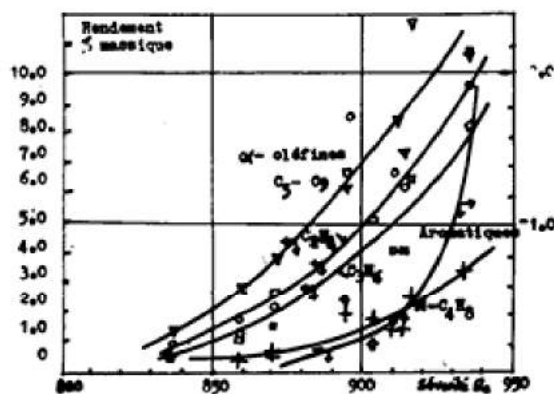


Figure 7 : Variation du rendement en différents produits de craquage en fonction de la sévérité S_c.

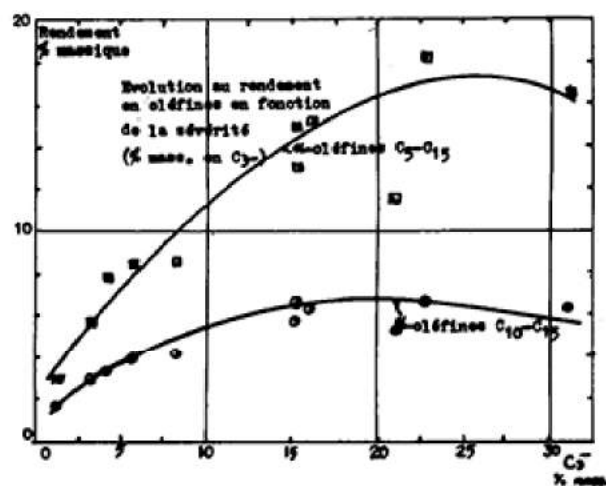


Figure 8 : Evolution du rendement en alpha-oléfines en fonction du rendement massique en C₃-.

T_c étant la température effective de craquage (K) ; t_s le temps de séjour (sec) et m une constante.

Le rendement en alpha-oléfines liquides est toutefois mieux décrit lorsque nous utilisons un autre critère de sévérité : le rendement massique en C₃-.

Les figures 7 et 8 illustrent l'évolution des rendements en produits de réaction en fonction de ces deux critères de sévérité.

Nous avons enfin vérifié que la cinétique du processus de décomposition du n-hexadécane dans le domaine de température étudié, est celle d'un processus d'ordre 1 (fig.9). Les valeurs, trouvées par nous, de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence, concordent avec les valeurs publiées par d'autres chercheurs [4, 15, 16, 17, 19, 20].

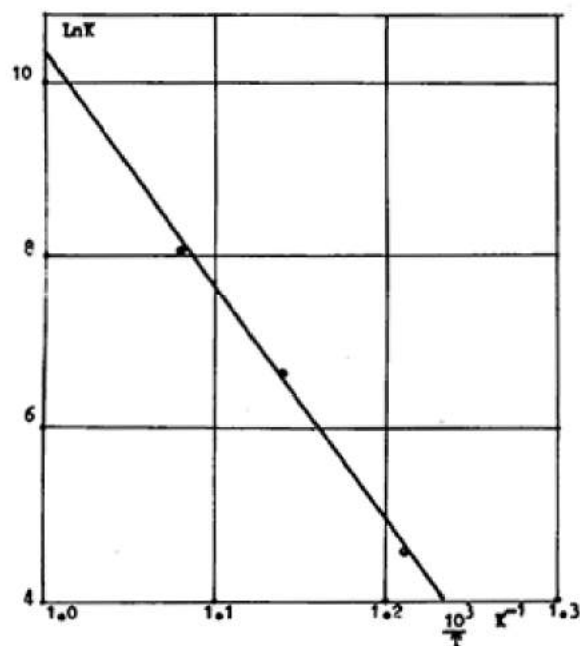


Figure 9 : Evolution de la constante de vitesse en fonction de la température.

Ces valeurs, déterminées graphiquement, sont :

$$K_0 = 4.3 \cdot 10^{15} \text{ hr}^{-1} \text{ (facteur de fréquence)}$$

$$E = 55 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ (énergie d'activation).}$$

Remerciements. Les auteurs tiennent à remercier vivement Mlle Chantal Flicoteaux pour sa participation au travail expérimental.

Soumis en janvier 1989 - Accepté en juin 1989

RÉFÉRENCES

1. Rice F.O. - *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1959.
2. Rice F.O., Herzfeld K.F. - *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 284.
3. Rice F.O., Kossiakoff A. - *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 520.
4. Kunzru D., Slah Y.T., Stuart E.B. - *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 1972, **11**, 4:605.
5. Kunzru D., Slah Y.T., Stuart E.B. - *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 1973, **12**, 3:339.
6. Billaud F., Freund E., - *Ind. Eng. Chem. Tundam.*, 1986, **25**, 433-443.
7. Illes V., Pleszkats I., Welther K. - *Acta. Chimica, Budapest (Hongrie)*, 1973, **79**, 259.
8. Illes V., Pleszkats I. - *Acta. Chimica, Budapest (Hongrie)*, 1974, **80**, 3:247.
9. Illes V., Welter K., Szepesy L. - *Acta. Chimica, Budapest (Hongrie)*, 1974, **80**, 1:1.
10. Illes V., Pleszkats I., Szepesy L. - *Acta Chimica, Budapest (Hongrie)*, 1974, **80**, 3:267.
11. Illes V., Welter K., Pleszkats I. - *Acta Chimica, Budapest (Hongrie)*, 1978, **90**, 4:357.
12. Illes V., Welter K., Szepesy L. - *Acta Chimica, Budapest (Hongrie)* 1974, **80**, 4:407.
13. Fabuss B.M., Kafesjian R., Smith J.O. - (Unpublished data).
14. Fabuss B.M., Smith J.O., Lait R.I. & all. - *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 1962, 1:293.
15. Voge H.H., Good G.M. - *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 593.
16. Tilicheev M.D., Zimina K.I. - *Khim. i Technol. Topliva*, 1956, **8**, 23.
17. Doué F., Guiochon G. - *J. Chim. Phys.*, 1968, **64**, 395-409.
18. Doué F., Guiochon G., - *Can. J. Chem.*, 1969, **47**, 3477-3479.
19. Pachenkov G.M., Baranov V. Ya. - *Izvest. Uysshikh Vchebn. Zavedenii Neft i Gaz*, 1958, 1:103.
20. Groenendyk H., Levy E.J., Sarnar S.F. - *J. Chromatogr. Sci.*, 1970, **8**:115-121.
21. Ford T.J. - *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 1986, **25**, 240-243.
22. Rebeck C. - *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 1981, **20**, 54-59.
23. Depeyre D., Flicoteaux C., Chardaire C. - *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 1985, **24**, 1251-1258.
24. Hougen O.A., Watson K.M. - *Chemical Process Principles*, Wiley, New York (USA), 1947, **3**, 884-886.
25. Hirato M., Yoskioka S., Tanaka M. - *Hitashi Rev.*, 1971, **20**, 8:326-334.