

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
—oOo—

وزارة التعليم و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique
—oOo—

17/87

2ex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT: GENIE CHIMIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDES

En Vue d'Obtention d'un Diplome d'Ingenieur d'Etat.

SUJET

Conception d'Un Appareil d'Extraction
des Normales - Paraffines et Contribution
A l'Elaboration d'Un Detergent

Proposé par :
Pr. S. E. CHITOUR

Etudié par :
R. HABBICHE
A. BELLAMINE

Dirigé par :
Pr. S. E. CHITOUR
M. K. BOUAMOUD

PROMOTION: JUIN 1987

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
—oOo—

وزارة التعليم و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique
—oOo—

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT: GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

En Vue d'Obtention d'un Diplome d'Ingenieur d'Etat.

SUJET

Conception d'Un Appareil d'Extraction
des Normales - Paraffines et Contribution
A l'Elaboration d'Un Detergent

Proposé par :
Pr. S. E. CHITOUR

Etudié par:
R. HABBICHE
A. BELLAMINE

Dirigé par:
Pr. S. E. CHITOUR
M. K. BOUAMOUD

PROMOTION: JUIN 1987

- Ministère de l'enseignement supérieur
- Ecole Nationale Polytechnique
- Département: Génie chimique
- promoteurs: M.M.CHITOUR et BOUAMOUD
- Elèves ingénieurs: M.M.HABRICHE et BELLAMINE



الموضوع: "ادراك جواز للوصول على البرافينات الراحية
الناتجة من المازوت بطريقة الكرباميد، وساهمة لتوفير
منظف".

ملخص: في المرحلة الأولى من عملنا اعتقدنا على ادراك جواز وهذا
في المستوى ما قبل الصناعي لتتبع البرافينات بطريقة
الكرباميد من المازوت مع تحسين المردود.
أما المرحلة الثانية تم فيها مساهمة للوصول على
منظف ذو خواص جرد نافعة.

Sujet: Conception d'un appareil d'extraction des normales-paraffines
et contribution à l'élaboration d'un détergent.

Résumé: Dans une première étape, nous avons conçu et réalisé un
appareil didactique mettant en oeuvre une opération unitaire

pour la récupération des n-p à partir du gasoil. Suite à cette
conception nous avons optimisé le rendement des n-p récupérées.
Dans une deuxième étape nous avons mis en oeuvre un process
pour fabriquer un détergent à partir des n-paraffines.

Subject: Conception of apparatus for allowing extraction of
n-paraffins issued about gasoil and contribution
at the elaboration of detergent.

Summary: Our work consist in first time to make conception
and realisation of apparatus to recuperate n-paraffins

issued about gasoil by the urea method, and to optimise
the produce.

In the second time we have made a process allowing
preparation of detergent.

DEDICACES.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Je dédie ce modeste travail

A mon père et ma mère

A Monsieur et Madame SEESADJI

A ma soeur et mes deux frères

A FELLA qui m'est très chère

REDOUANE

Je dédie ce modeste travail

A ma chère mère

A mes frères et soeurs

A mes neveux et mes nièces

A tous ceux qui me sont chers

Amar

M E M B R E S D U J U R Y

PRESIDENTE:

- MADAME DERRICHE chargée de cours à l'E.N.P

EXAMINATEURS:

- MADAME CHARHARI chargée de cours à l'E.N.P
- MONSIEUR BENIDIR chef de département
- MONSIEUR CHITOUR Professeur à l'E.N.P
- MONSIEUR BOUAMCUD Maître assistant à l'E.N.P

REMERCIEMENTS.

Ce travail a été réalisé au département de génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Que MONSIEUR S.E.CHITOUR, secrétaire général du ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche scientifique et professeur au département de génie chimique, trouve ici un message de reconnaissance et de remerciement pour son aide constante et pour ses minutieux conseils prodigués le long de notre travail.

Nous remercions M.K.BOUAMOUD et pour son soutien moral et généreux, et pour son suivi continu.

Que MADAME R.DERRICHE chargée de cours à l'ENP soit remerciée d'avoir voulu juger ce travail.

Nous remercions également MADAME CHARCHARI chargée de cours à l'ENP, et MONSIEUR BENIDIR chef de département de génie chimique de l'ENP d'avoir voulu honorer de leurs présences pour évaluer ce travail.

Enfin nous portons un grand merci à tous qui ont contribué pour la réalisation de ce projet en particulier MONSIEUR OUALI et MONSIEUR MEZIANE.

S O M M A I R E .

Introduction

Etude Bibliographique

A- Généralités

A-I- Différentes méthodes utilisées pour l'extraction
des normales-paraffines.

I-1. Séparation des normales-paraffines sur tamis moléculaires.

I-2. Séparation des normales-paraffines par l'urée

A-II. Influence de l'alcool sur la chloration des normales-
paraffines solides par l'urée.

A-III. Description de quelques procédés commerciaux

A-IV. Application dans le domaine du pétrole

B-1. Introduction générale sur les tensio-actifs

I-1. Définition

I-2. Classification

I-2-a. Les tensio-actifs ionogènes

I-2-b. Les tensio-actifs nonioniques

I-2-c. Les tensio-actifs amphotères

B-II. Matières premières, procédés de fabrication, propriétés

et applications techniques des tensio-actifs anioniques.

II-1. Matières premières essentielles pour les tensio-actifs.

II-1-1. Les alcools gras

- II-1-2. Les acides gras
- II-1-3. Les méthylesters d'acide gras
- II-2. Procédés de fabrication, propriétés et applications techniques des tensio-actifs anioniques (A.O.S)
- II-2-1. Sels d'acide gras (savins)
- II-2-2. Sulfates d'alcool gras
- II-2-3. Les alpha-oléfines sulfonates (A.O.S)
- II-2-4. Alcènes sulfonates secondaires
- II-2-5. Sulfonates d'alkylbenzène (LAB)
- II-2-6. Sulfonation

Partie expérimentale

Partie expérimentale I

- I. Introduction
- II. Rappel du mécanisme de récupération des normales-paraffines
- III. Mise en marche de l'appareillage et optimisation

Partie expérimentale II

- I. Introduction
- II. Mode d'obtention des alpha-oléfines
- III. Fractionnement
- IV. Sulfonation
- V. Détermination de l'échantillon le plus tensio-actif
- VI. Optimisation du temps de contact

A N N E X E

Mode de fabrication du prototype

Chromatographie en phase gazeuse

«

Ce travail fait partie d'un projet de recherche sur la récupération des normales-paraffines issues du pétrole, de la mise au point d'un appareil et de son utilisation pour la fabrication de détergents, au sein du laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique. »

I N T R O D U C T I O N

L'usage intensif des détergents synthétiques se manifeste dans tous les domaines de la vie sociale; les quantités importantes ont principalement pour base le pétrole brut.

Notre travail consiste à utiliser une matière première nationale: le pétrole, en extraire la matière de base qui permet par une synthèse organique de produire un détergent dont les quantités tensio-actives sont correctes, et dont le degré de biodégradabilité est important.

Les normales-paraffines constituent une des matières de base pour la synthèse de détergents biodégradables.

La première partie de ce travail consiste en la mise au point d'un appareil de transfert de matière (prototype) qui permet la récupération des normales-paraffines extraites à partir du pétrole.

A l'échelle semi-pilote, cet appareil peut servir de base pour optimiser le rendement en normales-paraffines récupérées.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la fabrication d'un détergent biodégradable à partir des normales-paraffines.

Pour ce faire les normales-paraffines sont crackées thermiquement pour récupérer des alpha-oléfines, qui constituent la matière de base pour cette synthèse, par une réaction de sulfonation qui a été mise en oeuvre.

ETUDE

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

Généralités.

Les distillats moyens des fractions pétrolières permettent d'extraire les normales paraffines.

Le facteur très important qui est la tension superficielle, ne cesse de contribuer à la demande croissante en normales paraffines, puisque les détergents qui en découlent sont biodégradables.

En particulier, les alpha-oléfine-sulfonates (A.O.S) qui proviennent de ces normales paraffines, et cela après cracking thermique et sulfonation, se trouvent facilement biodégradables, possèdent un bon pouvoir moussant et de bonnes propriétés dermatologiques.

A I- Différentes méthodes utilisées pour l'extraction des n-paraffines.

Il existe plusieurs procédés de séparation des n-paraffines à partir des coupes pétrolières.

Les procédés les plus utilisés pour la séparation des n-paraffines sont:

- Séparation sur tamis moléculaires 5A.
- Séparation par chloration à l'urée.

I.1- Séparation des n-paraffines sur les tamis moléculaires.

Définition: Les tamis moléculaires sont des Silico-aluminates

obtenus par cristallisation en phase gazeuse et sous l'action de la chaleur de gels de Silico-aluminates. (1)

Les tamis sont constitués par un réseau de cavités de même diamètre reliés par des pores de taille uniforme.

Ils se présentent sous forme de poudre cristalline.

L'échantillon du pétrole doit subir préalablement un fractionnement pour le séparer en une coupe d'aromatique et est soumise à l'action des tamis moléculaires.

L'adsorption de ces n-paraffines peut avoir lieu en phase liquide, ou en phase gazeuse.

En phase liquide, deux méthodes sont mises en oeuvre.

I.1-1 Séparation par contact et filtration.

L'insertion des n-paraffines sur les tamis moléculaires s'effectue à reflux en présence d'un solvant tel que l'iso-octane ou le benzène et la récupération des n-paraffines se fait:

- par destruction des tamis HF.
- par déplacement des n-paraffines par le n-pentane.

I. 1-2 Séparation par percolation.

- L'échantillon d'hydrocarbures saturés est additionné à un éluant tel que l'iso-pentane qui entraîne les molécules non adsorbées, le long de la colonne de tamis moléculaire 5A.
- O'CONNOR et MORRIS ont étudié une coupe 100-600 F° et ont utilisé de l'iso-pentane comme éluant. L'élution a duré 2 heures (2)
 - La teneur en n-paraffines est déterminée par pesée de la colonne avant et après adsorption.
 - GRINES et NELSON indiquent que l'adsorption des n-paraffines est bonne à une température de 100°C pour des fractions dont l'intervalle de température est de 60-400° F. (2)
 - SISTA et SRIVASTA proposent pour une coupe 200-470 °C, une adsorption en deux temps une heure à température ambiante une heure à température de 200 °C pour favoriser la cinétique d'adsorption des molécules lourdes.

I. 1-3 Séparation de n-paraffines en phase gazeuse.

- BARALL et BAUMANN (3) ont développé ce mode de séparation des n-paraffines de C₇ à C₂₀ en présence d'hydrocarbures ramifiés dont la concentration varie de 0% à 99%.

I. 2 Séparation des n-paraffines par l'urée.

C'est une nouvelle technique de séparation des n-paraffines basée sur la découverte de FRITZ BENGEL 1940: l'urée se combine avec les hydrocarbures linéaires pour former des

complexes cristallins qui sont facilement décomposés en leurs constituants.

On distingue les composés d'insertion dont les vides ont la forme de canaux et ceux qui possèdent des cages fermées: ces derniers ont reçu le nom de chlatrates;

I. 2-1 Les complexes urée-n-paraffines.

Les complexes d'urée forment d'excellents modèles de cristaux en forme d'aiguilles. Ils produisent une pression de vapeur (4) bien définie, mais ces complexes n'ont pas de point de fusion bien fixe.

Il n'existe pas de complexe stable au delà de 133°C qui est le point de fusion de l'urée.

Les complexes n-paraffines-urée ont le même point de fusion que l'urée. Le n-octane est la plus courte chaîne qui donne en présence d'urée un complexe stable à la température ambiante.

Dans les mêmes conditions, le n-hexane et le n-heptane forme aussi des complexes avec l'urée, mais leurs durées de vie est très courte. La dissociation du complexe commence avant d'atteindre l'équilibre.

I. 2-2 Formation des complexes.

Pour la formation des complexes d'urée plusieurs facteurs entrent en jeu: parmi ces facteurs nous trouvons le type de solvants avec lequel nous devons travailler.

I. 2-3 Choix du solvant pour l'urée.

Les solvants les plus importants pour l'urée sont l'eau et les

alcools légers. (5)

L'utilisation de l'urée en solution permet d'avoir un contact plus intime entre les différents constituants.

L'activation de l'urée est très importante dans la réaction de chlatriation.

II. Influence de l'alcool sur la chlatriation des n-paraffines solides par l'urée.

-MARTIROSSOF et collaborateurs (6) ont déterminé le temps optimal d'activation de l'urée pour des alcools allant du méthanol jusqu'au nonanol et l'isopropanol dans la formation des complexes nonanol-paraffines solides-urée.

- RIAMONTI et FAMONTI ont observé une adsorption du méthanol sur le carbamide avec une vitesse élevée dans une solution de C₁₅ benzène. Suivie après un certain temps d'induction de la formation du complexe.

III. Description de quelques procédés commerciaux.

Procédé NUREX. (1C)

La société Japonaise anonyme, des mines utilise ce procédé pour la production des n-paraffines à partir du Kérosène ou du Gaz-oil. Dans ce procédé, l'urée est utilisée à l'état solide, afin d'offrir l'avantage à une vitesse d'agitation rapide et une séparation plus facile de l'urée avec les n-paraffines.

La matière première n'a pas besoin d'un prétraitement, comme désulfuration par exemple.

La charge d'huile, l'huile déparaffinée utilisée comme diluant

une petite quantité d'activateur et de méthanol sont mélangés dans le réacteur.

Le lait formé est lavé avec le même type de solvant utilisé comme activateur. La température requise est inférieure à 100 °C même pour les paraffines lourdes; la décomposition met moins de 10 mn, l'urée régénérée est transportée vers le séparateur et envoyée dans le réacteur.

Economie :

Base: 40 000 tonnes métriques/ capacité annuelle

Exploitation (par tonne de n-paraffine n-p lourdes n-p légères

Puissance (KW/H)	364	450
Fuel (tonnes)	0,32	0,56
Vapeur saturée (15 Kg/C ²)	0,1	0,3
Vapeur d'eau (tonnes)	130	370
Eau industrielle (tonnes)	17	19
Solvant (Kg)	24	24
Coût	3 millions de dollars	

Un autre procédé commercial mis en opération (11) (12) par la Deutsche Erdoel Germany depuis 1955.

Une charge formée de 100 parties de matière première et 100 parties d'une solution saturée d'urée à 70 °C.

Tous les composés présents sont maintenus à une température maximale de 45 °C, durant l'opération de mélangeage, la température

est maintenue dans la gamme 35-45 °C.

Le chlorure de méthylène évaporé est condensé dans un réfrigérant et renvoyé dans le ballon réactionnel.

Le contact intime entre tous les composés est obtenu grâce à une agitation rapide et par utilisation d'une pompe de recyclage. Après formation complète du complexe, ce dernier est amené en quantités contrôlées vers le séparateur: le raffinat, le point d'écoulement désiré ira vers le bas et le filtrat est envoyé vers l'unité de récupération du solvant où le CH_2CL_2 est entièrement récupéré.

Par mesure d'économie, le complexe est envoyé vers le décanteur et y est séparé en deux phases:

- La couche supérieure contient les n-paraffines avec des traces de CH_2CL_2 (solvant).
- La couche inférieure est composée, d'urée et de C_2CL_2 .

Cette solution est portée à 80 °C, puis envoyée vers un concentrateur. La solution d'urée concentrée est prête pour un nouveau cycle de formation du complexe.

Les résultats obtenus dans cette unité commerciale pour le déparaffinage d'une huile sont donnés dans le tableau suivant:

	Distillat	Raffiné	Paraffine
Rendement (%)	100	75	25
Densité (g/cm ³)	0,870	0,885	-
p-t d'écoulement (°C)	14	-24	-
p-t d'ébullition (°C)	-	-	50
Huiles (%)	-	-	50
Viscosité à 50 °C	1,66	1,75	-

IV. Application au domaine du pétrole.

Le déparaffinage des fractions pétrolières par l'urée offre d'excellentes possibilités dans:

- l'amélioration des points d'écoulements, pour répondre aux spécifications de fluidité à basse température.
- l'extraction des n-paraffines.

Ce procédé ne permet pas d'isoler, à partir des matières premières, qu'un ensemble de n-paraffines allant de 7 à 50 atomes de carbones (7) sans les séparer en constituants individuels.

La matière première en contact avec l'urée en présence de solvants comme l'éther de pétrole ou le benzène et d'un activateur, forme un complexe urée-hydrocarbure paraffinique.

Après filtration, nous soutirons la matière première résiduelle très bas point d'écoulement du complexe formé pour être séparé du solvant par évaporation.

Le complexe urée-n-paraffines est lavé avec un agent approprié afin d'éliminer (8) une partie de la charge mère retenue dans les

interstitiels intercrystallins du complexe, ensuite il est dissout dans de l'eau chaude à 80-90 °C.

L'augmentation de la quantité d'urée (9) permet de diminuer la température de congélation, d'augmenter la quantité des normales-paraffines récupérées et de modifier la granulométrie du complexe. La séparation des hydrocarbures paraffiniques à chaîne linéaire à partir des fractions pétrolières nécessite certaines conditions:

- Utilisation d'une grande quantité d'urée.
- Travailler avec de basses températures.

Valorisation des n-paraffines en Europe de l'ouest 1985.

Matériels brut utilisés pour	Capacité mètre/tonne
Alkyl benzène linéaire	270 000
Alcane sulfonate secondaire	62 000
Alcools gras	65 000
Paraffines chlorées	85 000

En 1985 l'usage des n-paraffines en Europe de l'ouest atteint 552 000 tonnes (13).

B.I. Introduction générale sur les tensio-actifs.

I.1 Définition.

Les tensio-actifs ou surfactants des produits chimiques sont à poids moléculaire peu élevé dont les molécules sont constituées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe (lipophile). En raison de leur caractère amphiphile, ils développent en solution aqueuse une activité interfaciale, c'est à dire qu'ils s'accumulent dans les surfaces de séparation de la phase voisine, qu'il s'agit d'une phase gazeuse, liquide ou solide.

Ils forment aussi des films monomoléculaires à la surface de séparation, ce qui a une influence sur les propriétés du système présent pouvant aboutir sur les effets désirés ou non.

Ce phénomène qui explique en partie l'utilisation répandue des tensio-actifs, a pour conséquences:

- La réduction de la tension interfaciale entre l'eau et la phase voisine.
- Le changement des propriétés de mouillage entre eau et phase solide
- La formation de couches doubles.

En dépassant une certaine concentration dans la solution, les tensio-actifs forment à partir des surfactants-monomères, des édifices de molécules qui sont en équilibre thermodynamique avec les monomères. Ces groupements moléculaires peuvent être de grandeur et de forme différentes ce qui influe beaucoup sur les propriétés de la solution, surtout celles concernant son comportement à la fluidité et à l'écoulement. (18)

Les solutions de surfactants peuvent ainsi avoir des propriétés similaires aux solutions contenant des polyelectrolytes ou des polymères et montrer tous les différents rhéologiques typiques de ces solutions et communs aux liquides non-newtoniens.

Ces phénomènes sont aussi d'un grand intérêt dans le domaine d'applications des tensio-actifs.

I.2- Classification:

Les tensio-actifs sont en général classifiés selon la constitution de leur molécule. En se basant sur les groupes hydrophiles on distingue:

I.2-a Les tensio-actifs ionogènes:

Contiennent un groupe hydrophile qui peut se dissocier en ions, l'un rattaché au groupe hydrophobe (à longue chaîne hydrocarbonée) appelé ion-tensio-actif est porteur des propriétés tensio-actives, l'autre est le contre ion, en général un ion normal sans propriétés hydrophobes.

Selon la charge que porte l'ion tensio-actif on distingue:

- Les tensio-actifs anioniques: l'ion tensio-actif porte une charge négative;
- Les tensio-actifs cationiques: l'ion tensio-actif porte une charge positive.

I.2-b Les tensio-actifs nonioniques:

Le groupe hydrophile de cette classe de tensio-actifs ne porte aucune charge et n'est pas en mesure de se dissocier en ions.

Mais il doit avoir un caractère polaire pour pouvoir être en interaction avec les molécules d'eau de haute polarité.

L'action de ces groupes hydrophiles est en générale plus faible que celle des groupes ioniques .

Pour cette raison, les tensio-actifs nonioniques contiennent souvent plusieurs groupes hydrophiles. .

I.2-c Les tensio-actifs amphotères:

Les tensio-actifs appartenant à un groupe amphotère ont la particularité de comporter, réunies dans leur molécule, une fonction acide et une fonction amine. Ils se comportent comme des anioniques ou comme des cationiques, selon que le milieu d'utilisation est basique ou acide (anionique en milieu basique, cationique en milieu acide). (18)

II . Matières premières, procédés de fabrication, propriétés et applications techniques des tensio-actifs anioniques.

II.1- Matières premières essentielles pour les tensio-actifs.

Les matières premières de base employées dans la fabrication des tensio-actifs sont les alcools gras et les acides gras. Des procédés élégants utilisent aussi leurs dérivés, par exemple les méthylesters d'acides gras.

II.1-1 Les alcools gras :

Par alcools gras il faut comprendre des alcools primaires, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés avec une chaîne carbonique de C₆ à C₂₀ . Les alcools saturés représentent de loin la partie la plus importante de ce groupe de produits.

Il y a actuellement trois procédés industriels pour fabriquer les alcools gras:

- L'hydrogénation catalytique à haute pression de corps gras naturels (tels que huiles de Coprah, de palme, Suif, etc.....);

- Le procédé oxo conventionnel.
- Le procédé Ziegler.
- Le procédé oxo modifié de Shell.

II.1-1-a Fabrication des alcools gras naturels.

Les huiles, graisses et cires végétales et animales, constituent les matières premières des alcools gras naturels.

Les alcools gras furent fabriqués industriellement pour la première fois aux alentours de 1930 par hydrogénation catalytique à haute pression de corps gras naturels (tels que huiles de Coprah, de palme Luif etc...).

Ce procédé fut découvert et mis au point industriellement par le professeur Schraut dans l'ancienne Deutsche Hydrier werke AG ou Dehydag à Rodleben (dans l'actuelle Allemagne de l'est).

Plus de cinquante ans après ce procédé est resté le plus important et le plus élégant pour la fabrication des alcools gras naturels.

L'hydrogénation se fait avec les esters (méthyl ou butyl) et sous certaines conditions avec les acides gras et les triglycérides.

II.1-1-b Fabrication des alcools gras synthétiques.

Le pétrole et le gaz constituent les sources de fabrication des alcools gras synthétiques. La pétrochimie livre les paraffines et l'éthylène qui sont les matières premières de base des alcools gras synthétiques. (Voir Figures 1 et 2)

De nos jours la plus grande partie des alcools gras produits est d'origine synthétique.

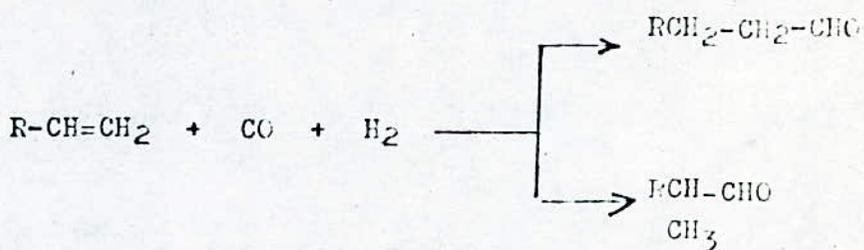
II.1-1-b₁ Le procédé oxo conventionnel:

Le procédé oxo fut découvert et mis au point industriellement par

Le professeur Roelen en 1938 à la Ruhr chimie.

Il consiste à produire des aldéhydes à partir d'oléfines, d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Les aldéhydes sont ensuite hydrogénés pour donner les alcools correspondants qui sont un mélange à nombres de carbones pairs et impairs dont la linéarité ne dépasse pas 60%.

Les oléfines nécessaires qui peuvent être internes ou externes proviennent du craquage thermique de paraffines linéaires à longue chaîne.



II.1-1-b2 Le procédé oxo modifié de Shell:

le procédé oxo conventionnel travaille avec un catalyseur au cobalt qui n'est pas stable à de hautes pressions.

Le procédé oxo modifié de Shell utilise un autre catalyseur permettant de travailler à des pressions beaucoup plus basses.

Les oléfines internes et externes nécessaires peuvent provenir:

- du craquage thermique de paraffines linéaires à longue chaîne.
- de l'éthylène par oligomérotation, isomérotation et dismutation.

On a donné le nom de "Shell Higher oléfines process" à ce procédé de fabrication d'oléfines qui est de nos jours le plus important. Ce procédé permet de choisir la chaîne carbonique des oléfines dont on a besoin.

Les alcools gras obtenus après hydroformulation et hydrogénation

sont un mélange à nombres pairs et impairs mais de linéarité (paraffines 80-85%, Shop presque 100%) plus élevée.

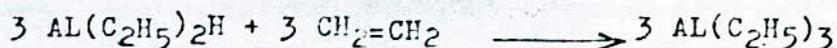
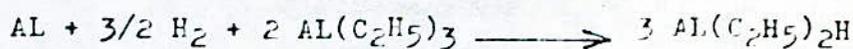
II.1-1-b3 Le procédé Ziegler.

En 1954 le professeur Ziegler (prix nobel avec le professeur Natta en 1963) trouva que l'oxydation de trialkyl d'aluminium en alcoylates d'aluminium aboutissait après hydrolyse de ces derniers aux alcools primaires linéaires.

Continental oil compagny mit au point le know how (procédé ALFOL) qui aboutit à la production des "alcools Ziegler" aux USA en 1962, en Europe en 1964 (Condea). Depuis 1965 la société Ethyl corporation a mis au point le procédé "controlled peak" qui est une variation du procédé ALFOL.

Le procédé qui est basé sur l'éthylène, l'hydrogène et l'aluminium en poudre consiste en quatre stades successifs.

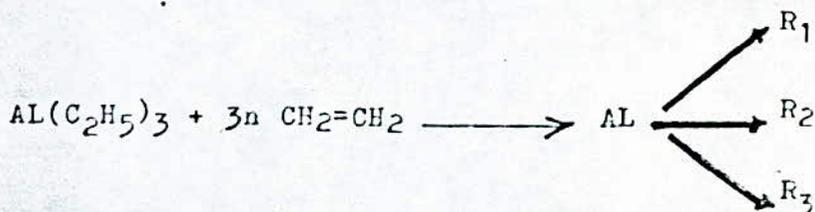
- Production du triéthylaluminium.



Trois moles de triéthylaluminium s'obtiennent à partir de deux moles par réaction d'aluminium poudre hydrogène et éthylène.

Ces réactions s'opèrent en continu dans un solvant inerte.

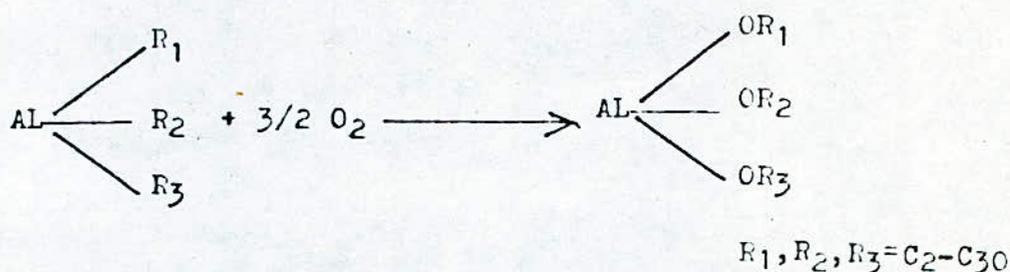
- Réaction de croissance.



A ce stade linéaire les chaînes carboniques paires se construisent en continu par réaction du triéthylaluminium avec l'éthylène, c'est-à-dire par insertion des molécules d'éthylène dans la liaison carbone-métal.

La longueur de la chaîne suit dans ce cas une courbe de distribution statique dite courbe de poisson.

- Oxydation du produit développé.



Les alkylaluminium formés sont oxydés à l'air sec.

La réactivité de la liaison carbone-métal est si grande que la consommation d'oxygène est quantitative et la réaction peut être utilisée pour produire de l'azote pur.

- Hydrolyse.



oder



Au stade final de la réaction on obtient les alcools gras par hydrolyse du produit d'oxydation avec l'eau.

L'alcool brut est distillé et fractionné en une série de mélanges

standards, de fractions spéciales et de coupes pures.

En terminant ce chapitre sur la fabrication des alcools synthétiques, on peut citer le procédé Bashkirov qui consiste à fabriquer des alcools secondaires à partir de paraffines linéaires par oxydation à l'air en présence d'acide borique. Ce procédé a une grande importance industrielle dans les pays de l'est (URSS notamment) et au Japon.

Les alcools ainsi obtenus par ce procédé contiennent le groupe hydroxyle OH réparti statiquement sur toute la chaîne carbonique. Les images suivantes donnent un aperçu sur les procédés de fabrication des alcools gras naturels et synthétiques et leurs applications.

II.1-1-c Domaines d'application des alcools gras.

Plus de 95% des alcools gras produits sont transformés en dérivés aux applications très variées. Néanmoins pour les alcools gras et leurs dérivés on peut distinguer leurs domaines d'application selon la longueur de la chaîne carbonique.

Alcools gras en C₆-C₁₀.

Ces alcools gras (n-hexanol, n-octanol et n-décanol) sont la première fraction obtenue pendant la distillation des alcools gras basés sur le Coprah et le Palmiste. On les appelle souvent "alcools-solvants" ou encore "alcools-plastifiants".

Plus de 80% des alcools gras en C₆-C₁₀ sont transformés en plastifiants après estérification avec des acides bifonctionnels.

Les esters sont utilisés non seulement dans les industries plastiques (thermoplastes), mais aussi dans la métallurgie (huiles de graissage-lubrifiants) et comme auxiliaires dans l'industrie textile.

Les besoins en "alcools-plastifiants" ou "plasticiser range alcohols" dépassent de loin les quantités disponibles à partir des matières premières naturelles. Pour cette raison de grandes quantités d'alternatives synthétiques à base pétrochimique sont produites chaque année (par exemple ethyle-2-hexanol et les oxo-alcools en C₇-C₁₄ plus ou moins ramifiés).

Alcools gras en C₁₂-C₁₈.

Les alcools gras linéaires en C₁₂-C₁₈ ont reçu le nom de "alcools-tensio-actif" ou "détergent range alcohols".

En effet l'introduction de groupe hydrophiles dans la molécule-alcool à la place du groupe hydrophobe confère à ces produits des propriétés tensio-actives comme pouvoir mouillant, moussant et émulsifiant.

L'activité interfaciale de telles molécules amphiphiles est surtout très marquée quand on est en présence d'un reste hydrophobe linéaire de chaîne carbonique C₁₂-C₁₈.

Pour couvrir les besoins sans cesse grandissants en "détergent range alcohols" de grandes quantités d'alcool gras synthétiques sont fabriquées à partir de matières premières pétrochimiques.

Les alcools gras synthétiques sont fabriqués surtout selon les procédés Ziegler et oxo.

Alcools gras en C₁₂-C₁₄.

Ce groupe d'alcools gras, appelée "Lauriques" ou "Laurics" est obtenue

à partir des huiles de Coprah, Palmiste et Babassou. C'est la base principale des sulfates et éthersulfates d'alcools gras utilisés surtout dans les cosmétiques.

Alcools gras en C₁₆-C₁₈.

Ce groupe d'alcools gras "céto-stéarique" vient principalement du Suif de bœuf. C'est une base pour d'importants émulsifiants, matières premières pour détergents et tensio-actifs spéciaux.

Alcools oléo-cétylique, oléique, linoléique.

Les coupes oléo-cétyliques ainsi que l'alcool oléique sont obtenus à partir du Suif. A partir d'huiles végétales on obtient des mélanges contenant les alcools gras oléiques, linoléique et linoléiniques.

L'alcool oléique et les coupes contenant l'alcool oléique sont des bases pour des émulseurs très efficaces et pour des matières premières pour détergents (condensation avec oxyde d'éthylène).

L'alcool oléique et surtout les alcools gras contenant plusieurs doubles liaisons sont des bases pour réactions chimiques (Diels-Alder).

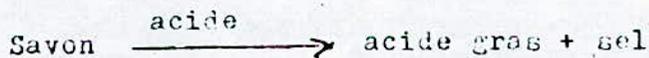
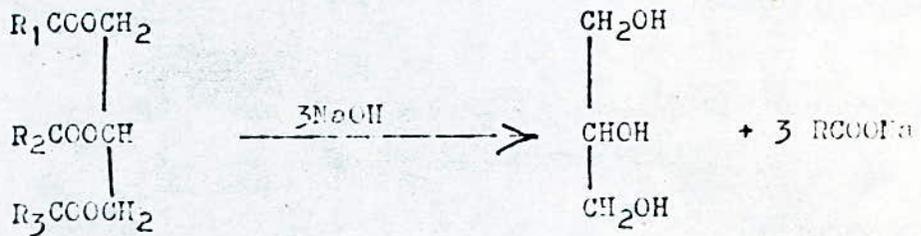
II.1-2 Les acides gras.

II.1-2-a Fabrication des acides gras naturels.

La nature est l'un des plus grands fournisseurs d'acides gras. En effet toutes les huiles et graisses d'origine animale et végétale sont de triglycérides, c'est-à-dire des esters d'acides gras et de glycérine. Elles contiennent en outre, selon origine et état plus ou moins de grandes fractions d'acides libres. En général, ces triglycérides ne sont pas des composés chimiques

bien définis mais des mélanges d'esters d'acides gras de longueurs de chaîne différentes. Selon la nature de l'huile ou de la graisse, des acides gras saturés à côté d'acides gras insaturés et d'hydroxy-acides gras peuvent être présents.

Contrairement aux acides gras synthétiques, les acides gras naturels sont entièrement linéaires avec des nombres pairs d'atomes de carbone. Les huiles et graisses sont facilement hydrolysées en milieu alcalin pour former des savons et de la glycérine, raison pour laquelle les savons furent les premiers détergents. L'acidification des savons donne des acides gras.



En outre la raffination des huiles demande un traitement préliminaire par des bases, la soude en général. Cette neutralisation élimine les acides gras libres sous forme de savons appelés communément "pâtes de neutralisation" ou "soapstocks" qui contiennent également les mucilages, diverses impuretés et de l'huile neutre entraînée

sous forme d'émulsion.

Le procédé de fabrication d'acides gras à partir de "soapstocks" n'est plus utilisé industriellement pour des raisons économiques (coûts très élevés de purification et de traitement d'eau).

Le procédé industriel actuellement utilisé est le craquage thermique des huiles à haute température et pression (hydrolyse thermique).

Le procédé Twitchell modifié et celui de Colgate-Emery figurent par les plus connus. Les acides gras sont séparés par distillation, purifiés, hydrogénés (éventuellement) et fractionnés en mélanges standards, fractions spéciales et coupes pures.

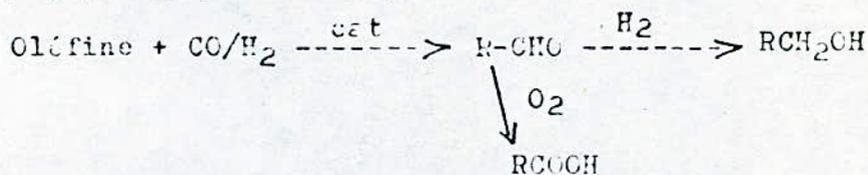
Ces opérations ont donné quasi naissance à des procédés comme ceux très connus de Alfa-Laval-Lipofiac et de Henkel.

II.1-2-b Fabrication des acides gras synthétiques.

L'hydroformylation, la carboxylation et l'oxydation de paraffines sont les procédés les plus importants pour obtenir des acides gras synthétiques.

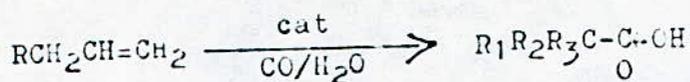
Hydroformylation (carbonylation).

C'est le procédé le plus important. On part d'oléfines obtenus par craquage, Ziegler ou SHOP.



Carboxylation.

Le procédé utilise la réaction de Koch. On part d'oléfines selon la réaction.



On obtient des acides hautement ramifiés connus sous le nom de "néo-acides" ou acides "versatiques".

Oxydation de paraffines.

Cette méthode est employée surtout en URSS et en Chine qui manquent d'huiles et de graisses. On emploie des n-paraffines linéaires dérivés de la pétrochimie.

On obtient en général les produits (en C₅-C₂₀) avec des nombres pairs et impairs d'atôme de carbone.

Ils contiennent beaucoup d'impuretés dont l'élimination rendrait les produits extrêmement chers.

II.1-3 Les méthylesters d'acides gras.

Ils sont obtenus directement par transestérification des triglycérides ou par estérification directe des acides gras. Le procédé le plus économique et le plus élégant est la transestérification.

Ces méthylesters peuvent être hydrogénés, amidés ou sulfonés (en position alpha) pour donner les dérivés correspondants (alcools gras, alcoolamides d'acides gras et alpha-sulfométhylester d'acides gras respectivement).

II.2 Procédés de fabrication, propriétés et applications techniques

des tensio-actifs anioniques. (A.O.S)

II.2-1 Sels d'acides gras (savons)

Ce sont les plus anciens tensio-actifs.



La préparation de ces produits se fait en saponifiant les huiles et les graisses ou en neutralisant les acides gras.

Les domaines d'applications sont:

- Détergents.
- Anti-corrosion.
- Plastiques.

II.2-2 Sulfates d'alcools gras: ce groupe est quantitativement, après les

éthersulfates, la plus importante partie des dérivés des alcools gras de la chaîne carbonique $C_{12}-C_{14}$ basés principalement sur les alcools gras de Coprah. Environ 40% des alcools gras de Coprah sont transformés en sulfates.

Les sulfates des acides gras à chaînes carbonique inférieure ou supérieure (C_6-C_{10} , $C_{16}-C_{18}$), jouent un rôle assez modeste pour le moment.

Leur fabrication se fait en sulfatant les alcools gras ou les coupes d'alcools gras avec du $ClSO_3H$ ou du SO_3 et en neutralisant les

produits obtenus avec de la soude, de l'ammoniaque ou les alcanolamines.

Les propriétés de ces sulfates dépendent

- de la longueur du groupe hydrophobe (lipophile).
- de la nature du contre-ion (cation).

En général c'est de bons mouillants, de bons moussants aux propriétés tensio-actives très efficaces.

II.2-3 Les alpha-oléfinesulfonates (A.O.S):

Ils sont fabriqués à partir des alpha-oléfines qui sont formées de longues chaînes d'atomes de carbone possédant à la fin une double liaison.

Les alpha-oléfines peuvent être obtenues de façons différentes à

partir des paraffines linéaires ou de l'éthylène.

- Les paraffines, longues chaînes hydrocarbonnées, sont craquées thermiquement (Wax-cracking) de manière à obtenir les oléfines de longueurs souhaitées.

L'éthylène est traité selon le procédé Ziegler/Natta pour obtenir les oléfines à longueur de chaîne souhaitée.

Les alpha-oléfine sulfonates sont produits en deux étapes.

- Sulfonation des alpha-oléfines.
- Neutralisation des acides résultants.

Le produit fini consiste en un mélange d'hydroxyalcansulfonates et d'oléfine sulfonates (67 et 33%) respectivement.

Chimiquement les AOS appartiennent à la même catégorie que les LAS. Cependant, par suite de leurs bonnes propriétés dermatologiques ils sont classés dans la famille des éthersulfates.

Les produits sont facilement biodégradables, ont de bonnes propriétés dermatologiques, un bon pouvoir moussant mais un médiocre pouvoir viscosant avec des électrolytes (doivent être combinés avec éthersulfates, alcanolamides ou oxydes d'amine).

Leur développement est parti des USA et du Japon qui disposent de grandes capacités d'alpha-oléfines en C₁₄-C₁₈.

Les domaines d'application sont les détergents et les cosmétiques.

II. 2-3-a Les modes d'obtention des alpha-oléfines. (7)

Les techniques de production des alpha-oléfines sont de deux types.

- Le cracking des cires.
- La polymérisation de l'éthylène.

Le cracking des cires

Les paraffines (cires) contenues dans les distillats lourds du pétrole et séparées par extraction lors de la fabrication des huiles

peuvent être soumises à un craquage thermique.

Les "Waxes" ($C_{22}-C_{30}$) contiennent surtout des n-paraffines et un peu d'iso et cycloparaffines.

La charge de cracking doit en principe contenir peu d'huiles de structures iso et cyclo si l'on veut obtenir des alpha-oléfines assez pures.

On peut soumettre au cracking des coupes paraffiniques plus légères obtenues par exemple par chloration à l'urée.

Une unité de cracking thermique des cires consiste en un four, une colonne de séparation primaire, une colonne de stabilisation puis une section de distillation.

La charge est vaporisée, mélangée à la vapeur (jusqu'à 40% en poids) puis entre dans un four tubulaire où le temps de séjour est de quelques secondes à 500-600 °C. La conversion par phase est faible (20-40%) une tempe directe par l'intermédiaire d'un fluide permet de produire la vapeur.

Le fractionnement primaire permet le recyclage de la partie non convertie de la charge.

On enlève les oléfines inférieures à C_5 ou C_6 à l'aide d'une colonne de stabilisation.

On sépare ensuite dans deux colonnes les coupes C_8-C_{10} et $C_{12}-C_{14}$ en tête et une fraction $C_{12}-C_{18}$ au fond.

Le cracking des n-paraffines ne donne pas uniquement des alpha-oléfines, mais aussi des petites quantités des diènes et de composés cycliques. Les rendements en oléfines de poids moléculaires élevés sont très variables suivant les conditions opératoires. On obtient toute la gamme des oléfines de C_2 à C_{n-1} si la charge paraffinique

contient des hydrocarbures jusqu'à 60% d'oléfines liquides contenant jusqu'à 90% d'alpha oléfines.

Cette méthode est surtout industrialisée par Shell qui fabrique par sulfatation directe du mélange un produit détergent.

Dans les figures 1,2 nous donnons les procédés de fabrication des alcools gras à partir des dérivées pétrochimiques.

Fig. 1

Procédé de fabrication des alcools gras naturels et synthétiques

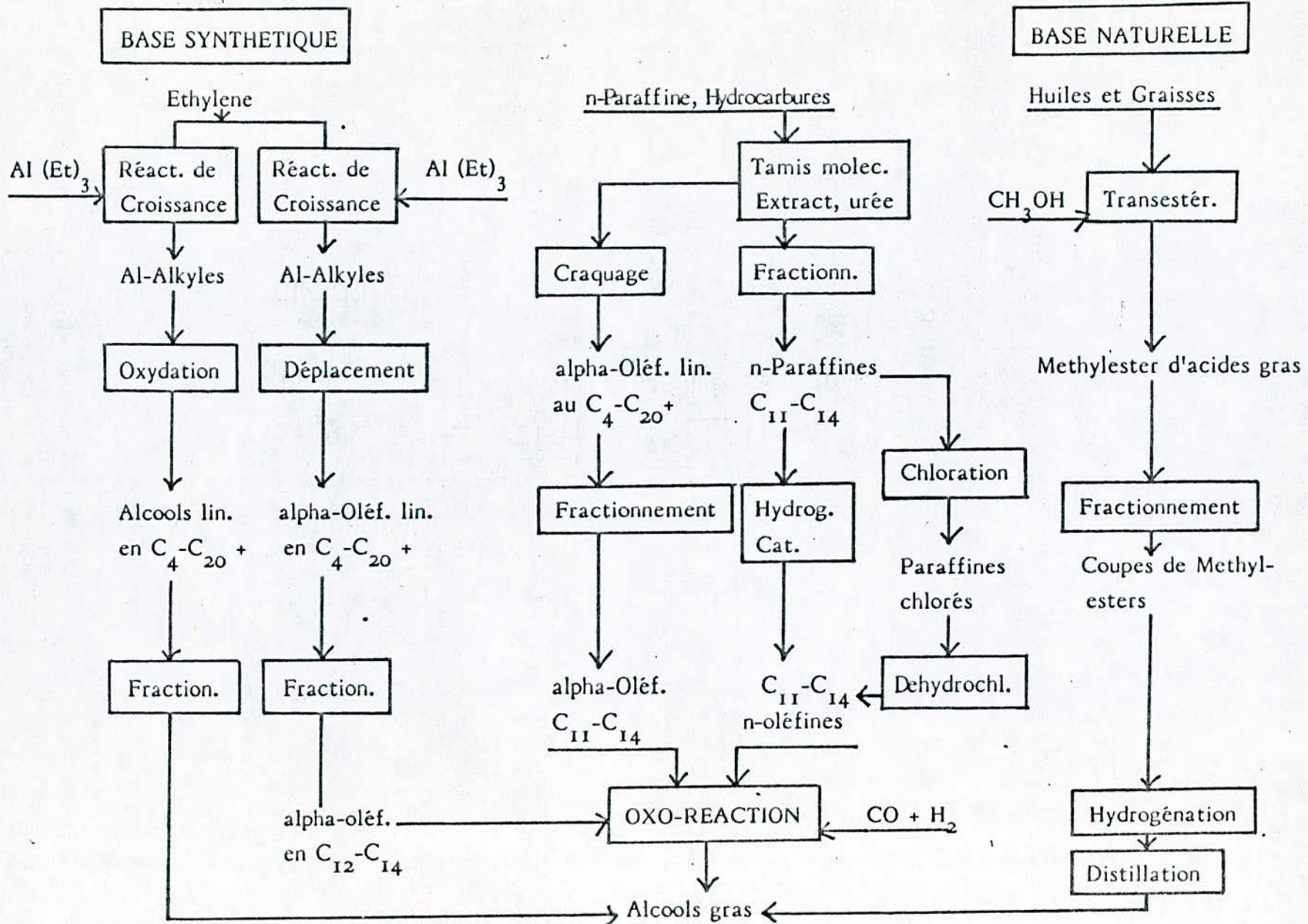
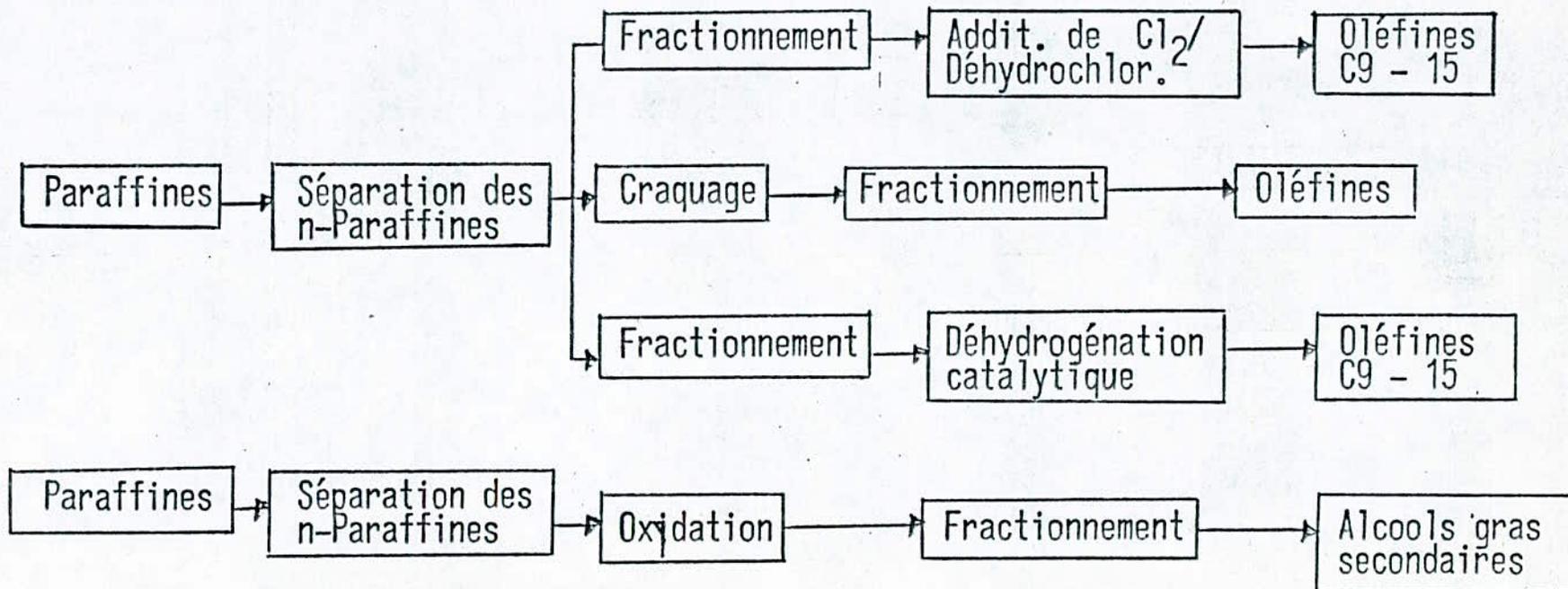


Fig '2

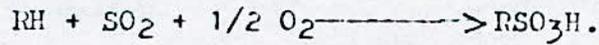
Procédé de fabrication d'alcools gras à partir de matières premières pétrochimiques



II. 2-4 Alcanes sulfonates secondaires.

Ces derniers contribuent dans la synthèse d'un détergent biodégradable:alcane sulfonate secondaire sodium.

Cette synthèse est basée sur une sulfoxydation:



Cette réaction se fait en présence des rayons U.V, elle est exothermique.

La neutralisation de l'acide sulfoné se fait avec une solution de soude à 50%. (Voir Fig n° 3)

Matières premières utilisées.

N-paraffine	(98%)	700 Kg
Dioxyde de soufre	(100%)	450 Kg
Oxygène	(99,5)	120 Kg
NaOH	(100)	180 Kg
Puissance électrique		500 KWh
Vapeur	(3,5bars)	3 000 Kg
Fuel		0,08.10 ⁶ kcal

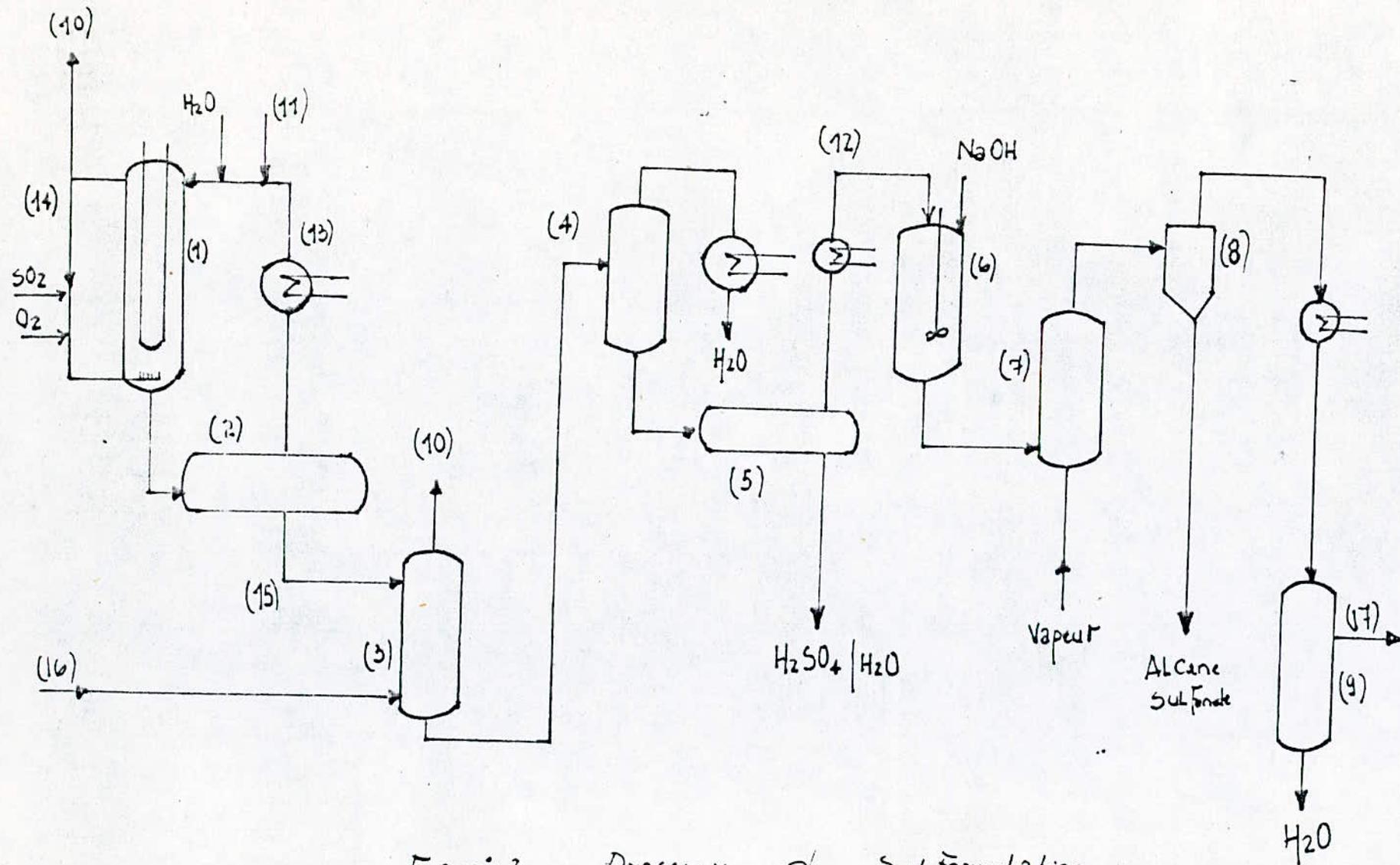


Fig n: 3 Processus de Sulfonation

Nomenclature.

- 1- Réacteur
- 2- Séparateur
- 3- Colonne d'évaporation
- 4- 1^{er} Séparateur après évaporation
- 5- 2^{ème} Séparateur après évaporation
- 6- Neutralisation avec NaOH
- 7- Evaporation après neutralisation
- 8- Séparateur pour récupérer les alcanes sulfonates secondaires
- 9- Séparation pour récupérer les normales paraffines
- 10- Dégagement des gaz
- 11- Introduction des normales paraffines
- 12- Introduction de l'acide sulfurique
- 13- Recyclage des n-paraffines
- 14- Recyclage des gaz
- 15- Phase acide
- 16- Air (O₂)
- 17- Récupération des n-paraffines

II. 2.5. Sulfonates d'alkylbenzène.

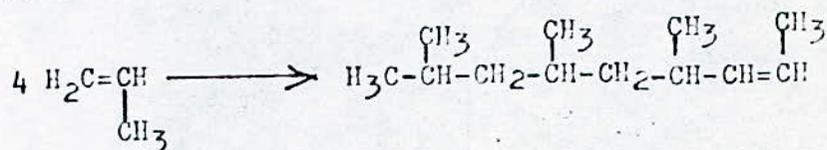
Ils sont quantitativement les plus importants tensio-actifs d'origine pétrochimique. Le groupe alkyl avec 10-14 atomes de carbone constitue ici aussi la partie hydrophobe de la molécule tensio-active.

Ces produits furent préparés avant la deuxième guerre mondiale à partir de fractions de "Kogasin" du procédé de FISCHER-TROPSCH. La chloration avec le benzène (alkylation selon Friedel-Crafts), la sulfonation (oléum) et la neutralisation des produits obtenus aboutirent aux sulfonates.

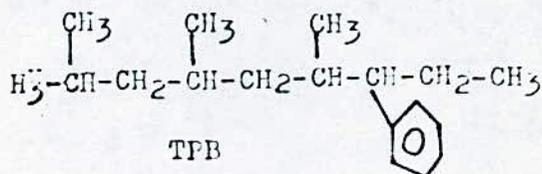
L'importance industrielle de ces produits commença après la guerre quand avec le développement irrésistible de la pétrochimie, de grandes quantités de propène furent disponibles.

En partant du propène, la fabrication des sulfonates se divise en quatre phases:

- oligomérisation du propène au tétramère correspondant qui est fortement ramifié.



- alkylation du benzène en présence de AlCl_3 ou HF pour donner le tétrapropylenbenzène (TPB).



- sulfonation du TPB (oléum, H_2SO_4)
- Neutralisation de l'acide sulfonique obtenu par suite de sa

biodégradabilité insuffisante (famification du groupe alkyl), l'utilisation de ces groupe a été réduite ou interdite dans beaucoup de pays (Europe,USA,Japon etc.)

les alkylbenzènes linéaires (LAB) furent alors développés à la place des TPB.Ces produits biodégradables à plus 90%,répondent aux législation sur l'environnement.Pour fabriquer les LAB des n-chlor-paraffines et des alpha-oléfines internes linéaires sont à côté du benzène utilisés.

La sulfonation industrielle de ces LAB se fait avec du SO₃ en continu ou en batch.Les produits obtenus contiennent en général au moins 5% d'acide sulfonique.

La neutralisation de cet acide (soude,potasse ou alcanolamine) fournit les sulfonates.

II.2-5-a. Production et coût estimés par UOP pour les détergents alkylate linéaire.(15)

Matières premières	Quantité annuelle	Unité	Prix ¢	Coût annuel ¢
Benzène	37 928 000	Lb	21	7 964 880
Paraffine linéaire	91 392 000	Lb	15	13 708 800
Acide anhydrique	260 000	Lb	45	117 000
Produits chimiques				172 089
Total				21 962 769
Utilités				
Puissance	27 887 200	Kwh	3,5	976 052
Refrigeration	1 821 000	Mgal	3,5	63 875
Fuel	1 243 000	MMBTU	250	3 107 500
Vapeur	37 000	MLb	358	133 176
Total				4 280 603

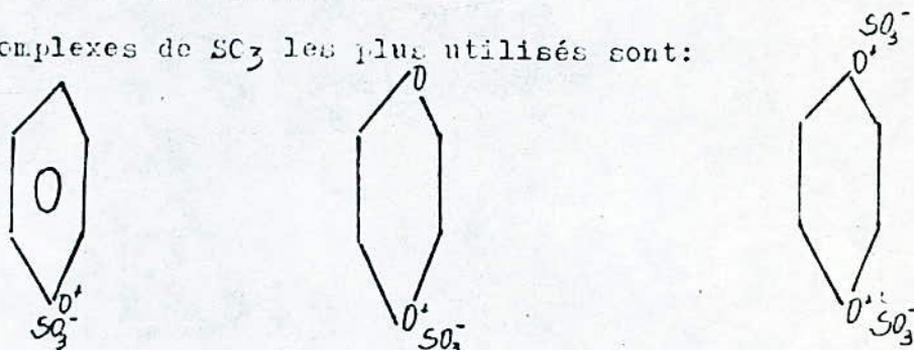
II.2.6. Sulfonation. (16)

Comme agent de sulfonation, le plus souvent on utilise l'oléum et ses complexes, le SO_2 , l'oxygène et l'acide chlorosulfurique. L'utilisation de l'oléum comme agent de sulfonation a les avantages suivants:

- vitesse élevée de la réaction.
- un taux de conversion élevé.

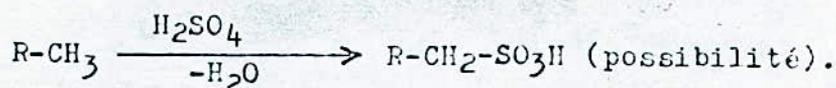
L'oléum sous forme de complexe est utilisé lorsque la sulfonation directe n'est pas possible.

Les complexes de SO_3 les plus utilisés sont:



Les alcanes ne réagissent pas avec l'acide sulfurique concentré. Cependant les alcanes de chaînes supérieures réagissent avec l'oléum à une température d'ébullition de l'alcane.

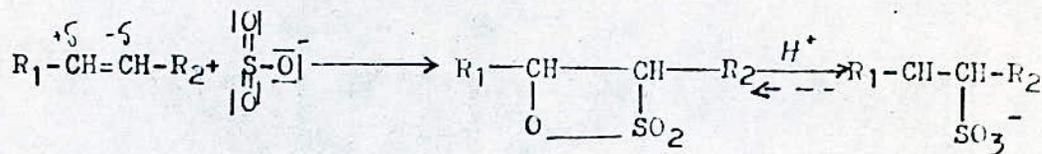
La réaction conduit à la formation des acides éthylsulfoniques



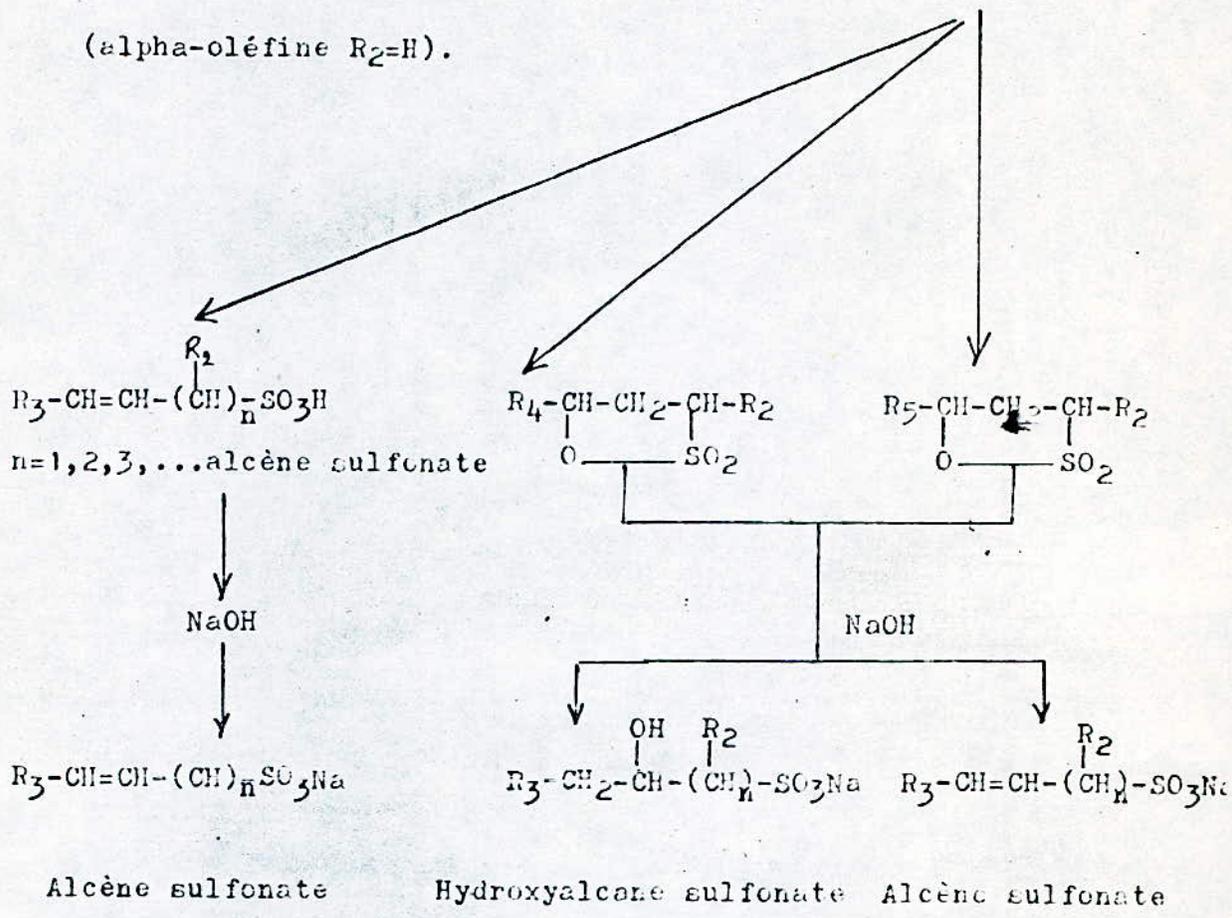
La sulfonation des alcènes dépend de l'agent de sulfonation et des conditions opératoires. L'éthylène et ses homologues à une température d'environ $50^\circ C$ réagissent avec l'acide sulfurique concentré.

Mécanisme de sulfonation avec l'oléum accordé par Mori et

Okunura (19).



(alpha-oléfine $R_2=H$).



P A R T I E

E X P E R I M E N T A L E

Partie expérimentale I.

I. Introduction.

L'objet dans cette première partie est de concevoir un appareil didactique mettant en oeuvre une opération unitaire pour la récupération des normales-paraffines à partir d'une charge ex-pétrolière, le gasoil.

Pour ce faire nous avons réalisé ce travail dans l'atelier de mécanique, en occurrence les diverses réalisations: soudures, tours, mises en formes.

Suite à cette conception, nous avons essayé d'améliorer le rendement en normales-paraffines récupérées, à partir de la fraction pétrolière: gasoil.

II. Rappel du mécanisme de récupération des normales-paraffines.

Plusieurs travaux cités en littérature (10) (11) (12) et aussi par des projets de fin d'études (17) (20) et thèse (21) précédentes, ont optimisé les conditions opératoires de cette récupération.

A une charge pétrolière (gasoil) on ajoute une quantité de normale-paraffine en présence d'un activateur et d'un solvant. Le mélange est chauffé à une température donnée, agité pendant un certain temps. Le complexe formé est cassé par l'eau chaude. Deux phases sont en présence la normale paraffine (liquide) et l'urée en solution.

Le mélange peut aussi passer sur un filtre-pressé et le gâteau (normale-paraffine) est récupéré.

Le schéma du principe est donné par la figure 4.

Le mode de fabrication du prototype est donné en Annexe.

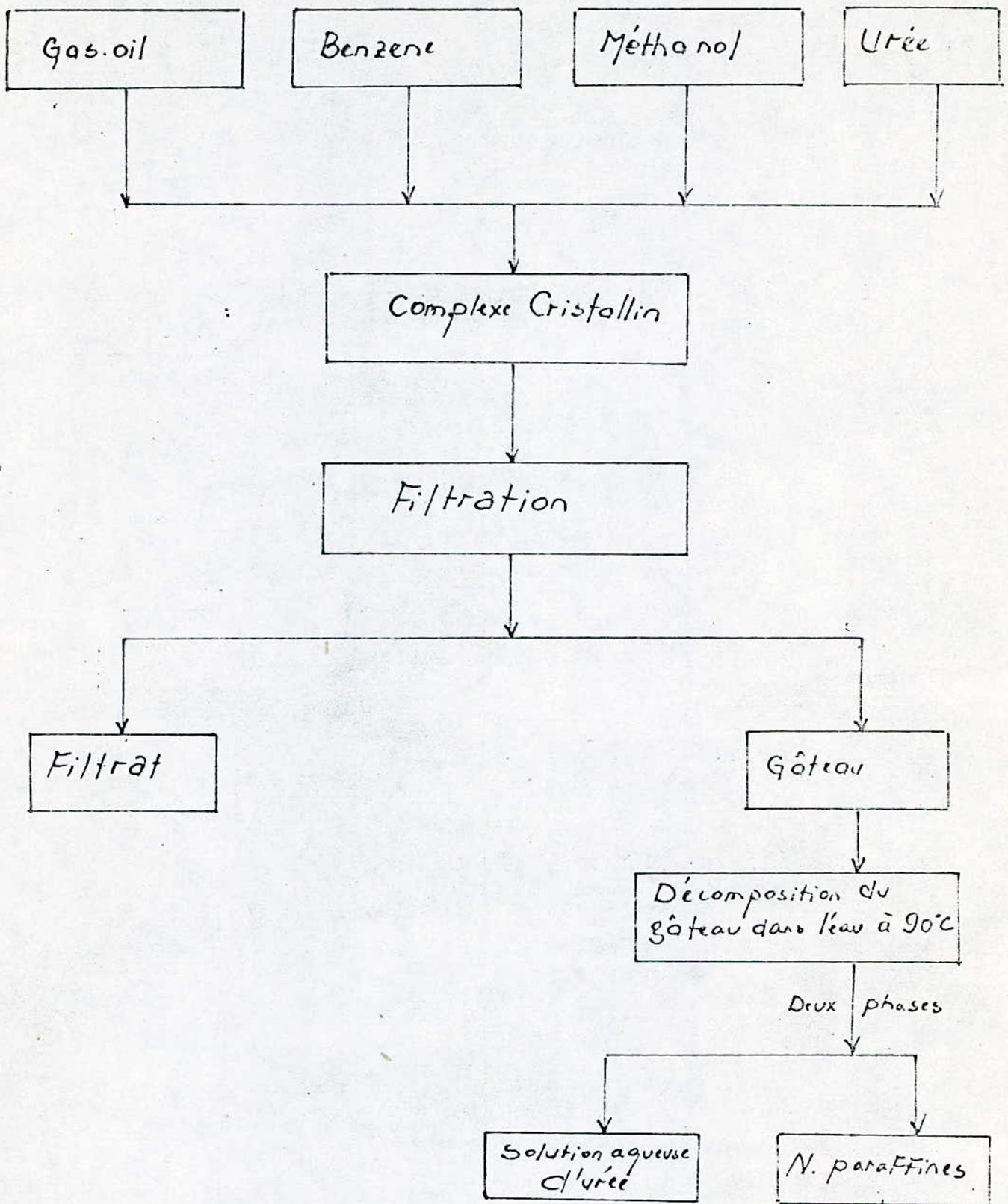


Fig:4 Procédé de récupération des normales - paraffines

III. Mise en marche de l'appareillage.

Une fois l'appareil conçu et réalisé, nous sommes passés à l'étape opérationnelle, de sorte que nous avons pris les paramètres déjà optimisés (17) (20) (21) pour la récupération des normales-paraffines à partir du gasoil. Ces optimats sont:

volume du gasoil : 2l

volume du benzène : 300 cc

volume du méthanol : 300 cc

masse de l'urée : 600g

temps de contact : 30 mn

température réactionnelle : 60 °C.

Vitesse d'agitation : 250 tours.mn⁻¹

rendement des normales-paraffines récupérées : 36,37

III-1. Mode opératoire:

Nous introduisons dans le réacteur 2l de gasoil, 300 cc de benzène, 300 cc de méthanol et 600 g d'urée.

La vitesse d'agitation étant maintenue constante à 250 tr.mn⁻¹.

Le réfrigérant en cuivre assure la condensation des vapeurs qui se forment.

Le réacteur est placé dans un bain d'huile chauffé à 60 °C, ceci à l'aide de résistances chauffantes reliées à un système de régulation permettant de maintenir la température constante.

Après un temps de contact de 30 mn, le mélange réactionnel est conduit vers le filtre-pressé à l'aide d'une pompe

centrifuge E.I.V.S.

Le gâteau ainsi formé est détruit dans un bain marie en cuivre, ceci avec de l'eau chauffée à 90 °C, ce qui nous permet d'obtenir deux phases: une phase organique supérieure et une autre constituée de la solution aqueuse d'urée.

III. 2. Optimisation.

L'analyse du filtrat et de la fraction mère par chromatographie en phase gazeuse nous a permis d'évaluer le rendement en normales paraffines récupérées de sorte que ce dernier est de: 45,74% (Voir chromatogrammes 1, 2 et 3)

III. 5. Commentaire:

Nous remarquons que nous avons amélioré le rendement en normales paraffines récupérées.

IV. Analyses physiques

1^{er} Gasoil.

indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4635$

Densité $d_4^{20} = 0,8520$

Point d'anilino (°C) = 71,

POINT de congélation (°C) = -15

point initial (°C) = 237

point final (°C) = 333

Poids moléculaire (grs) = 220

% poids en aromatiques = 13,12

% poids en naphténiqne = 25,15

% poids en iso et n-paraffines = 61,73

2^{ème} Méthanol:

Indice de réfraction $n_D^{20} = 1,3592$

Densité : $d_4^{20} = 0,7917$

3^{ème} Benzène:

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,4934$

$d_4^{20} = 0,8742$

4^{ème} Urée:

Température de fusion = 133 °C

Urée technique à 45%

5^{ème} Propriétés physiques des n-paraffines obtenues.

$d_4^{20} = 0,8216$	$n_D^{20} = 1,4564$	PA = 75 °C
---------------------	---------------------	------------

La méthode empirique n.d.PA (connaissant le point d'anilino, densité et de l'indice de réfraction), nous a permis d'évaluer la composition centésimale de cette coupe paraffinique obtenue.

% poids en aromatiques = 6,7

% poids en naphthénique = 26,5

% poids en iso et n-paraffines = 66,8

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse donne :

% en poids en n-paraffines = 81,7

Température de congélation = -1 °C

La distillation ASTM donne les valeurs suivantes

PI = 184 °C

PF = 348 °C

6^{ème} Propriétés physiques du filtrat

$d_4^{20} = 0,8362$	$n_D^{20} = 1,4678$	PA = 61 °C	$T_{cong} = -32 °C$
---------------------	---------------------	------------	---------------------

La distillation ASTM donne les valeurs suivantes:

PI = 136 °C

PF = 332 °C

7^{ème} Analyses par chromatographie en phase gazeuse

L'appareil utilisé est du type de PYE UNICAM

série 304 chromatograph.

Les conditions opératoires utilisés sont; maintenues inchangées:

- Gaz vecteur : N₂, débit : 30 ml.mn⁻¹ ; pression d'entrée: 3 bars
- Hydrogène+ Azote , débit: 66 ml.mn⁻¹; pression d'entrée de H₂: 2 bars
- N₂ + H₂ + Air, débit : 393 ml. mn⁻¹; pression d'entrée de l'air: 2 bars

Les conditions opératoires utilisés sont:

- ▶ Température de colonne : programmation de 80 à 250 °C
- Facteur de chauffe 6 °C.mn⁻¹
- Température de l'injecteur : 300 °C
- Température du détecteur : 300 °C
- Vitesse du papier : 5 mm.mn⁻¹
- Atténuation : 16
- Sensibilité : 1
- Quantité injecté : 0,1 micro litre

1^{er} colonne OV.17

En verre L=1,5 m , diamètre intérieur = 4 mm

phase stationnaire : 3% d'OV 17, AQ, 100-120 mesh

2^{ème} colonne SE30

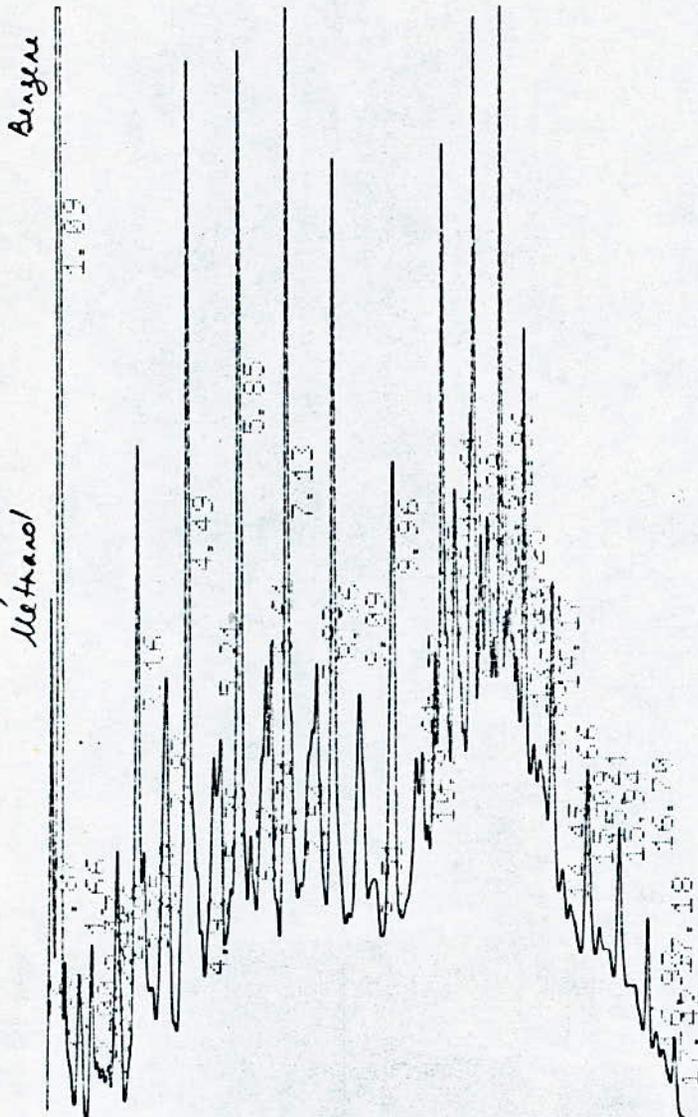
En verre L=1,5, diamètre intérieur = 4 mm

10% phase stationnaire, support CS, 100-120 mesh

CS (Silanisé acide washed diatomite "C")

- ▶ De plus nous donnons dans la partie Annexe la programmation de température qui a été suivie pour les chromatogrammes N° 1 et 2.

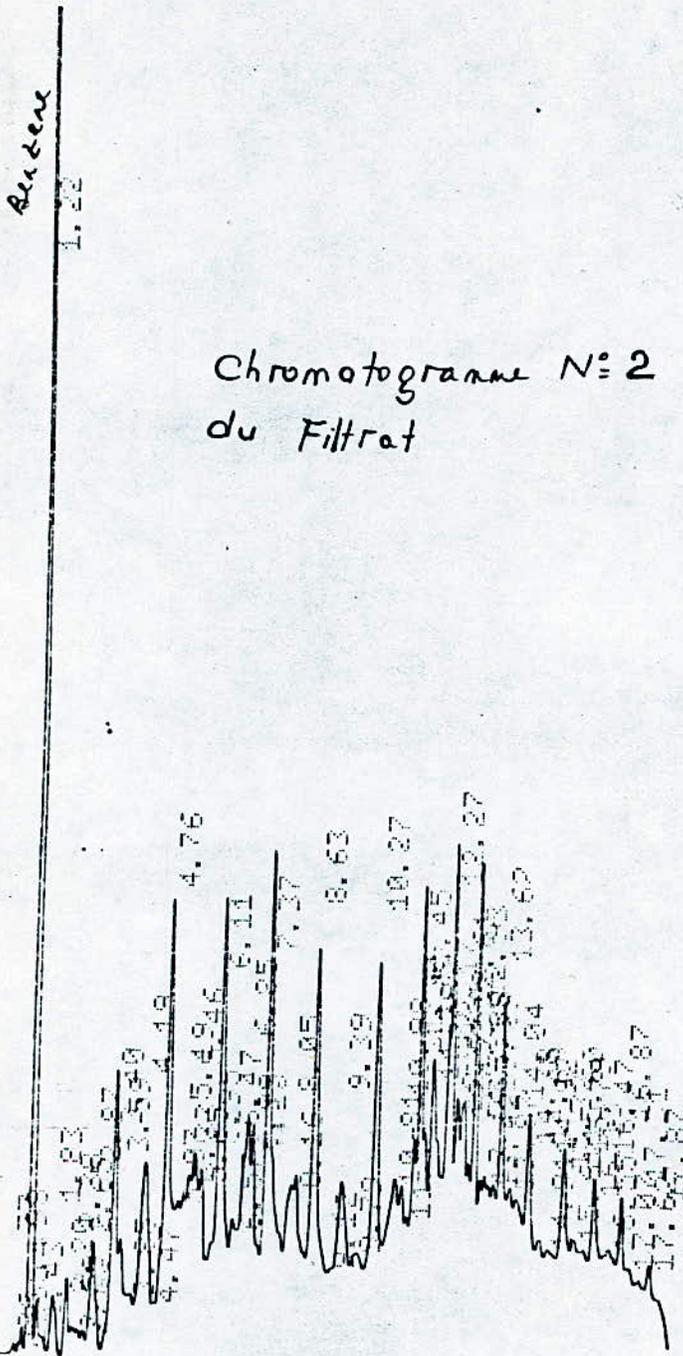
CHANNEL A INJECT 05/05/19 13:11:42



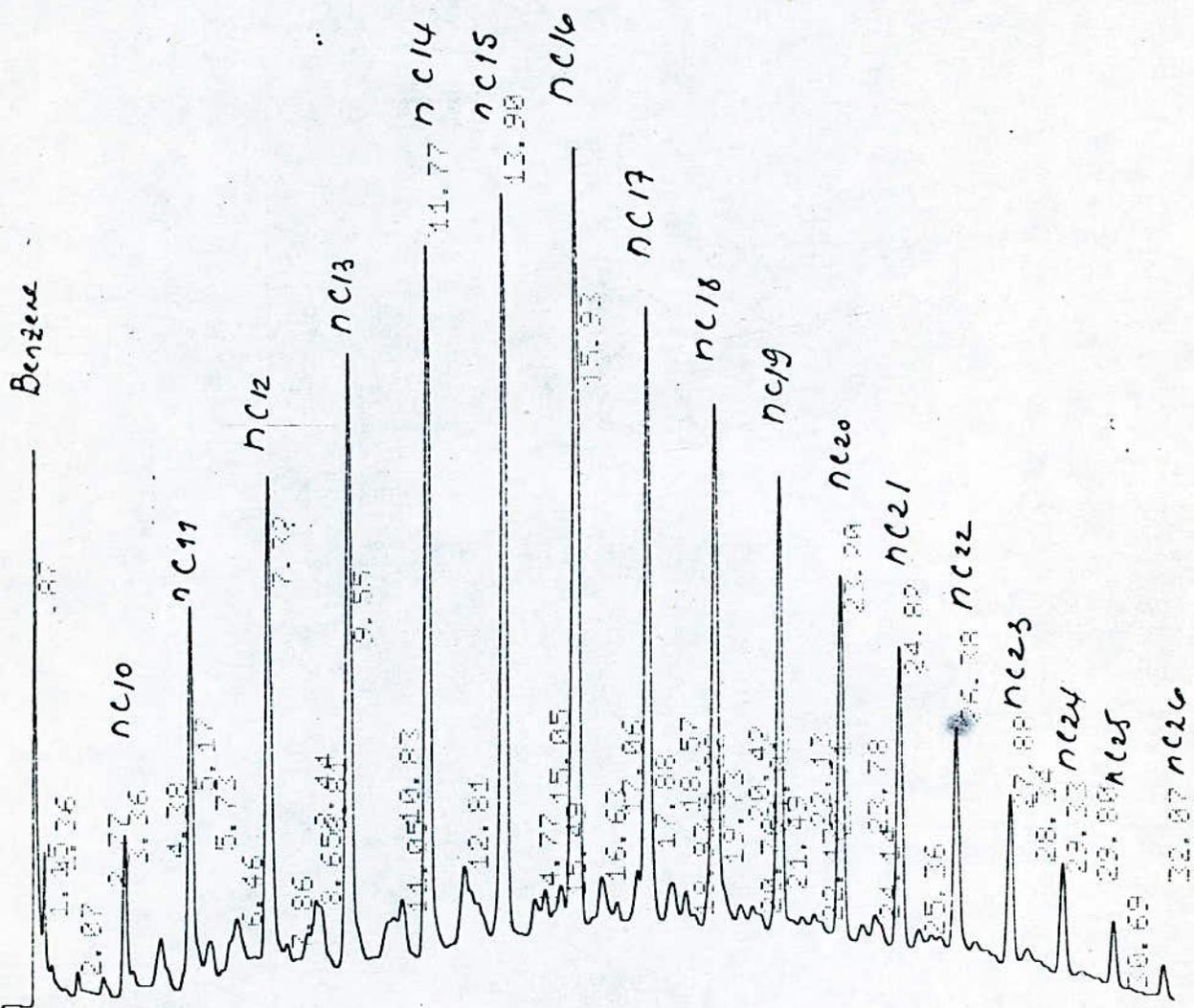
Chromatogramme N°1 de
La Fraction mère

CHANNEL A INJECT

00:23:09



CHANNEL A INJECT 05/05/19 15:35:34



Chromatogramme 3 de la phase organique
 récupérée lors de l'expérience V_n

Partie expérimentale II

I. Introduction:

Dans cette deuxième partie nous avons comme but de synthétiser un détergent biodégradable à partir des normales-paraffines récupérées par chloration du gasoil.

Pour mener à bien cette synthèse, nous avons utilisé un process pour obtenir des alpha-oléfines à partir des normales-paraffines.

Ces alpha-oléfines une fois sulfonées donnent des (A.O.S) alpha-oléfines sulfonates qui constituent la base de détergents biodégradables.

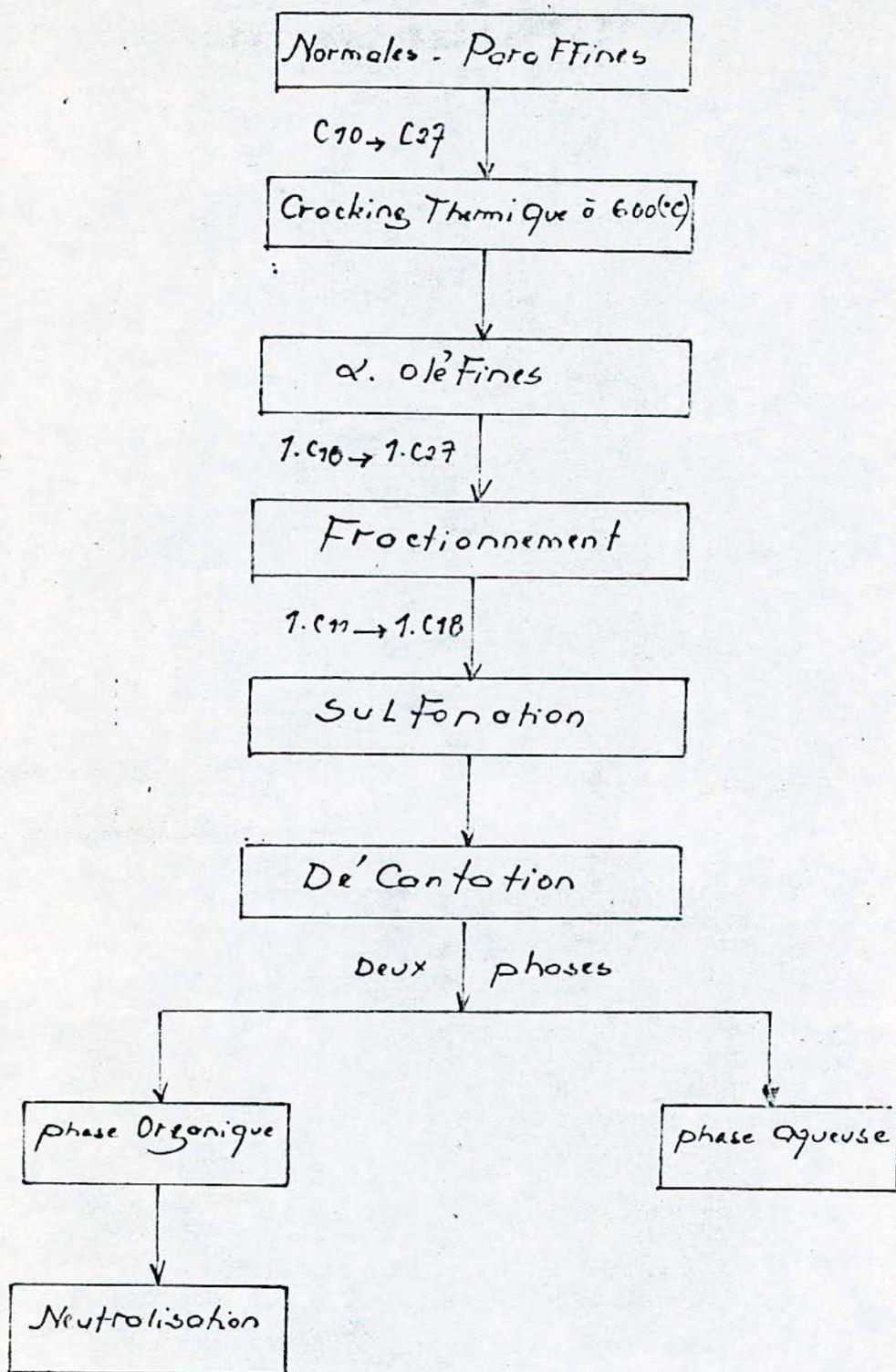


Fig: 8 Procédé de synthèse des A.O.S

II. Obtention des alpha-oléfinos à partir des n-paraffines.

1. Conception et réalisation d'un process pour le cracking thermique des alpha-oléfinos.

Un réacteur de 93 cc de volume a été raccordé à une pompe doseuse par sa partie postérieure.

L'autre partie, antérieure, passe à travers un four tubulaire, de sorte qu'à la sortie nous lui avons relié un erlen meyer.

La pompe doseuse, est reliée à un bac par des conduites.

(Voir figure 9, 10).

2. Mode opératoire.

Nous introduisons 1l de normales-paraffines dans le bac.

Nous affichons une température de 600 °C au four tubulaire (Affichage digitale).

Nous actionnons la pompe doseuse en ouvrant la vanne du bac.

Le produit passe à travers un long circuit pour arriver à l'entrée du réacteur.

Le temps de séjour est de quelques secondes.

Ce dernier ressort de la partie antérieure et est recueilli dans l'erlen meyer, les gaz s'échappent par une sortie dans l'erlen meyer.

La conversion volumique est de 90%, c'est à dire que sur 1l de n-paraffines, nous recueillons 0,9 l d'alpha-oléfinos.

L'opération a duré une heure, d'où un débit de

$$1\ 000\ \text{cc} / 3\ 600\ \text{s} = 0,28\ \text{cc} / \text{s}.$$

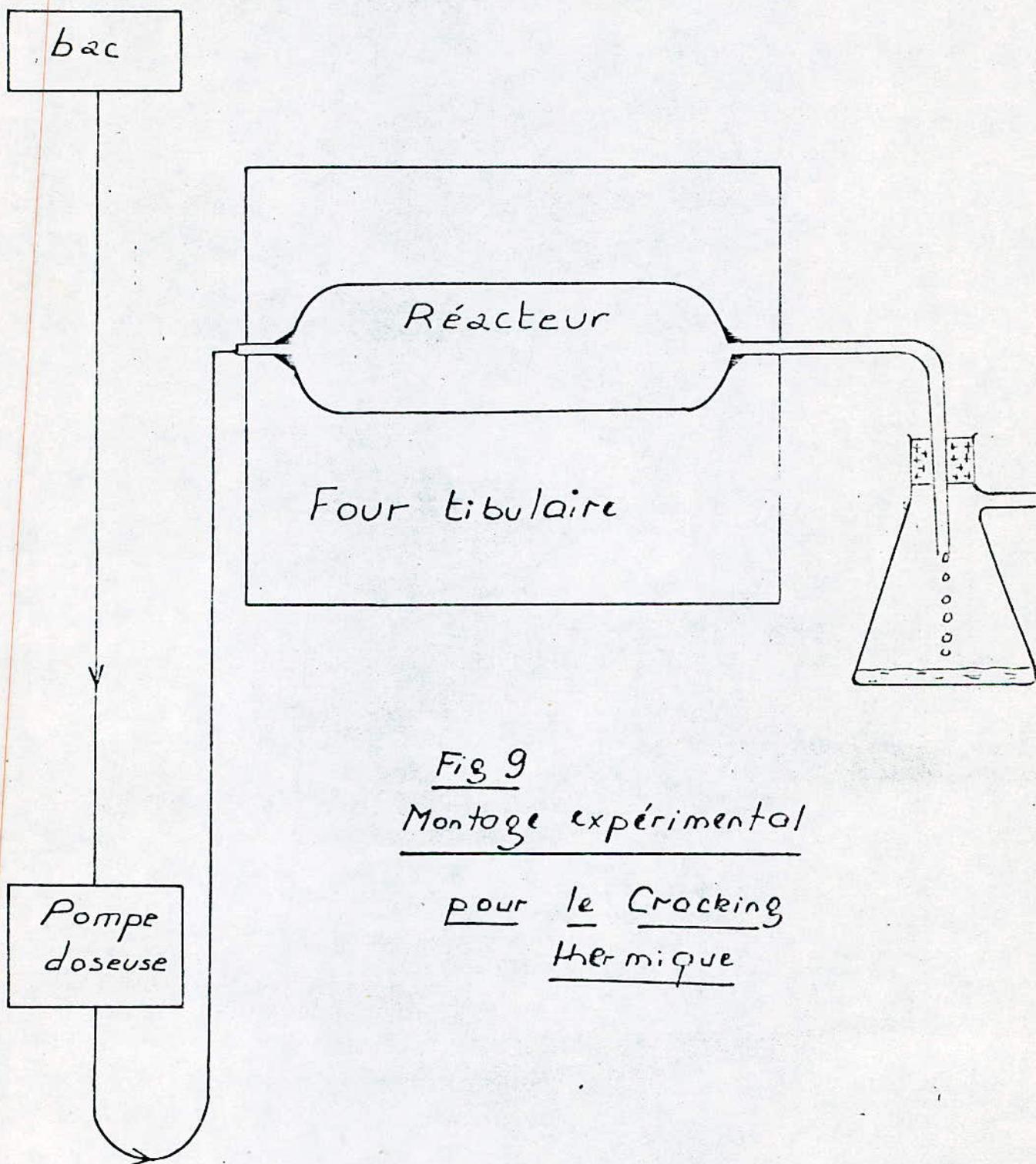
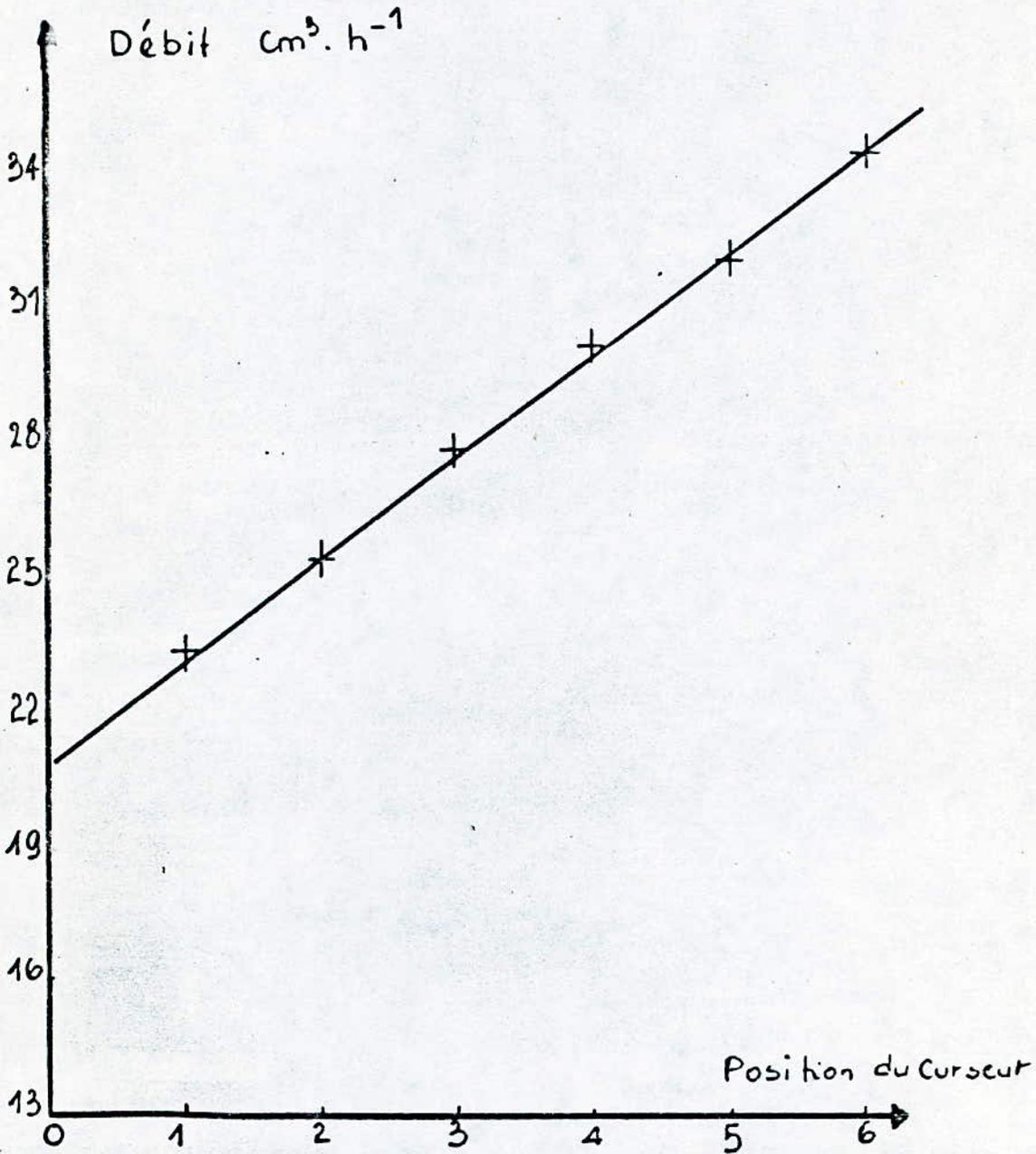


Fig 9
Montage expérimental

pour le Cracking
thermique

Fig 10

Etalonnage de la pompe



3. Propriétés physiques des normales-paraffines.

$$d_4^{20} = 0,8225$$

$$n_D^{20} = 1,4592$$

$$PA = 79 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Température de congélation = $-1 \text{ } ^\circ\text{C}$

La distillation ASTM donne:

point initial = $186 \text{ } ^\circ\text{C}$

point final = $352 \text{ } ^\circ\text{C}$

La méthode empirique nous a donné (ndPA)

% poids en aromatiques = 10,6

% poids en naphténiques = 20,2

% poids en iso et n-paraffines = 69,2

La chromatographie en phase gazeuse donne:

% en n-paraffines = 74,11.

4. Analyses et identification des alpha-oléfinés par chromatographie en phase gazeuse.

a. Propriétés physiques après le cracking thermique.

$d_4^{20} = 0,8168$	$n_D^{20} = 1,4534$	PA = 60 °C	$T_{cong} = -1° C$
---------------------	---------------------	------------	--------------------

Commentaire:

Ces premières analyses montrent et la densité et le PA ont diminué.

b. Identification par chromatographie en phase gazeuse.

A l'aide de l'étalon 1.dodécène et sur deux colonnes différentes la SE 30 et l'OV 17 nous avons pu identifier ce dernier dans notre échantillon (n-paraffine après cracking).

De sorte qu'une nette exaltation est visible sur les chromatogrammes (Voir chromatogrammes 4,5,6 et 7).

De plus il y a équidistance entre les pics, ce qui nous incite à supposer que ces derniers appartiennent à la même famille.

Sachant que les normales-paraffines ont été identifiées par des étalons.

Nous prenons comme temps de référence celui du 1.dodécène pour les normales-paraffines après cracking et celui du dodécane des normales-paraffines.

Nous traçons sur une même courbe $\frac{t_r - t_G}{t_G}$ en fonction

du nombre de carbone, en supposant éventuellement que le pic qui suit après celui du 1. dodécène correspond au 1. tétradécène.

Nous obtenons deux droites. (Voir figure 11, 12)

Nous considérons la relation de Kovats qui consiste à tracer $\log t_r$ en fonction de la température d'ébullition pour les normales-paraffines.

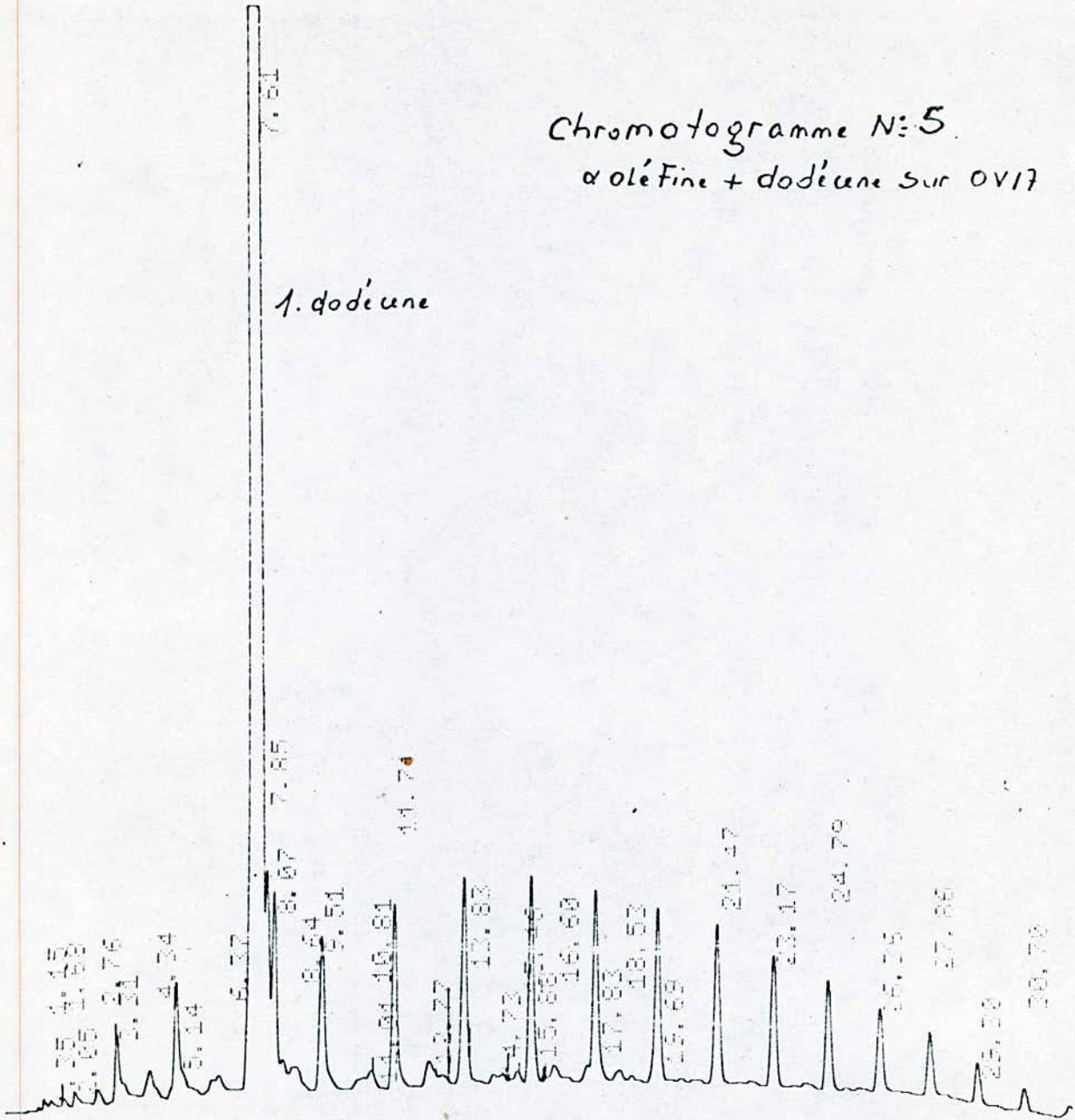
Le tracé nous donne une droite. A partir de cette dernière nous pouvons extrapoler les températures d'ébullition des normales-paraffines après cracking.

Les résultats prouvent que ces températures correspondent bien à celles des alpha-oléfinés.

(Voir tableaux 1, 2)

Chromatogramme N° 5.
α oléfine + dodécane sur OV17

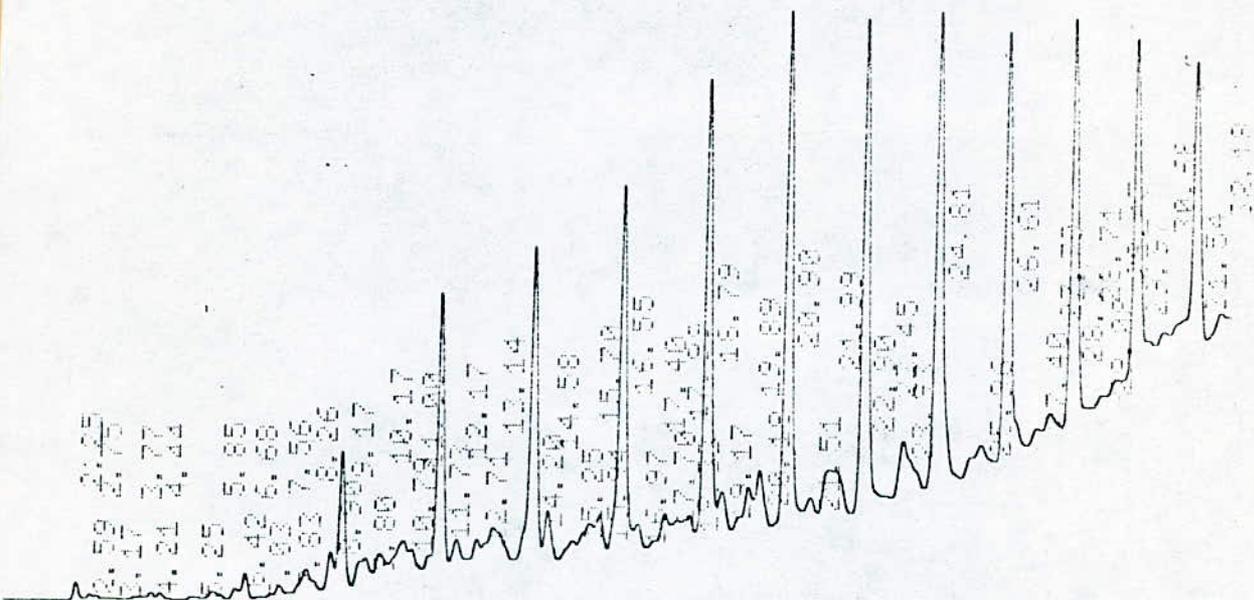
1. dodécane



511 - 57 -

CHROMATOGRAPHIE GAZOUSE

Chromatogramme N° 6
α.Oléfine sur SE 30



Composés	t_r	$\frac{t_r - t_s}{t_s}$	$\log t_r$	$t_{eb}(^{\circ}C)$	% massique
C ₁₂	7,32	0	0,86	216,2	6,244
C ₁₃	9,55	0,30	0,98	234,0	7,134
C ₁₄	11,77	0,60	1,07	252,5	8,042
C ₁₅	13,90	0,90	1,14	270,5	10,879
C ₁₆	15,93	1,18	1,20	287,5	7,695
C ₁₇	17,06	1,33	1,23	303,0	6,960
C ₁₈	18,37	1,54	1,26	317,0	5,060
C ₁₉	20,42	1,79	1,31	330,0	3,389
C ₂₀	22,13	2,02	1,35	344,0	3,933

normales paraffines tableau 1

Composés	t_r	$\frac{t_r - t_3}{t_3}$	$\log t_r$	$t_{eb} (cc)$ experim	$t_{eb} (cc)$ theorique	% d'erreur	% massique
1. C12	8,07	0	0,90	212	213,57	0,73	1,473
1. C13	9,51	0,30	0,98	234	232,78	0,52	1,191
1. C14	11,71	0,60	1,06	253	257,10	0,75	1,491
1. C15	13,83	0,90	1,14	269	268,39	0,23	1,725
1. C16	15,46	1,18	1,19	286	284,87	0,40	1,666
1. C17	17,83	1,33	1,25	301	300,06	0,31	1,839
1. C18	19,69	1,54	1,29	313	314,65	0,52	1,493
1. C19	21,47	1,79	1,33	326	328,80	0,76	1,303
1. C20	23,17	2,02	1,36	339,5	341,70	0,64	1,078

α -oléfines

tableau 2

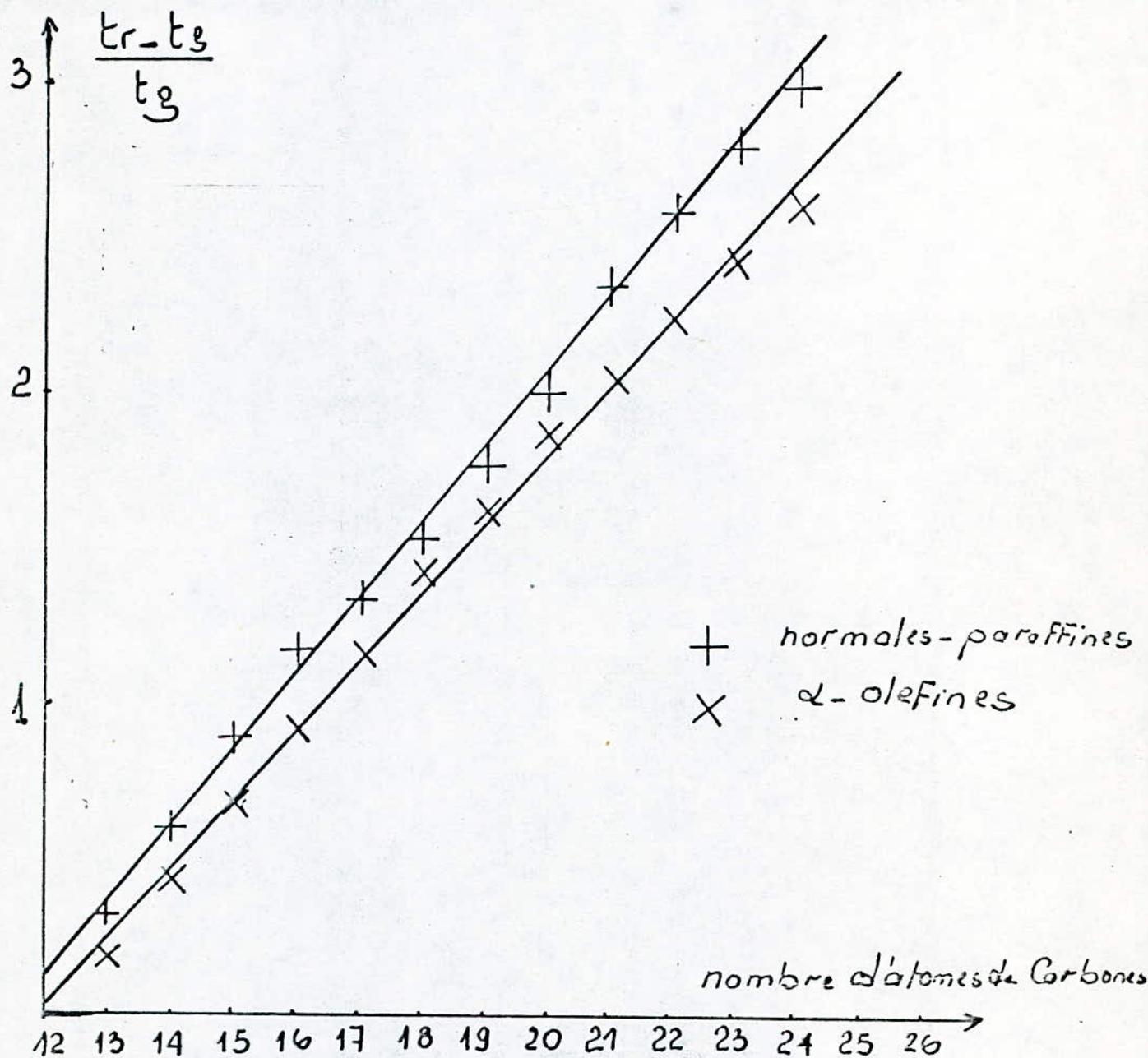


Fig 11

Curbes donnant $\frac{tr - tg}{tg}$ en fonction du
nombre d'atomes de Carbones

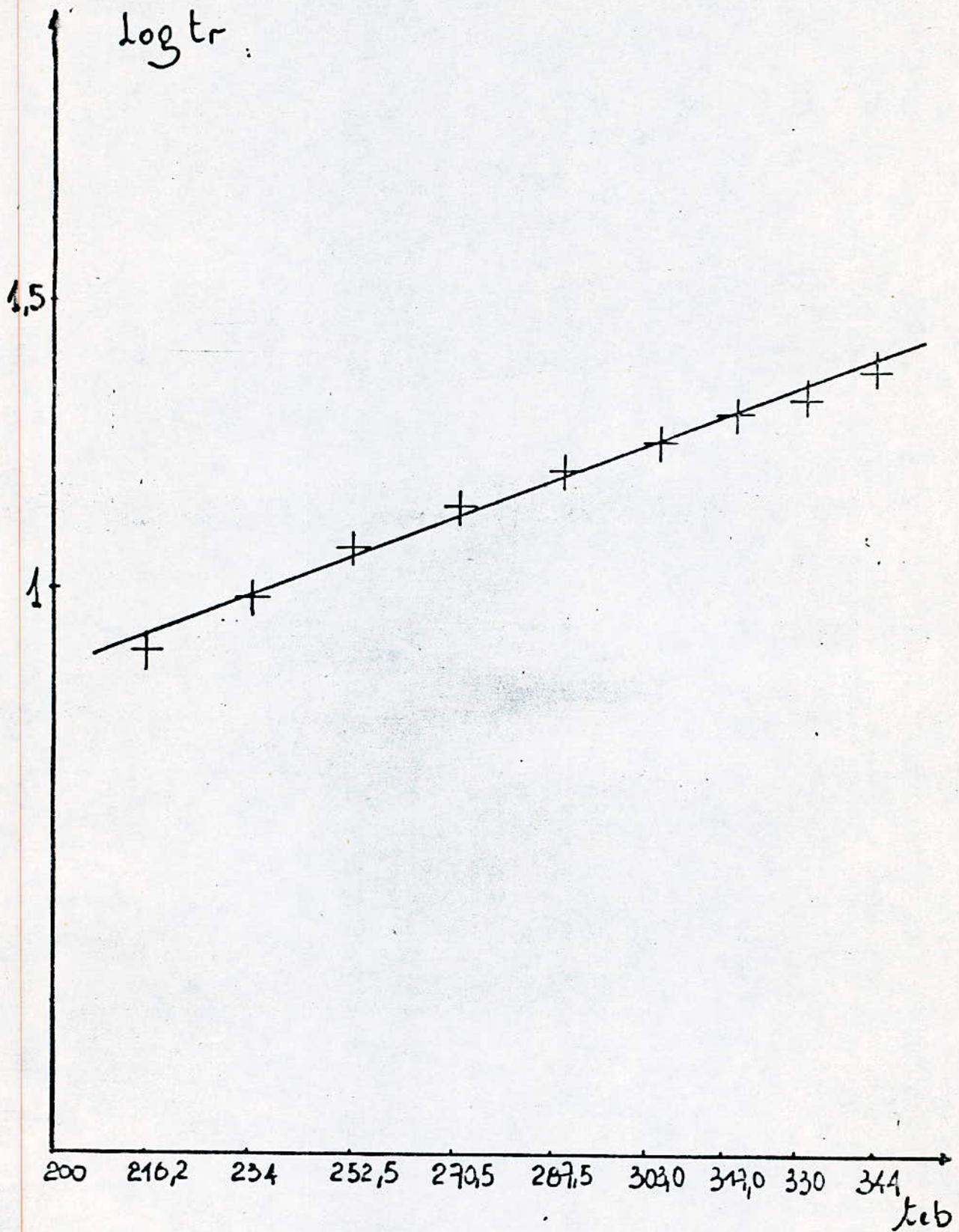


Fig 12 log tr = f (teb)

III. Fractionnement.

Cette étape est nécessaire puisque nos alpha-oléfines contiennent de longues chaînes, du C₁₀ au C₂₇.

Or les chaînes qui donnent une bonne contribution à nos détergents sont moyennes.

Elles sont comprises entre le C₁₁ et C₁₈.

Pour ce faire nous avons réalisé un fractionnement dans le domaine de température suivant:

$190 < T < 320$ °C, ce domaine nous permet de recueillir les chaînes citées.

La conversion volumique est de 70%.

Analyses physiques.

$$PA = 58 \text{ °C}$$

$$n_D^{20} = 1,4510$$

$$d_4^{20} = 0,8106$$

IV. Sulfonation:

1. Alpha-oléfinnes + H₂SO₄ + SO₃

a. Caractéristiques des produits utilisés

- Acide sulfurique à 98% (Acide sulfurique très pur)

Il = 1,84 kg

- Acide sulfurique fumant à 30% de SO₃

Il = 1,94 kg

b. Mode opératoire:

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, nous introduisons au début 30 cc d'alpha oléfinnes.

A l'aide de l'ampoule à brome et goutte à goutte, nous mélangeons 35 cc d'acide sulfurique.

Nous augmentons la température réactionnelle jusqu'à 50 °C en introduisant également 15 cc de SO₃.

Nous maintenons cette température pendant deux heures.

Une fois le temps de contact écoulé, le mélange est ensuite introduit dans une ampoule à décantation.

La décantation est relativement facile à opérer, elle donne deux phases (immédiatement).

Une phase organique noire, et une autre aqueuse blanche.

Nomenclature.

Désignation

- Sortie d'eau 1
- Ampoule à brome 2
- Entrée d'eau 3
- Thermomètre 4
- Cristalliseur 5
- Ballon tricol 6
- Mélange réactionnel 7
- Barreau magnétique 8
- Réglage de la vitesse d'agitation 9
- Réglage de chauffe 10

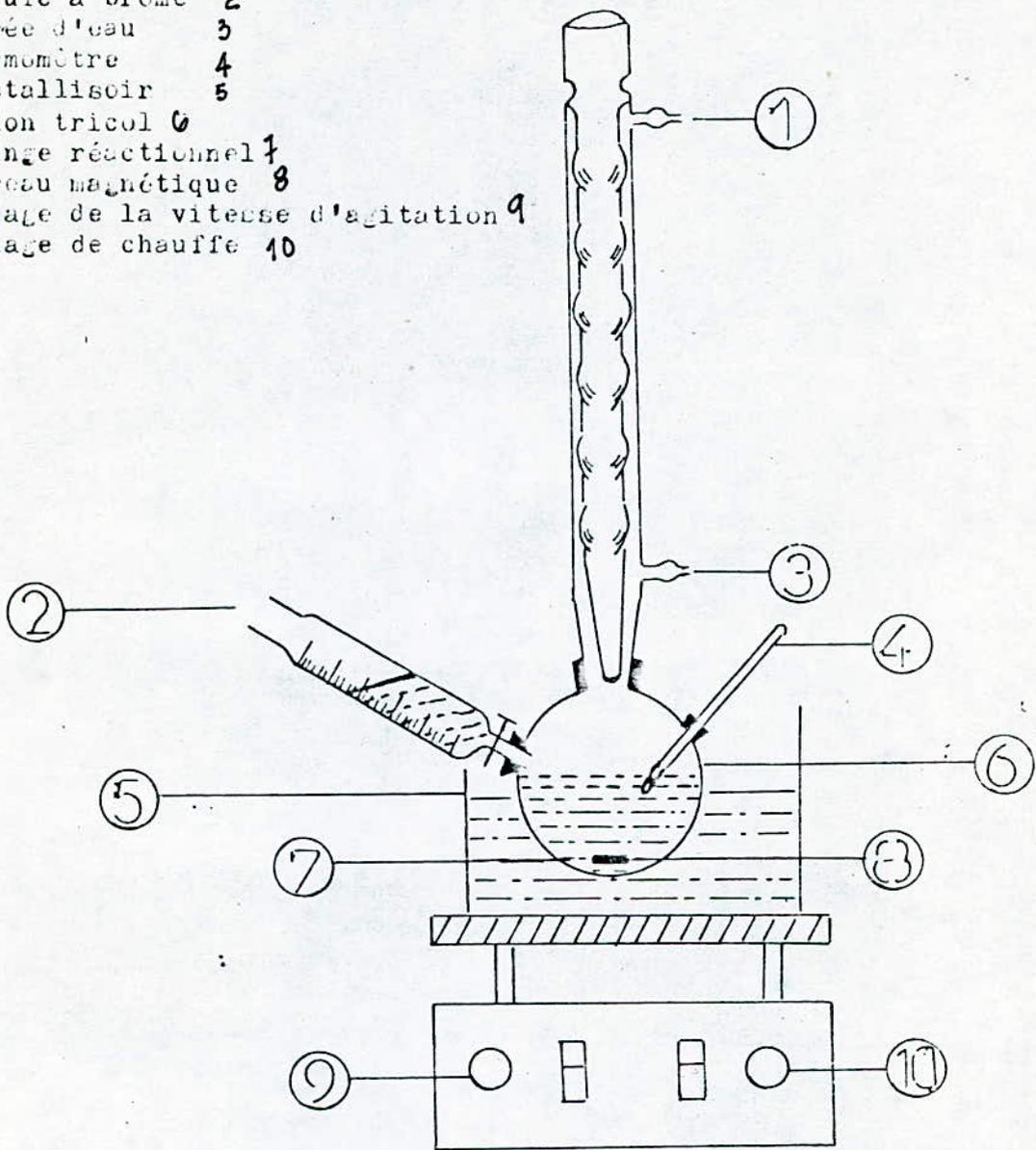


schéma donnant le montage pour la sulfonation Fig 13

c. Analyses physiques.

Point d'éclair = 133 °C

Point d'aniline = 60 °C

Viscosité à 20 °C = 1,2015 cst

$d_4^{20} = 1,0502$

Température de congélation = -1 °C

Indice de réfraction à 20 °C = 1,3426

Pouvoir moussant = très bon

pouvoir d'émulsion = bon

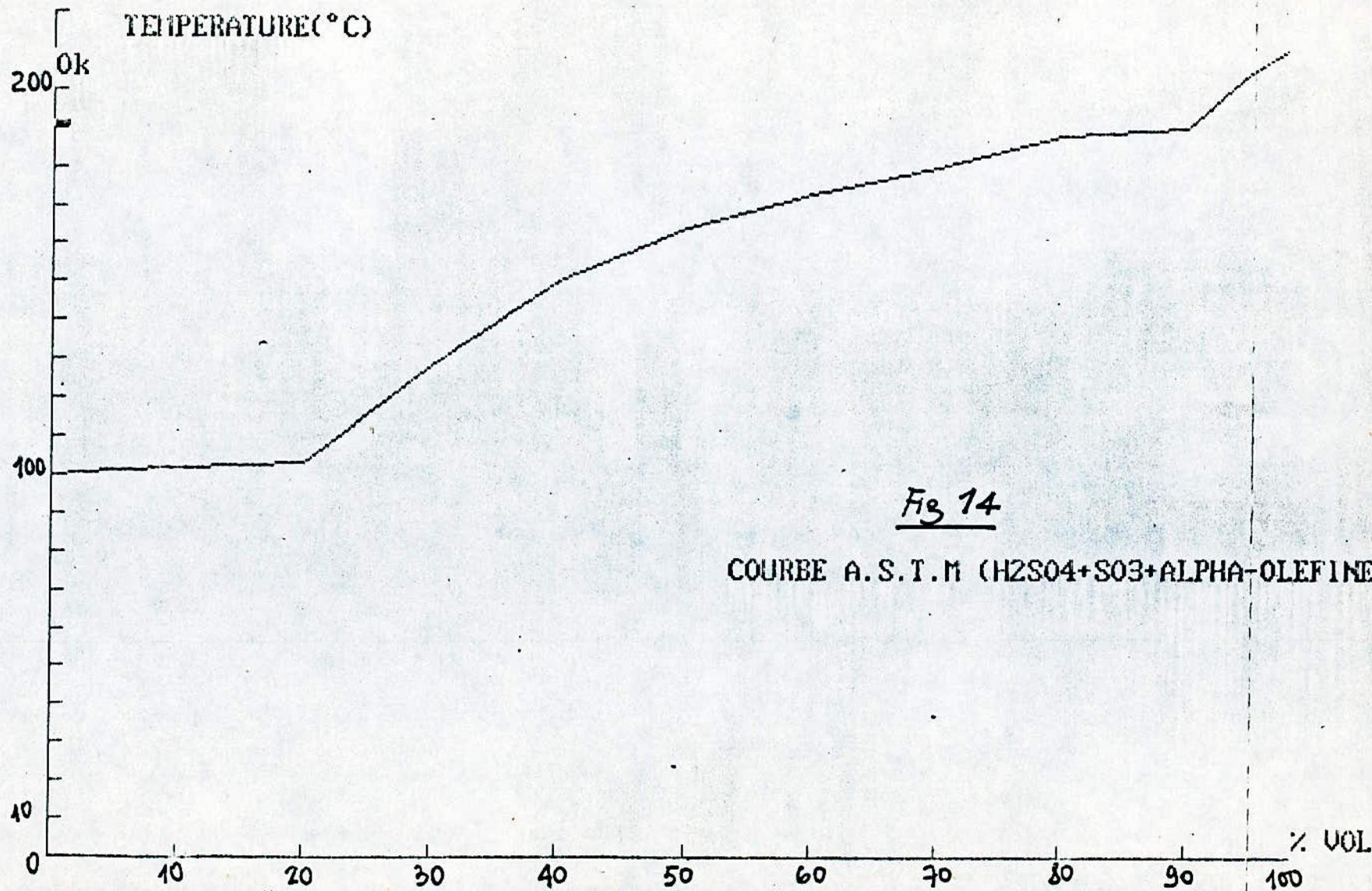
couleur : marron très claire

Tension superficielle à 19 °C = 35,6 dyno.cm⁻¹

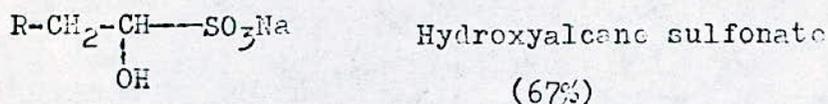
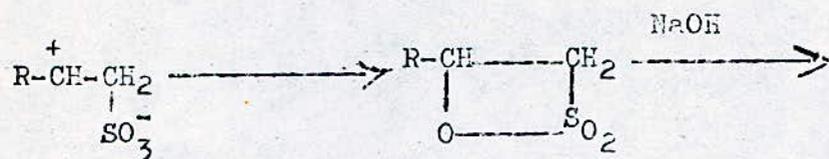
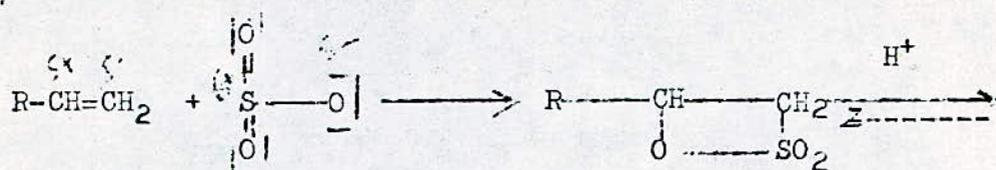
Distillation ASTM:

PI	100 °C
5% V	101 °C
20%	103 °C
30%	128 °C
40%	150 °C
50%	164 °C
60%	173 °C
70%	180 °C
80%	188 °C
90%	190 °C
95%	204 °C
FF	210 °C

(Voir figure 14)



d. Mécanisme réactionnel.



e. Commentaire:

Nous remarquons que ce tensio-actif présente de bonnes propriétés de tétérgerence à savoir de bons pouvoirs moussant et d'émulsion.

Sa température de congélation est très intéressante: -1°C .

Son point d'aniline est assez élevé ce qui suppose une grande tendance paraffinique, et qui facilite sa biodégradabilité.

Son point d'éclair est très élevé nous montre qu'il ne s'en flamme pas facilement.

2. Alpha-oléfinos + H₂SO₄

a. Mode opératoire:

Nous introduisons 35 cc d'alpha-oléfinos dans notre ballon à tricol.

Nous versons dans l'ampoule à brome 25 cc DE H₂SO₄.

Cette quantité est mélangée goutte à goutte aux alpha-oléfinos.

Nous augmentons la température jusqu'à 50 °C et nous la maintenons pendant deux heures.

Une fois le temps écoulé, nous récupérons notre mélange réactionnel et nous l'introduisons dans une ampoule à décanter.

Nous remarquons facilement deux phases (comme le : ** , échantillon une phase organique noire, et une autre aqueuse blanche.

Nous neutralisons la phase organique (l'acide sulfoné) avec une solution de soude à 10%.

b. Analyses physiques.

Point d'éclair = 135 °C

Point d'aniline = 60 °C

Viscosité à 20 °C = 1,4793 cst

$d_4^{20} = 1,1400$

Température de congélation = -6 °C

Tension superficielle à 22 °C = 31,1 dyn.cm⁻¹

Pouvoir moussant: bien meilleur que le précédent

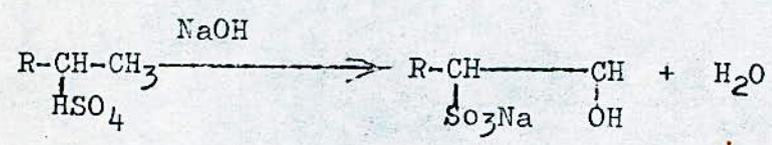
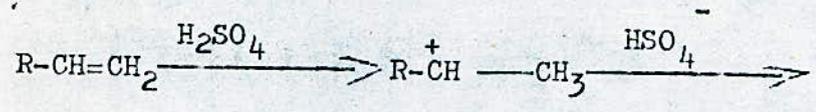
Pouvoir d'émulsion: Très bon

Distillation ASTM.

PI	100 °C
5%(V)	102 °C
10%	103 °C
20%	120 °C
30%	132 °C
40%	138 °C
50%	144 °C
60%	150 °C
70%	170 °C
80%	198 °C
90%	216 °C
95%	218 °C
PF	220 °C

(Voir figure 15)

C. Mécanisme réactionnel.



d. Commentaire.

Il est à noter après les analyses physiques du 2^{ème} échantillon, la température de congélation, celle-ci qui est de -6 °C, a été largement améliorée par rapport à celle du 1^{er} échantillon.

Un point d'aniline de 60 °C montre la grande tendance paraffinique, contribuant à une très grande biodégradabilité.

Son point d'éclair de 3, °C prouve qu'il ne s'en flamme pas facilement.

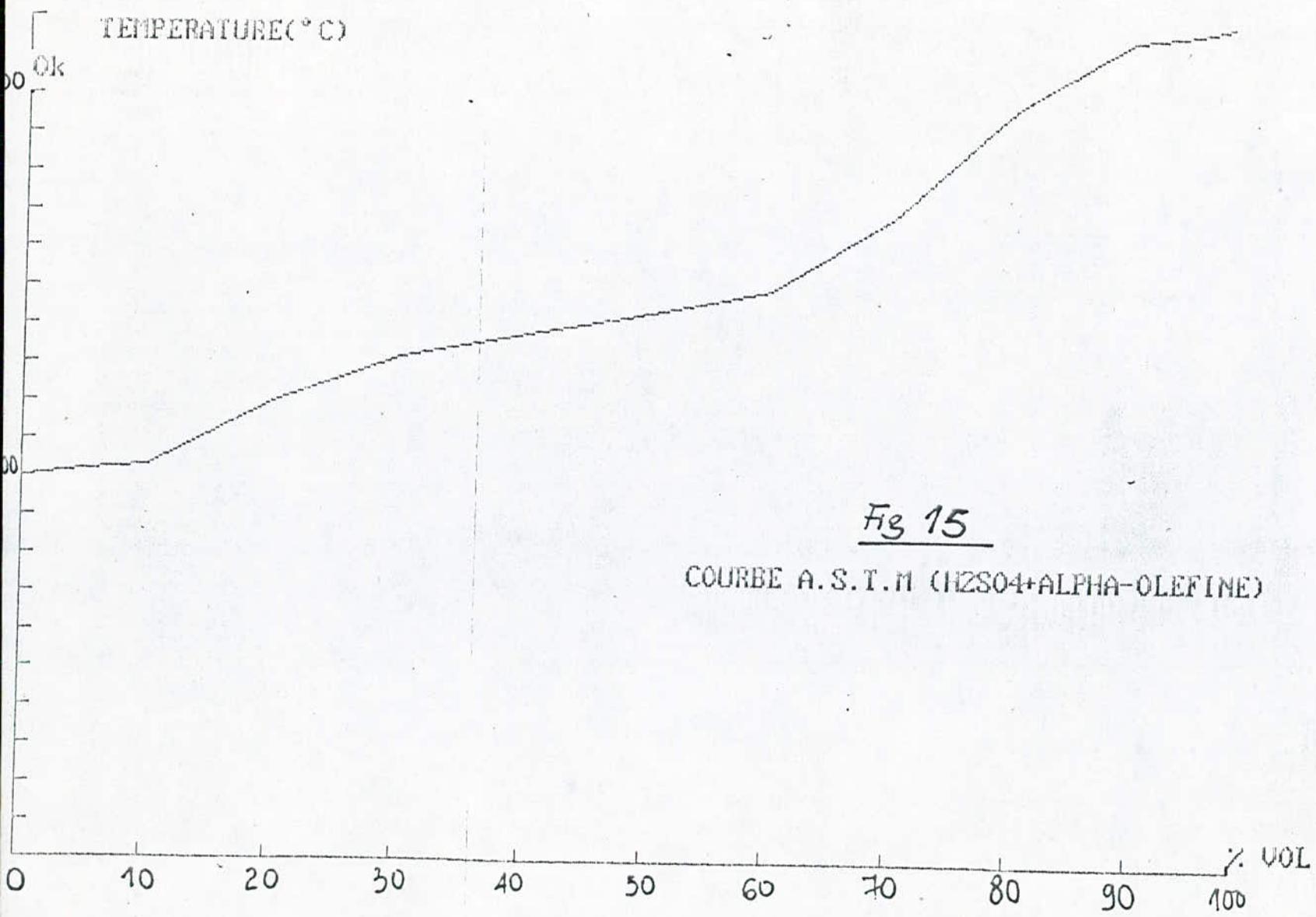


Fig 15

COURBE A.S.T.M (H2SO4+ALPHA-OLEFINE)

3. Détermination de l'échantillon le plus tensio-actif

Nous avons fait varier la tension superficielle en fonction de la température pour les deux échantillons.

Les résultats sont tabulés:

Echantillon (1)	γ (dyn.cm ⁻¹)	35,6	29,4	21,1	16,8	14,70
	T(°C)	19	30	45	56	60

Echantillon (2)	γ (dyn.cm ⁻¹)	31,1	26,1	19,2	15,3	13,3
	T(°C)	22	30	45	54	60

Echantillon (1): Alpha-oléfine + H₂SO₄ + SO₃

Echantillon (2): Alpha oléfine + H₂SO₄

(Voir figure 16)

Commentaire:

Nous remarquons que le deuxième échantillon est plus tensio-actif que le premier, puisque pour une même température, la tension superficielle du (2) est plus basse que celle de (1).

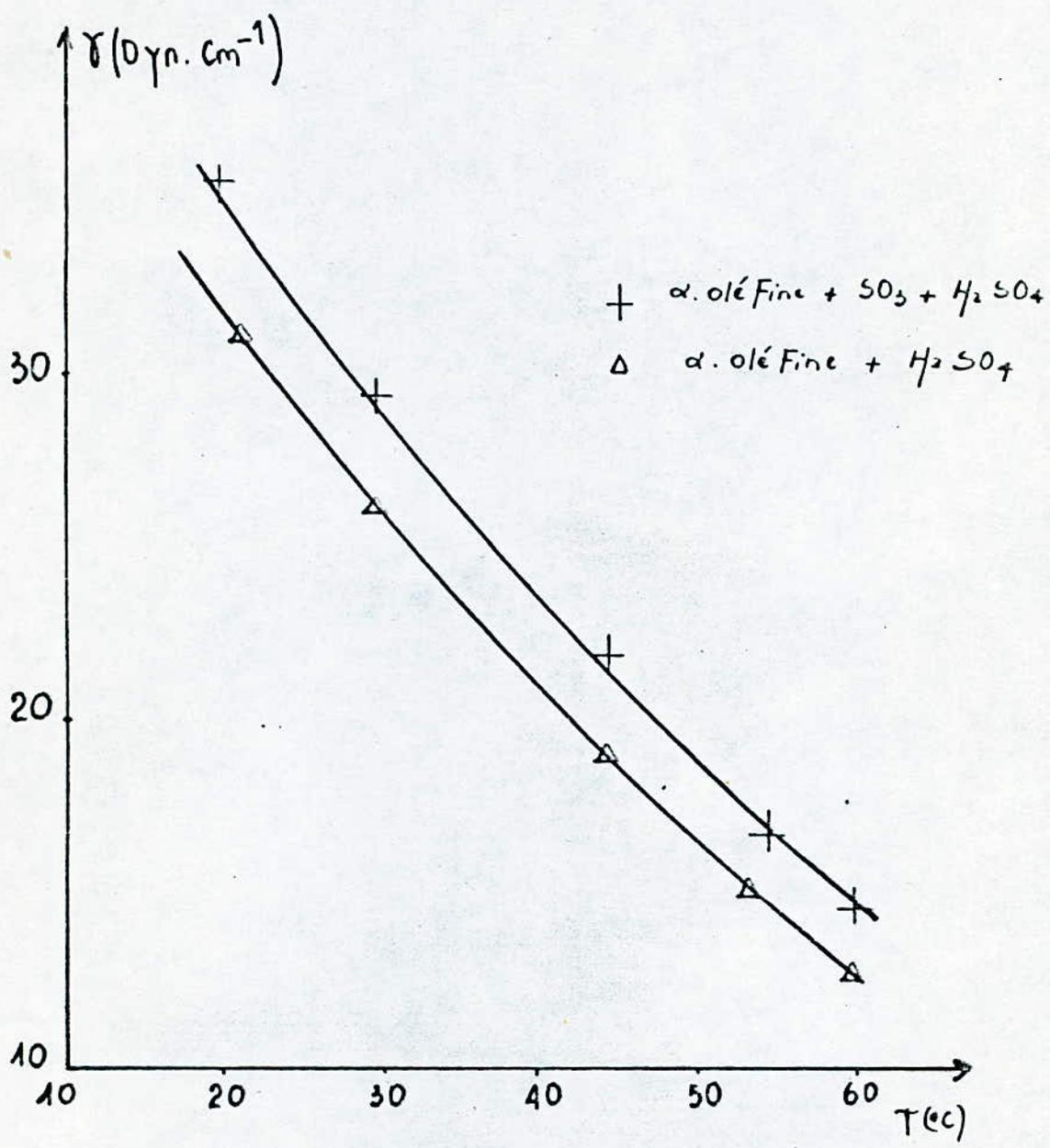


Fig 16

Courbes donnant la variation de T.S. en fonction de la Température

4. Optimisation du temps de contact

Nous avons essayé d'optimiser le temps de contact pour le deuxième échantillon c'est à dire alpha-oléfine + H₂SO₄.

Nous avons choisi comme ratio: alpha-oléfine / H₂SO₄ = 0,5

Les résultats donnant le temps de contact en fonction de la tension superficielle sont tabulés:

γ à 23 °C dyn.cm ⁻¹	31,80	27,10	24,80	23,10	22,80
Temps de contact	2 ^h 00	2 ^h 30	3 ^h 00	3 ^h 30	4 ^h 00

Commentaire:

Nous remarquons que la tension superficielle se stabilise entre 3^h30 et 4^h00.

Ce qui nous incite à penser que l'optimum est 4^h00.

(Voir figure 17)

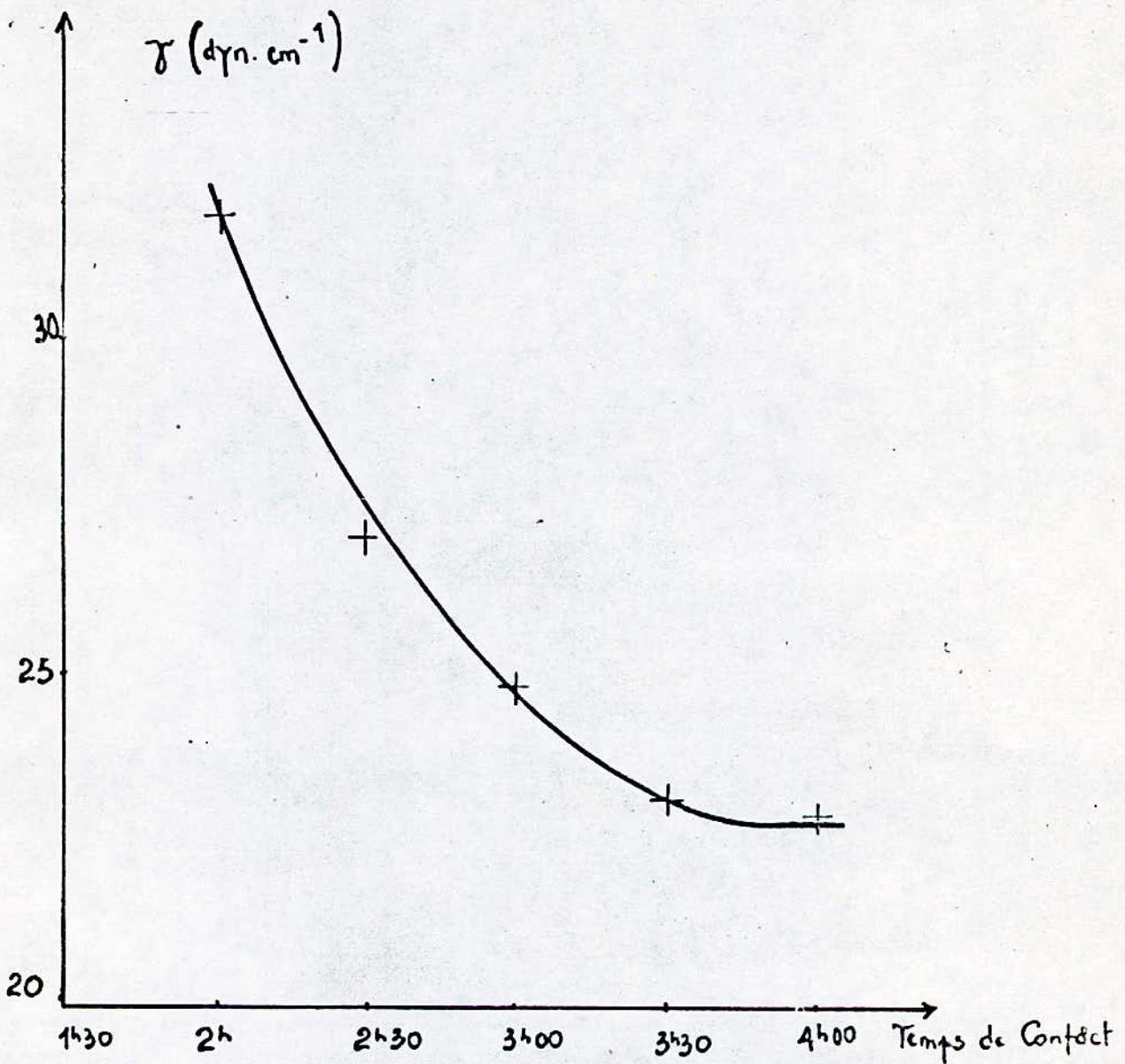


Fig 17

Courbes donnant T.S. en Fonction du temps de Contact

CONCLUSION GENERALE

L'un des buts de ce travail a été la conception et la réalisation d'un appareil didactique mettant en oeuvre une opération unitaire pour la récupération des normales-paraffines à partir du gasoil.

Suite à cette conception nous avons amélioré le rendement par une optimisation de l'efficacité de chloration ; c'est ainsi que le rendement en normales-paraffines récupérées est passé de 36,67% à 45,74%.

Dans le but de fabriquer une base tensio-active biodégradable, la voie des alpha-oléfines sulfonates (A.O.S) a été choisie.

Dans le premier temps il a fallu obtenir des alpha-oléfines à partir des normales-paraffines.

Ceci fut réalisé par un cracking thermique à 600 °C.

La chromatographie en phase gazeuse nous a permis d'évaluer le produit du cracking thermique.

Les étapes de fractionnement et de sulfonation ont été mises en oeuvre.

Deux réactions de sulfonation, avec l'oléum et l'acide sulfurique ont été réalisées.

Les propriétés physiques de ces tensio-actifs ont été évaluées, et les bases tensio-actives ont les propriétés intéressantes pour une utilisation industrielle.

Une suite possible à ce travail serait la synthèse de détergent biodégradable en utilisant la sulfoxydation; la chloration catalytique pour la fonctionnalisation.

A N N E X E .

III. Description de l'appareillage utilisé.

Compte tenu du procédé de récupération des normales paraffines par l'urée, la conception comporte les éléments suivants:

- un réacteur
- un bain d'huile
- un bain marie
- un réfrigérant
- un agitateur à deux ailettes
- une tige comprenant une boule soudée
- une pompe centrifuge.
- des raccords en E.I.V.S
- des raccords en cuivre
- des joints en Teflon
- un filtre presse
- un compresseur
- un bloc de régulation avec thermomètre à contact
- un moteur d'agitation

III. Réalisations:

Dans cette partie nous avons opté pour le cuivre pour nos différentes réalisations, et ce une tôle de 1m^2 est la base de notre conception.

Mode opératoire pour les différentes réalisations.

Nous avons choisi une tôle de cuivre de 1m^2 et de 2mm d'épaisseur, cela après avoir dimensionné toutes les réalisations, à savoir, le bain d'huile, le réacteur et le bain marie.

Nous sommes passés ensuite à l'étape de coupure, pour ce faire nous avons utilisé une guillotine.

La mise en forme, dans notre cas, le cintrage fût l'étape suivante.

Nous avons choisi comme type de soudure, la brasure.

Nous tenons à signaler la difficulté de cette étape, puisque

le cuivre de 2mm d'épaisseur présente des difficultés énormes pour la soudure. La principale difficulté concernant la soudabilité du cuivre est d'ordre local; elle tient à l'influence

de l'oxygène qui, normalement, se trouve dans le cuivre à l'état d'inclusions d'oxyde cuivreux Cu_2O , mais qui forme l'eutectique $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ dans la zone de liaison des soudures par fusion, qui se trouve ainsi fragilisée; il en résulte que le cuivre dit soudable doit être à basse teneur en oxygène (0,03%).

Il est possible d'apprécier la soudabilité du cuivre, soit par examen micrographique, soit par essai de pliage après recuit dans l'hydrogène.

La flamme oxacétylénique étant réductrice, le soudage au chalumeau d'un cuivre désoxydulé n'offre pas de difficulté particulière.

1. Le réacteur: D'une capacité de 6l, de hauteur 0,5 m, d'un

diamètre intérieur de 12 Cm, ovalisé au fond et troué d'un diamètre de 20 mm. Un tube de cuivre de 22 mm de diamètre a été soudé à partir de ce trou (pour la purge du produit).

Le réacteur possède un couvercle, lequel est vissé à l'aide de 4 boulons, sans oublier le joint d'étanchéité.

(Voir figure 18)

1-2. Le bain d'huile: d'une capacité de 30 l. de 0,38 m de hauteur, troué à la base avec un diamètre de 23 mm où passe le tube de cuivre qui est soudé au réacteur. (Voir figure 19)

1-3. Le bain marie: il a été conçu pour casser le gâteau (complexe urée-n paraffine). Sa capacité est de 3 l. (Voir figure 20)

1-4. Le réfrigérant: cette réalisation est constituée de deux tubes en cuivre: l'un de 30 mm de diamètre intérieur l'autre de 16 mm. Sa hauteur est de 0,5 m.

Deux rondelles en cuivre de 30 mm de diamètre, et trouées au milieu d'un diamètre de 17 mm, permettent et par une soudure externe de relier les deux tubes en cuivre. (Voir figure 21)

1-5. La tige pour éviter le colmatage de l'urée:

Nous avons pensé à cette réalisation pour résoudre le problème de colmatage de l'urée. A l'aide d'une tige en acier de 2 mm de diamètre à laquelle on a soudé une boule ovalisée en cuivre au bout. Cette tige est centrée dans le réacteur. (Voir figure 20)

1-6. Agitateur en cuivre:

pour pouvoir centrer la tige, nous avons pensé à réaliser un agitateur troué de sorte que la tige puisse rentrer, et être centrée. Pour ce faire, nous avons pris un tube en cuivre de 4 mm de diamètre intérieur, et 6 mm de diamètre extérieur.

Deux ailettes en acier ont été soudées à ce tube, distancées de 97 mm. (Voir figure 20)

1-7. Les raccords en cuivre:

Ces derniers ont été réalisés vu leur indisponibilité.

Nous signalons que nous avons voulu minimiser les raccords en verre pour éviter la casse.

Un premier raccord en cuivre se trouve dans la partie aspiration de la pompe, c'est un tube en cuivre de 20 mm de diamètre intérieur. Un deuxième raccord encore plus complexe se trouvant dans la partie refoulement et qui relie la pompe au filtre-presse. Cette réalisation a été faite à partir de deux tubes en cuivre de diamètre extérieur respectivement 30 mm et 22 mm, qui sont soudés l'un à l'autre.

Au deuxième, nous avons soudé un réducteur filté d'un pas de cinq, et ayant une bague en acier de 22 mm de diamètre, cela pour éviter toute fuite. Ce raccord est fileté dans la partie entrée du filtre-presse.

B. Les différents autres accessoires.

B-1. La pompe centrifuge B.I.V.S

Construction.

- Corps en verre borosilicaté avec revêtement de fibre de verre et résines.
- Turbine de type fermé en P.T.F.E.
- Sortie d'arbre: acier revêtu en P.T.F.E diamètre=30 mm.
- Garniture: mécanique simple externe
Diamètre N 30 mm. SEALCL 650 en P.T.F.E chargé en céramique.

Performances

Débit maximum	8 m ³ /h
Débit minimum	1 m ³ /h
Hauteur manométrique (vanne fermée)	11 ncl
Pression maximale admissible	3 bars
Température maximale admissible	130 °C

Choc thermique maximum admissible

100 °C

Pièce mécanique et socle:

Fonte revêtue en époxy.

Moteur:à

1,5 CV - 3 000 TPM; 220/380 V; 50 Hz et à pattes et brides.

Isolation étanche ou anti-déflagrante selon utilisation.

D.2. Le filtre-presse.

C'est un appareil conçu, pour présenter le maximum de surface filtrante, dans le minimum de volume d'encombrement.

La surface filtrante est constituée, le plus généralement par des pièces de tissus appelées "toiles", dont l'épaisseur peut varier de plusieurs millimètres à moins de 0,1 mm.

Les éléments filtrants (serviettes ou toiles); sont disposés parallèlement, soit verticalement, cas le plus fréquent.

D.3. Compresseur à

puissance: 0,17 CV ; 220 V

D.4. Les joint en "Teflon ou PTFE (polytétrafluoroéthylène).

On l'obtient (le teflon) par polymérisation du tétrafluoroéthylène $CF_2=CF_2$.

Ce polymère est intéressant du fait qu'il possède les propriétés suivantes:

- bonne résistance à la chaleur
- très grande inertie chimique

Mais il est aussi très difficile à travailler. On connaît son utilisation dans les uspersiles de cuisine;

il est aussi très utilisé dans l'industrie puisqu'il est inattaquable par la plus part des réactifs, même les plus corrosifs.

D.5. La vanne E.I.V.S : elle fût conçu pour déterminer le volume

mort qui s'échappe du mélange réactionnel. Ce dernier est de 30 cc.

1-6. Moteur d'agitation:

Type RW 15 à

220 V; 50 Hz; 60 W.

Performance

vitesse: 60 - 2 000 tours. mn^{-1}

F-7. Bloc de régulation

Type PROLABO PARIS

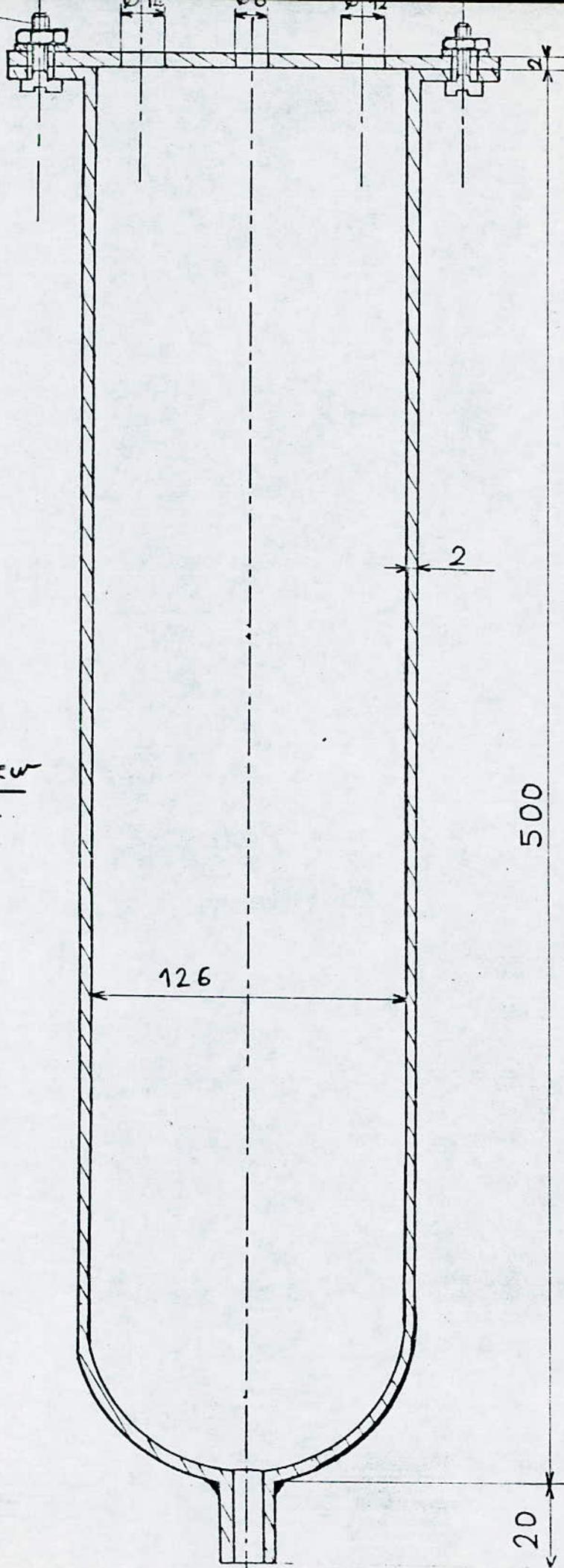
à 220 V/770 W

1-8. Résistances chauffantes

- chauffage régulateur : à 200 W/ 220 V

- chauffage entretien : à 150 W/ 220 V

Fig 18
Le réacteur



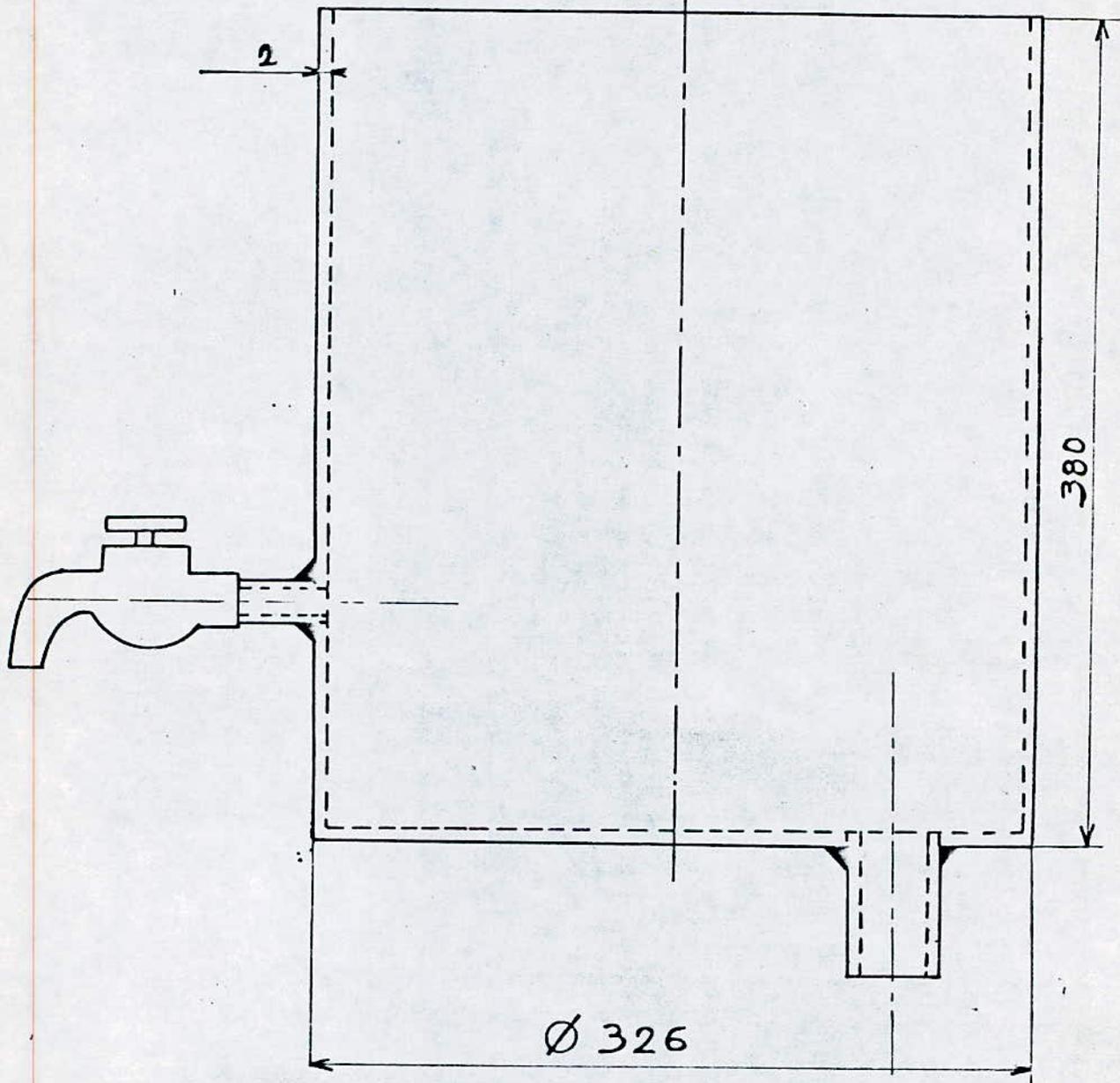
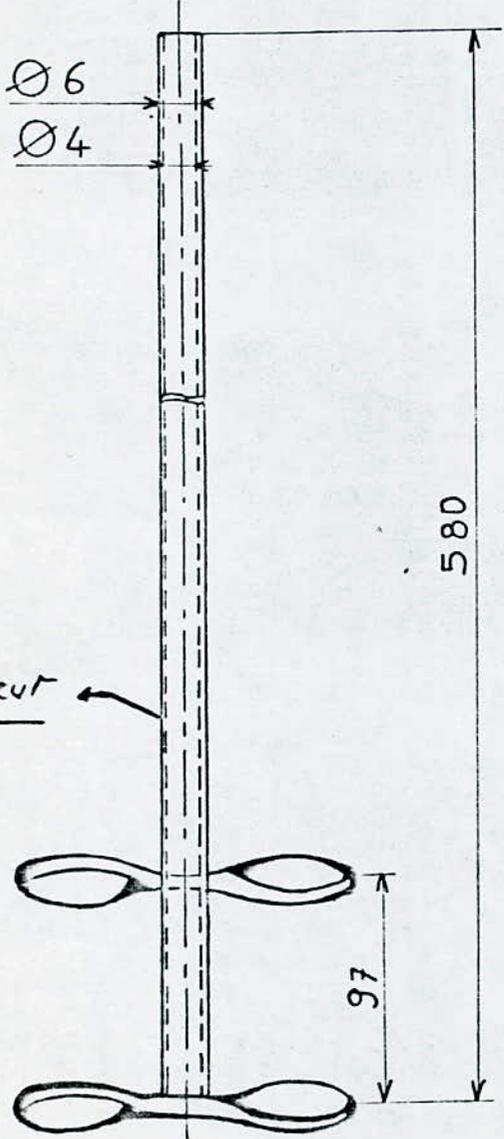
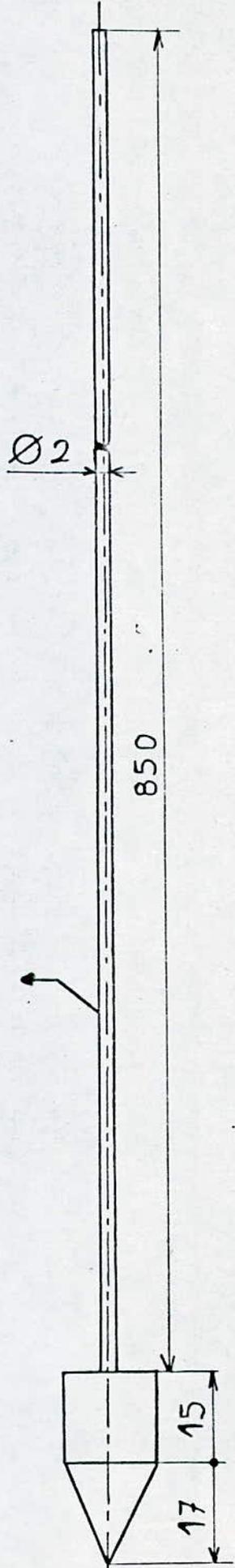
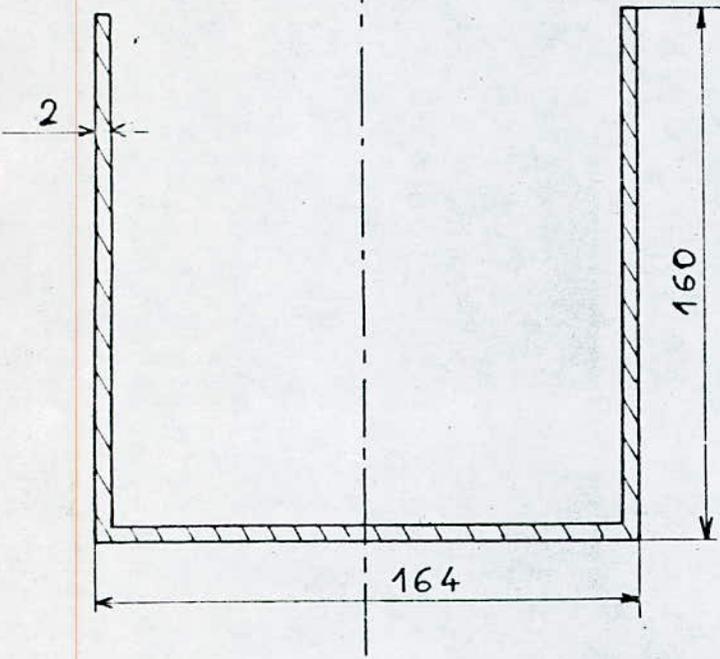


Fig 19 Le bain d'huile

Fig 20

bain marie



agitateur

tige

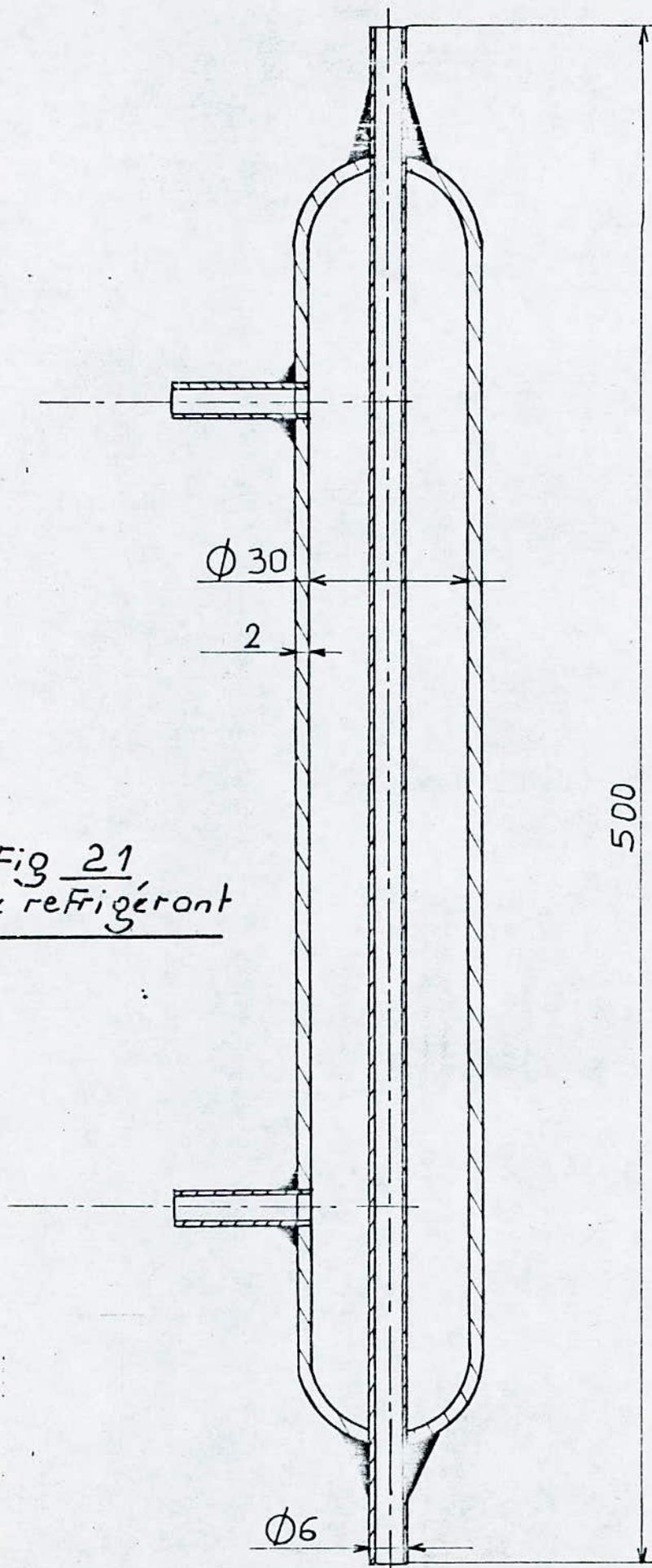
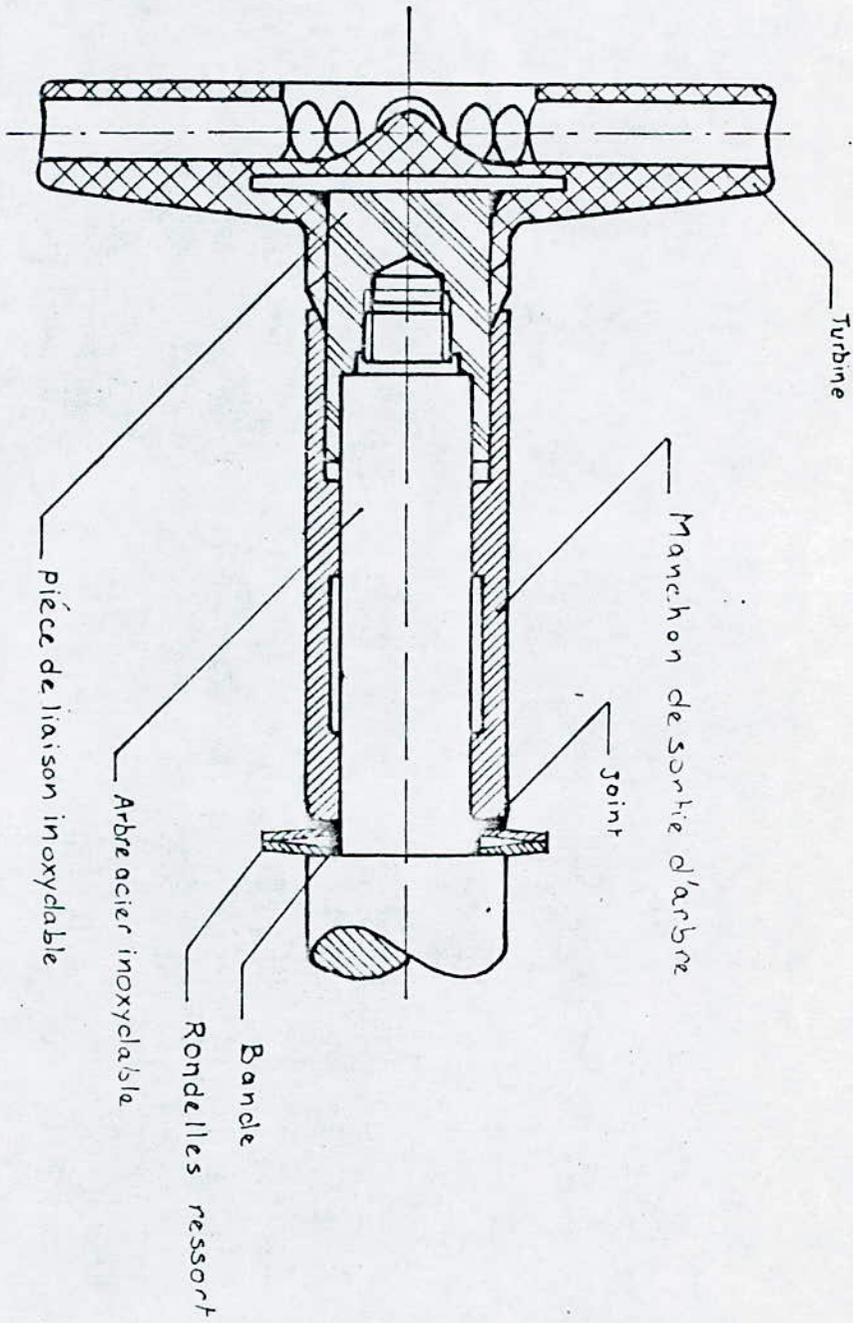


Fig 21
Le réfrigérant

Fig 22

Détail de sortie d'arbre. de la pompe



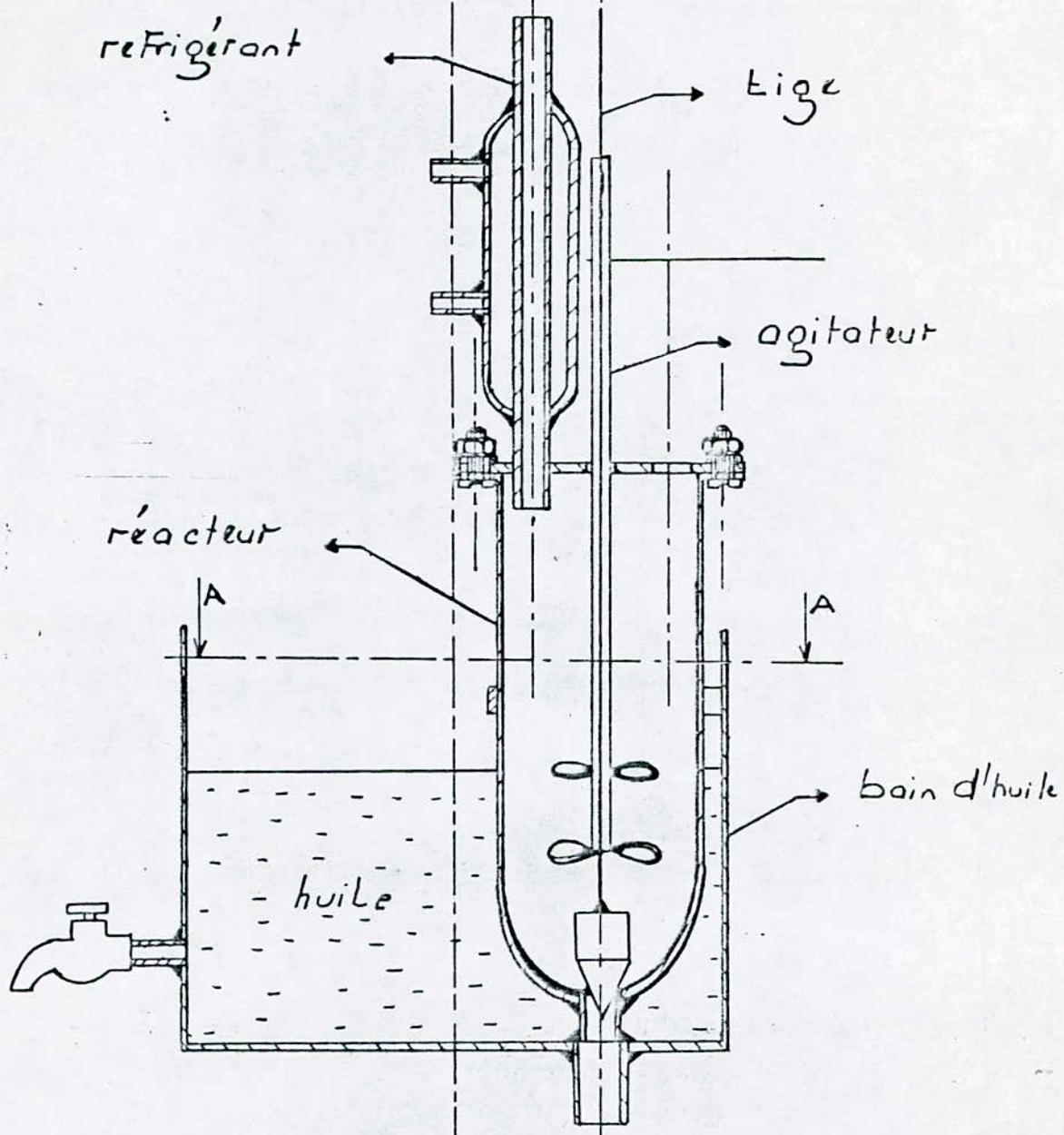
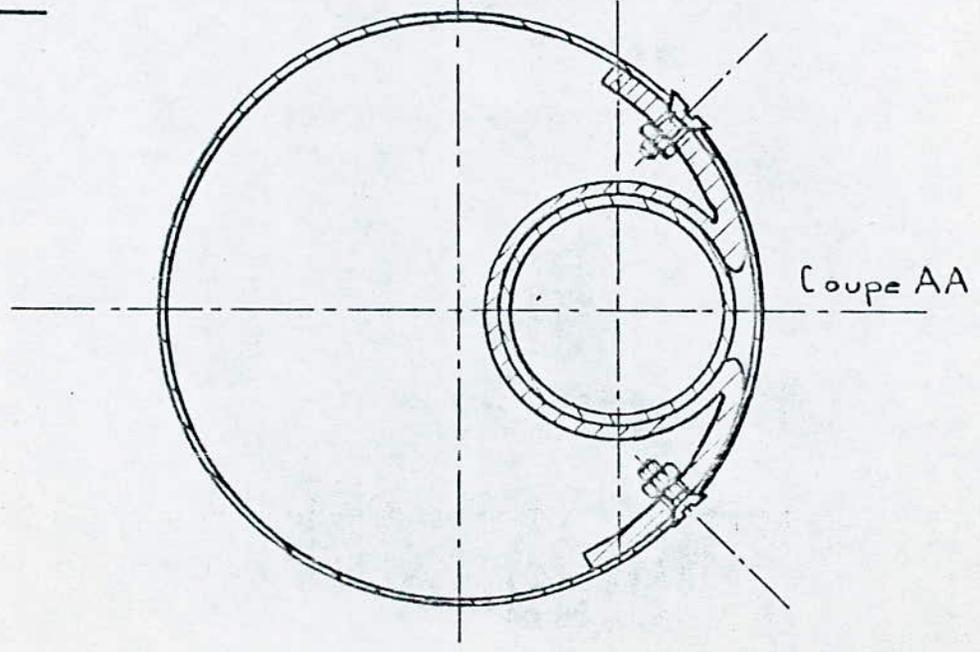


Fig 23



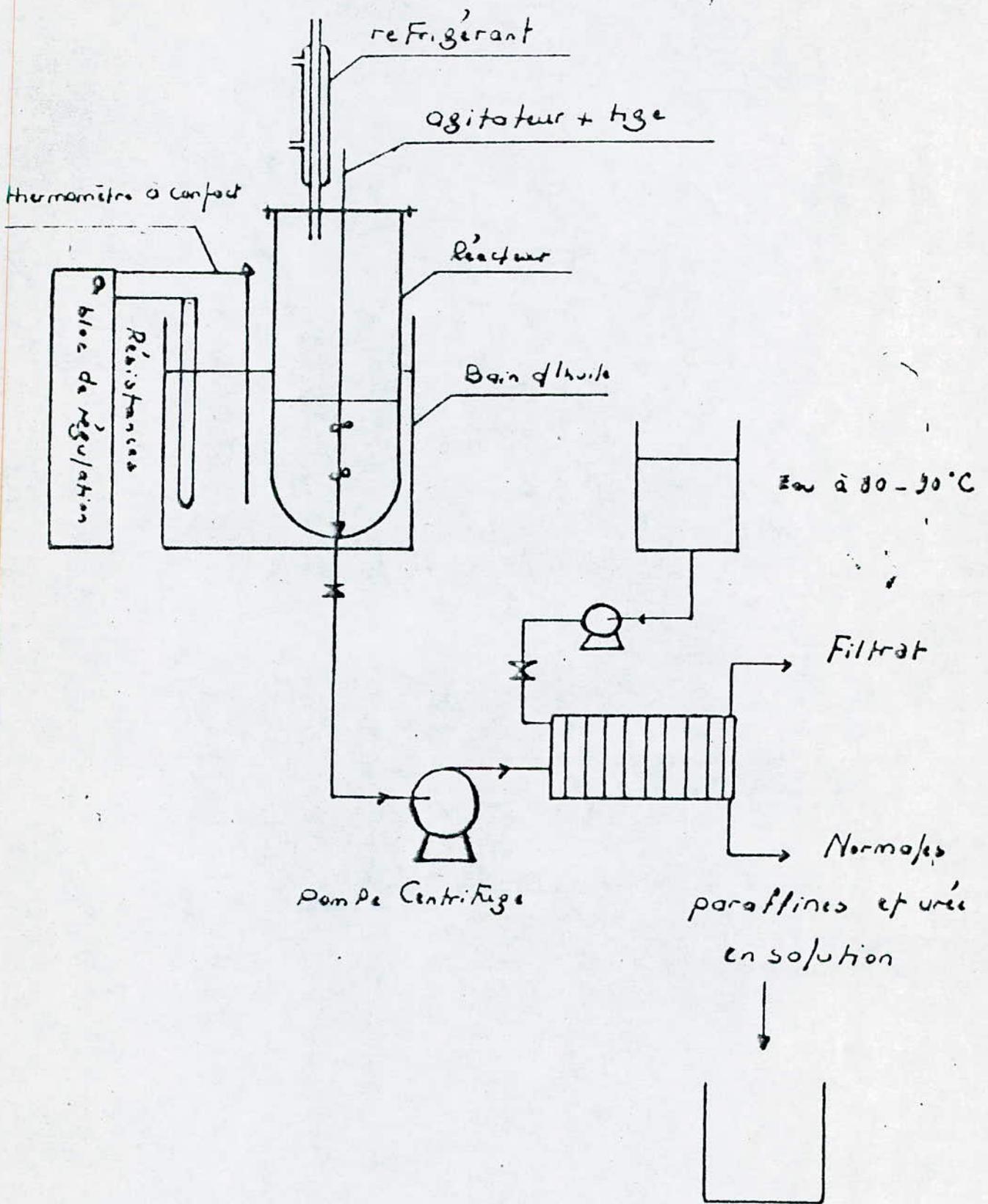


schéma de l'installation Semi-Pilote

Généralités sur la Chromatographie en phase gazeuse.

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode physique de séparation des constituants d'un mélange.

Les échanges de matière ont lieu entre deux phases distinctes, dont l'une est stationnaire et à grande surface, l'autre phase est en général un fluide.

Dans le cas où la phase stationnaire est solide le phénomène responsable de la séparation est l'adsorption, dans le cas où elle est liquide, c'est le coefficient de partage.

$$K = \frac{\text{pds du soluté par unité de volume de phase fixe}}{\text{pds du soluté par unité de volume de phase mobile}}$$

1- Principe de la chromatographie en phase gazeuse.

Une colonne est représentée généralement comme un simple tube rempli d'un produit appelé phase fixe et parcouru par un gaz vecteur représentant la phase mobile.

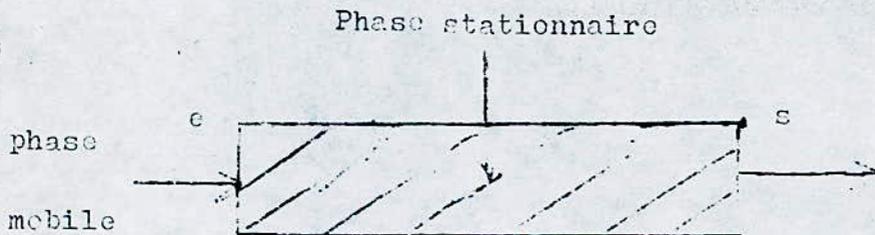


Schéma d'une colonne

Si on introduit en tête de colonne un soluté quelconque en phase vapeur il sera poussé par le gaz vecteur à une vitesse constante et en chaque point il s'établit entre la fraction de soluté retenue par la phase fixe et celle qui subsiste dans la phase mobile un équilibre.

La sortie de la colonne, les constituants du soluté vont apparaître dans un ordre correspondant à leur mobilité dans la colonne.

Un détecteur traduit leur passage échelonné sous forme de signaux électriques que l'on enregistre après amplification des signaux et dont l'importance dépend de la concentration du produit décelé.

On obtient ainsi sur le papier d'enregistrement une série de pics dont l'ensemble constitue un chromatogramme.

2-Appareillage.

Il se compose de:

- Un dispositif d'injection qui a pour rôle de vaporiser l'échantillon introduit à l'aide d'une micro-seringue.
- Une colonne placée dans un four thermostaté.

La colonne peut être en métal (acier inoxydable) ou en verre.

- Un détecteur indiquant la présence et mesure la quantité des constituants sortant de la colonne.
- Un dispositif de régulation
- Un débitmètre pour mesurer le débit du gaz vecteur.
- Une bouteille de gaz sous pression.

3- Chromatogrammes.

Les constituants sortants de la colonne sont représentés par des pics, caractérisés par leur temps de rétention ou volume de rétention; celui-ci dépend de:

- La température de colonne
- Le débit de gaz vecteur
- La pression
- La phase stationnaire
- Les dimensions de la colonne

Le temps de rétention (t_r) est relié au volume de rétention (V_r) par la relation:

$$V_r = t_r \cdot D$$

ou D représente le débit du gaz vecteur et $t_r = \frac{d_r}{V}$

V est la vitesse du papier; d_r est la distance.

L'identification de certains corps qu'on soupçonne présents dans une coupe est relativement simple quand on dispose d'échantillons purs.

Il suffit pour cela de comparer les temps de rétention dans les mêmes conditions de travail.

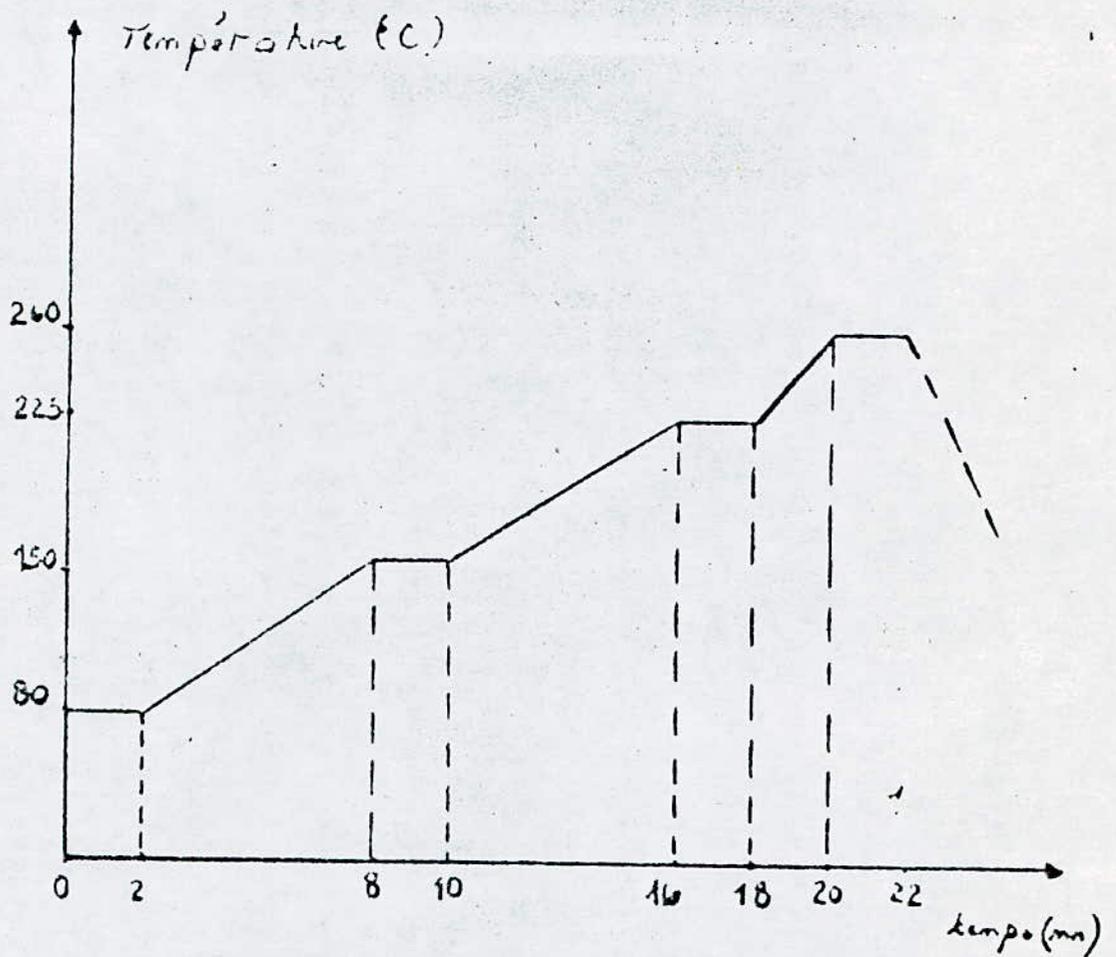
Pour les mélanges complexes, telle qu'une fraction pétrolière le problème est plus difficile.

L'une des méthodes les plus utilisées la méthode des indices de KOVATS, cette méthode est basée sur la propriété suivante: Le Logarithme décimal du temps de rétention des n-paraffines est une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbones.

Pour un corps inconnu, à partir de son temps de rétention on détermine de la courbe citée l'indice de KOVATS (n).

Cet indice nous permet de connaître la température d'ébullition dite KOVATS à partir de la courbe $n = f(T_{eb})$,

des n-paraffines pris comme référence et ainsi en se
referant à des tables, nous pourrions déterminer
l'hydrocarbure recherché.



Programmation de température

surie pour l'analyse

du Filtrat et de la Fraction mère

par Chromatographie en

phase gazeuse

Bibliographie.

- (1) A.HANNA et B.H.MAHMOUD,
journal of G.C,
Prakt-chemie Boud,
317 Helf 4,page:533-539,(1975)
- (2) J.C.O'CONNOR and M.S.NORRIS
Analytical chemistry,
32 N°6,page:701-706 (1960)
- (3) E.M.BARRAL and F.BAUMANN,
journal of G.C.
Page:256-260,Août (1964)
- (4) D.SWERN,
Urea and thiourea complexes in separating organic compounds,
industrial and Engineering Chemistry,
47 N°2,page:216-220,Février (1955).
- (5) HERMANN FRANZ,
Urea dewaxing process can yield normal-paraffins,
44 N°9,page:183-184,Septembre (1965).
- (6) A.A.GOUNDRIEV,KAZAKOVA,M.V.KARAJEOG,
Influence des alcools sur le procédé de formation des complexes
d'urée avec les normales-paraffines solides,
KHIM.TEKHNOL.TOPL.MASEL,
page:21-23,Février (1977).
- (7) Les produits intermédiaires de la chimie des dérivés du pétrole,
P.Le Prince , Edition technip 1971

- (8) Contribution à l'étude des complexes n-paraffines-urée de C₁₂ à C₂₂, proposé par S.E.CHITOUR, étudié par F.BENISSAD (1983).
- (9) N.SKIDANOYA, A.BELYEVA, A.ODINSTOVA et O.BONDARENKO,
étude du processus de déparaffinage par les carbamides du
distillat d'un carburant Diesel issu du pétrole de Stavropol,
GROZNEFSKIY Neft.Inst.IM.AKAD.ND
page:49-51, juillet (1976).
- (10) Nippon.Mining.CO.Ltd,
chiyoda chemical engineering and construction CO.Ltd, NUREX process
the oil and gas journal
page:76, Août (1969).
- (11) Dr.INGE, A.HOPPE and H.FRANZ,
LOW pour cils made by urra process,
petroleum Refiner
3 n°5, page:221-224, Mai (1957).
- (12) HERMANN FRANZ,
Urea dewaxing process and yield normal-paraffins,
44 n°9, page:183-184, Septembre (1965).
- (13) Manufacture d'un détergent biodégradable par ROY Berg et
EIPINV.VORA WOP process division
page 67-69 (1980)
- (14) Hydrocarbon processing par Further
Information:(RFA)
page 119-127 Novembre 1985.
- (15) Paraffin-Sulfonates process beats new
extraction step par Fogler et Hubert
Octobre 1975 page 285.

- (16) BOEVA R. et COLL "Guide de travaux pratiques de chimie organique" 1980, page: 86-87 EXTI BOUGASY.
- (17) Contribution à la récupération des normales paraffines issues d'un gasoil par la méthode de l'urée. Proposé par S.E. CHITOUR. Étudié par CHAOUCH et ZERFA (Janvier 1987).
- (18) Chimie des surfaces. Introduction à la catalyse S.E. CHITOUR. O.P.U (1981).
- (19) Petrochemical Materials and synthesis of surfactant journal de HENCKEL (RFA), page: 73-74 année 1985.
- (20) Contribution à l'étude de la récupération des n-paraffines issues d'un gasoil proposé par S.E. CHITOUR, étudié par J. ARRAB (1983)
- (21) Contribution à la récupération des n-paraffines, ex-fraction pétrolière par la méthode de l'urée, proposé par S.E. CHITOUR, étudié par M.K. BOUAMUD Mai (1986).

