

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1/78

1er

UNIVERSITÉ D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Chimique

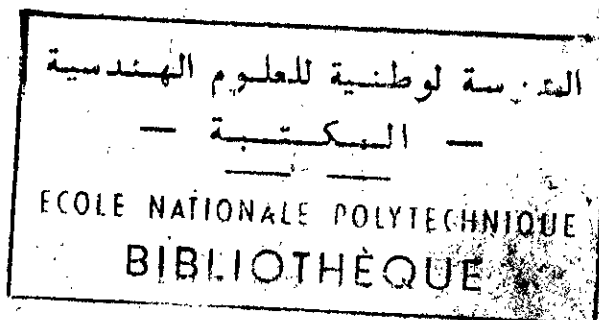
PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet : CONTRIBUTION A L'ADSORPTION DES N-PARAFFINES
SUR TAMIS MOLECULAIRES TYPE 5 A

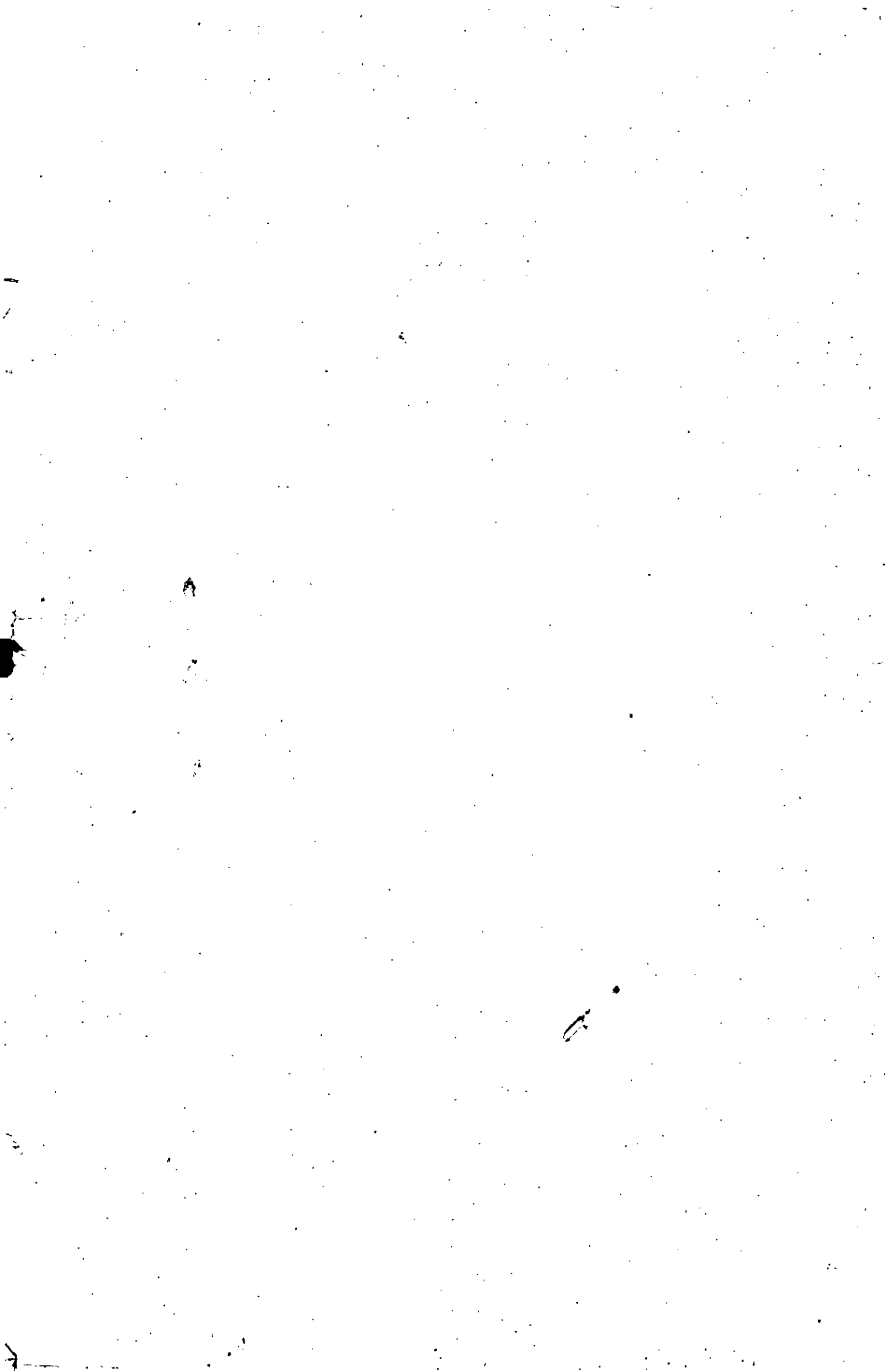
Proposé par : M^r S.E. CHITOUR

Etudié par : M^{lle} R. AMARI

MAITRE DE CONFERENCES



Année Universitaire : 77 - 76



A mes parents

A mes frères et soeurs

A tous ceux qui me sont chers

MEMBRES DU JURY

Président :

Mr BETTAHAR maître de conférences à L'U.S.T.A.

EXAMINATEURS :

Mrs GUERMOUCHE maître de conférences à l'Université d'Alger

GROCHOVSKI maître de conférences à L'E.N.P.A.

TASSART maître assistant à L'E.N.P.A.

CHITOUR maître de conférences à L'E.N.P.A.

REMERCIEMENTS

Je tiens à renouveler mes remerciements et ma reconnaissance à Mr CHITOUR pour m'avoir guidé tout au long de cette études.

J'adresse également mes remerciements les plus vifs à Mr BETTAHAR pour l'amabilité avec laquelle il a bien voulu assurer la présidence du jury et à Mrs GUERMOUCHE, GROCHOVSKI et TASSART pour avoir accepté d'en faire partie.

Que tous ceux qui ont contribué à ma formation et tous mes camarades trouvent dans ce modeste travail l'expression de ma profonde gratitude.

- SOMMAIRE -

- Objet du projet

- Introduction

- Généralités

I Adsorption

II Principaux adsorbants

- Etude bibliographique sur l'extraction des n- paraffines

Introduction

- I Séparation des hydrocarbures saturés

- II Séparation des n- paraffines par T.M. 5 A.

- III Séparation des n- paraffines par chromatographie en phase gazeuse
avec comme phase stationnaire des T.M. 5 A.

- IV Méthodes industrielles d'obtention des paraffines.

- Conclusion.

- Etude expérimentale.

I. Adsorption d'un binaire : n- hexane - benzène sur T. M. 5 A

II. Séparation des hydrocarbures saturés

IV. Séparation des n- paraffines

- Conclusion

- Annexe : la chromatographie en phase gazeuse

- Bibliographie.

OBJET DU PROJET

Le travail que nous avons effectué se rapporte à l'extraction de n - paraffines à partir d'une coupe pétrolière (Type naphta .), par adsorption sur tamis moléculaires type 5 A pouvant servir de base pour la fabrication d'un détergent.

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

La séparation des hydrocarbures représente un des plus grands problèmes de l'industrie chimique.

Les techniques telles que, la distillation, la cristallisation ne permettent pas de séparer des composés à points d'ébullition voisins ou formant des mélanges azéotropiques.

De nombreux chercheurs se penchèrent sur d'autres méthodes de séparation telle que la séparation par l'urée, la séparation chromatographique.

Enfin, l'apparition des zéolithes et la découverte de leurs propriétés d'adsorption sélective amenèrent de profondes répercussions en particulier dans l'industrie du pétrole (7).

L'adsorption sélective des tamis moléculaires est basée sur le fait que seules les molécules ayant un diamètre inférieur ou égal au diamètre des pores peuvent être retenues.

Les tamis moléculaires type 5A sont utilisés pour la séparation des paraffines normales en mélange avec des isoparaffines ou des aromatiques. Ces paraffines linéaires forment la matière première de choix pour la fabrication de tensio - actifs voire même de détergents biodégradables.

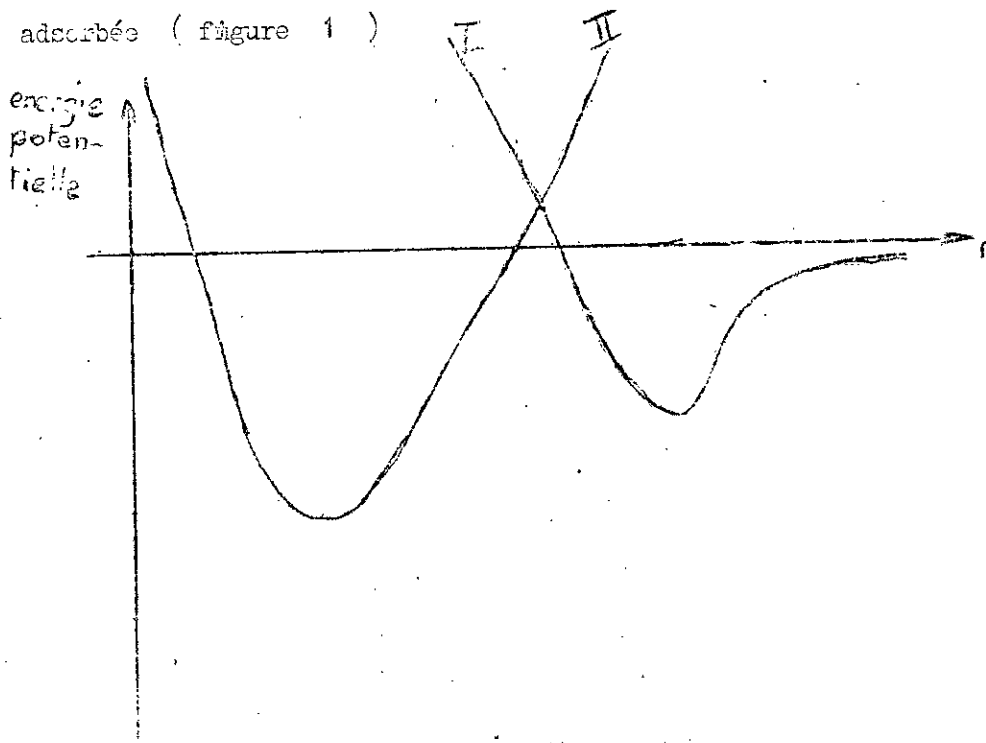
I - ADSORPTION

L'adsorption fait partie des opérations physiques de séparation des mélanges. Elle se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide, par une différence de concentration entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide, et la phase fluide. [1]

I. 1. Définition de l'adsorption

Les atomes (molécules ou ions) superficiels d'un solide étant soumis, contrairement aux autres atomes (molécules ou ions), à des forces non équilibrées, s'associent avec les molécules (atomes ou ions) du fluide en contact pour réduire la tension superficielle du solide. Les forces naissant de cette union peuvent être de nature différente. Elles peuvent être d'origine électrostatique. C'est le cas des forces de VAN DER WAALS, des forces de polarisation électrostatique. On parle dans ce cas d'adsorption physique ou physisorption. Mais si les forces responsables de l'adsorption sont de nature d'échange (ioniques ou covalentes), on a alors affaire à l'adsorption chimique ou chimisorption. (2)

La différence entre ces deux types d'adsorption est très nette lorsqu'on considère la variation d'énergie potentielle du système en fonction de la distance r entre la surface d'adsorption et la particule adsorbée (figure 1)



Variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance r

- Les courbes I et II représentent respectivement la variation d'énergie potentielle lors d'une adsorption physique et une adsorption chimique.
- Les creux des courbes représentent les valeurs des chaleurs dégagées pendant la formation :

- d'une liaison de VAN DER WAALS (courbe I)

- d'une liaison chimique (courbe II) [3]

En conclusion une adsorption physique se produit avec une chaleur d'adsorption plus faible et une distance plus grande que dans le cas d'une adsorption chimique.

I. 2. Thermodynamique de l'adsorption

Que l'adsorption soit physique ou chimique, elle est toujours spontanée, c'est à dire que l'énergie libre superficielle diminue. Et, du fait de la diminution du nombre de degrés de liberté des molécules à l'adsorption, elles passent d'un espace tridimensionnel à un espace bidimensionnel, ce qui conduit à une augmentation de l'ordre, il se produit alors une diminution d'entropie. [4]

D'après la relation ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) où ΔG , la variation d'énergie libre superficielle négative et ΔS , la variation d'entropie négative, font que ΔH la variation d'enthalpie est négative.

L'adsorption est donc exothermique.

I. 3- Cinétique de l'adsorption

L'adsorption est parfois considérée comme un phénomène instantané. Mais dans certains cas l'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'un temps assez long. Ainsi pour les adsorbants poreux, l'adsorption se produit seulement après que l'absorbant ait eu le temps de se répondre à travers les pores.

Dans le cas de l'adsorption sur adsorbants moléculaire, la cinétique dépend de la taille de la molécule.

BARRER - en comparant le diamètre critique des molécules et le diamètre des pores des zeolithes avait proposé du point de vue cinétique, la classification générale des molécules en trois groupes (5)

- molécules très rapidement adsorbées : O_2 , N_2 , CH_4 .

- molécules adsorbées très lentement : n-alcanes.

- molécules totalement exclues : aromatiques et isoprènes.

Mais en fait la cinétique d'adsorption dépend aussi de la structure cristalline propre de chaque zéolithe.

L'étude cinétique, en phase liquide, montre que différents processus physiques sont mis en jeu pour aboutir à la sorption définitive de certaines molécules [5]

- diffusion externe du soluté dans la phase liquide.

- diffusion interne dans le réseau zéolithique

- diffusion interne dans les pores.

- cinétique du processus d'adsorption proprement dit.

La cinétique d'adsorption dépend donc des conditions hydrodynamiques dans lesquelles s'effectue le contact d'où l'importance de la granulométrie des particules utilisées.

I - 4. LES EQUILIBRES D'ADSORPTION SUR UN SOLIDE

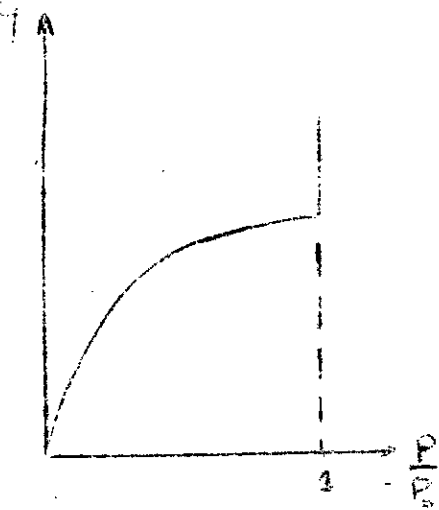
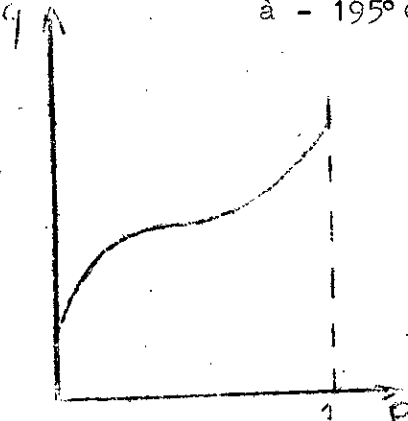
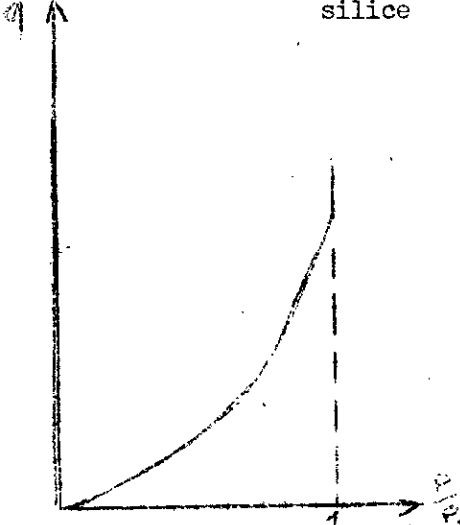
L'adsorption pouvant se faire en phase gazeuse ou en phase liquide nous allons étudier les équilibres d'adsorption dans chacun des cas.

I - 4. 1. EQUILIBRE D'ADSORPTION D'UN CORPS PUR GAZEUX

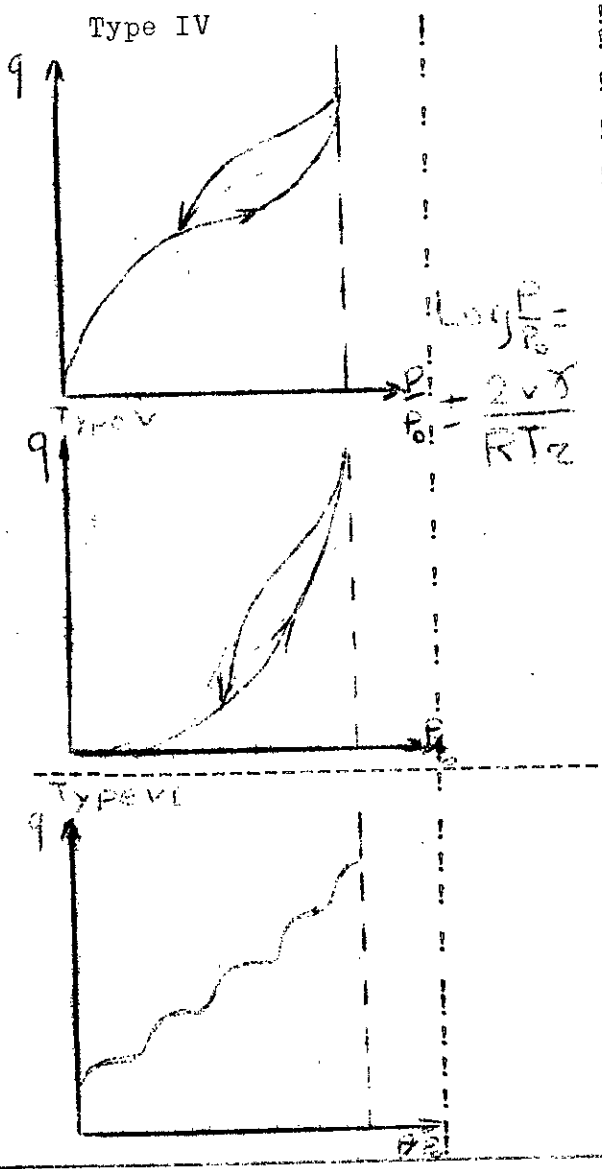
Le système comportant deux phases (solide et gaz) et deux constituants indépendants, les équilibres sont divariants. Il peuvent donc se représenter sous forme d'isothermes, d'isobares ou d'isostères - La représentation isotherme est la plus utilisée, elle conduit à 6 types d'isothermes.

BRUNAUER , DEMING, et TELLER ont classé les isothermes en 5 groupes I à V , le type VI est d'origine plus récente.

- Nous résumons dans le tableau 1 les différentes lois générales aux isothermes d'adsorption.

TYPES D'ISOTHERMES	LOIS	AUTEURS	OBSERVATIONS
Type I: cas de N ₂ / charbon à - 195 C	$q = K P^n$	FREUNLICH	q : quantité adsorbée
	$q = \frac{a P}{1 + b P}$	LANGMUIR	P : pression
			P ₀ : relative
			P ₀ : tension de vapeur de l'asorbant liquide à la température d'adsorption.
			$0,35 < n < 0,5$
			k, a et b constantes
Type II: cas de N ₂ / gel de silice à - 195° C	$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - V_m) + (P + V_m) \frac{P}{P_0}}$	BRUNAUER EMMET TELLER	V : volume de gaz adsorbé
			V _m : volume nécessaire pour former une monocouche.
			C : Constante
			$C = K e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}}$
			avec
			E ₁ : énergie d'adsorption de la 1 ^{ère} couche
Type III: cas du B ₂ / gel de silice à 79° C			E ₂ : énergie d'adsorption des couches suivantes.
			

/SUI TE DU TABLEAU 1/



KELVIN

Cas des adsorbants poreux.

- v : Volume molaire de l'adsorbant
- γ : Tension superficielle de l'adsorbant
- R : Constante des gaz
- T : Température absolue
- r : rayon du pore -
 - pour un ménisque concave
 + pour un ménisque convexe.

isothermes à marches rencontrés dans le cas des solides non poreux et bien cristallisés (cas du graphite)

I. 4.2. EQUILIBRE D'ADSORPTION DES MELANGES GAZEUX BINAIRES

Lorsque l'un des constituants est inerte pour l'adsorption, ce qui a été dit dans le cas du corps pur s'applique à l'autre constituant à condition d'utiliser sa pression partielle.

Dans le cas où les deux composés s'adsorbent la variance est égale à trois et l'adsorption est fonction de trois variables : T, P, Y

Y : fraction molaire d'un constituant dans la vapeur.

I. 4.3. Equilibre d'adsorption des mélanges liquides binaires

La variance est la même que dans le cas des vapeurs, mais la pression influe peu sur l'équilibre vu la faible compressibilité des liquides.

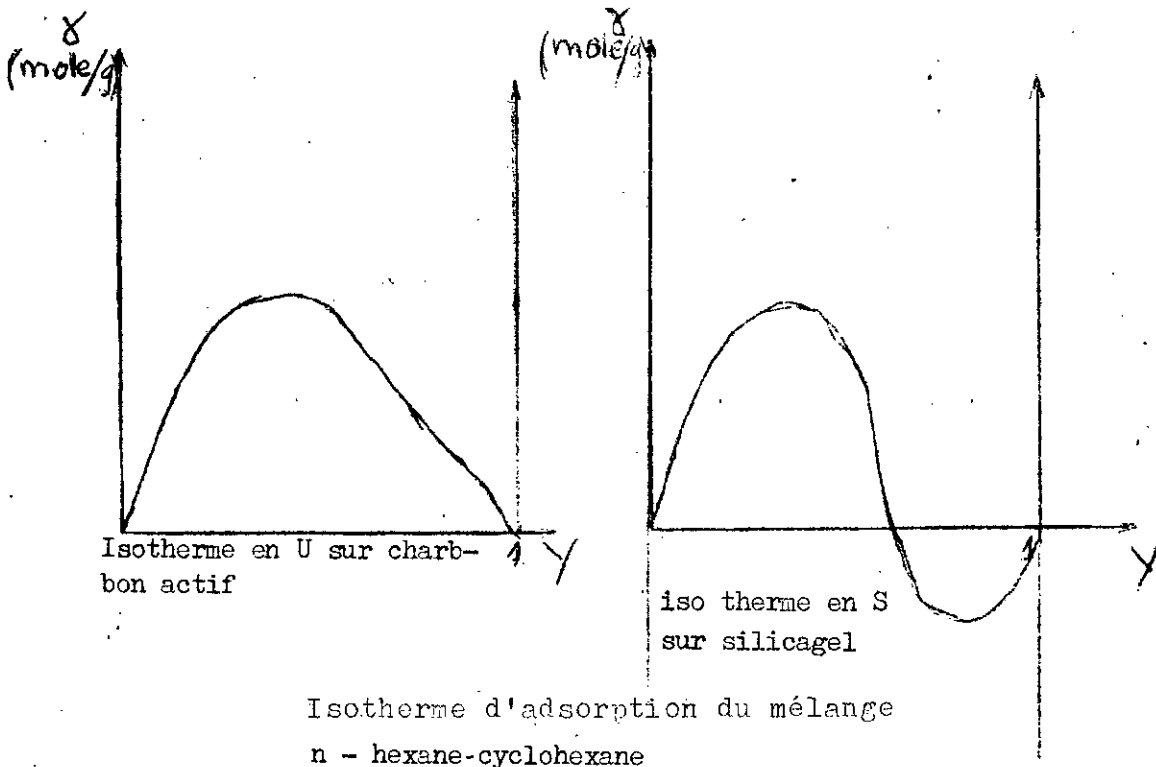
L'expérience ne permettant pas de déterminer directement les quantités adsorbées à partir d'un mélange liquide, on définit une adsorption relative de la manière suivante :

$$\gamma = N_0 (y_0 - y) \quad \text{avec}$$

- N_0 : Nombre de moles d'un mélange
- y_0 : Fraction molaire d'un constituant dans le mélange
- y : " " du constituant après adsorption.

L'isotherme d'adsorption donne la variation de γ avec la composition du liquide à l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption peuvent être en forme de U ou de S



Isotherme d'adsorption du mélange
n - hexane-cyclohexane

Aux faibles concentrations, l'isotherme peut souvent se représenter par : [1]

$$Y = k \gamma^n \quad (\text{isotherme de Freundlich})$$

I.5. THEORIE DU POTENTIEL D'ADSORPTION

La théorie du potentiel d'adsorption a été émise en 1914 par POLANYI puis reprise et étendue par DUBININ et ses collaborateurs.

L'attraction des molécules de la surface d'un solide vers l'intérieur du solide n'est pas compensée par une attraction extérieure, cette surface présente donc un champ de gravité (8)

L'action de ces forces diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface jusqu'à devenir nulle, théoriquement à l'infini, mais en fait à une distance très courte de cette surface.

Le potentiel de la surface ou potentiel d'adsorption, noté ϵ est défini en un point de l'espace d'adsorption comme la différence de potentiel chimique de la phase vapeur et de la phase adsorbée en ce point. Le lieu des points de même potentiel constitue une surface dite équipotentielle qui délimite avec la surface de l'adsorbant un volume d'adsorption.

POLANYI admet une seconde hypothèse: l'équation d'état du fluide adsorbé est identique à celle du fluide supposé en dehors du champ de forces de l'adsorbant.

I.5.1. EXPRESSION DU POTENTIEL D'ADSORPTION

Le potentiel en un point A de l'espace d'adsorption est donné par la relation :

$\epsilon_A = \mu_A - \mu_G$
 μ_A étant le potentiel chimique du fluide au point A et μ_G le potentiel chimique du fluide à l'extérieur de l'espace d'adsorption.

Dans le cas où l'on admet l'existence d'un "interface" le potentiel du fluide adsorbé sera donné par l'expression:

$$\mu_A = \mu_0^T + RT \log F_s$$

F_s étant la fugacité du liquide normal à la température considérée (conséquence de la seconde hypothèse de POLANYI)

En prenant le même potentiel de référence μ_0^T on aura pour le fluide hors de l'espace d'adsorption:

$$\mu_G = \mu_0^T + RT \log F$$

Le potentiel d'adsorption sera alors :

$\epsilon = RT \log \frac{F_s}{F}$
Cette expression n'est valable que pour les valeurs de F_s supérieures à

$$F > F \exp \left[- \frac{\epsilon_0}{RT} \right]$$

ξ_0 étant la valeur maximum du potentiel d'adsorption, le potentiel à la surface. Il est donc possible d'établir une relation, indépendante de la température entre le potentiel et le volume adsorbé, qui est une caractéristique du couple adsorbant - adsorbé.

Les travaux de DUBININ et ses collaborateurs ont montré que pour un solide donné les courbes caractéristique de divers gaz se confondent lorsqu'on écrit :

$$\xi = \beta f(V)$$

où β représente un "coefficient d'affinité" caractéristique du gaz et V le volume adsorbé.

I- 6 - DESORPTION

Une molécule A adsorbée sur un solide B peut être considérée comme liée à B par un lieu élastique qui lui permet des mouvements d'oscillation désordonnées représentant "son agitation thermique". Au cours de ses mouvements, il peut arriver que sa vitesse d'agitation étant dirigée vers l'extérieur de la surface, son énergie cinétique instantanée soit suffisante pour lui permettre de se détacher du substrat. Elle est libérée, sa place sur la surface devient vacante : Il y a eu désorption. (47)

La désorption peut être provoquée de différentes manières

- par élévation de température.
- par diminution de pression.
- par élution; le lit est balayé par un fluide non adsorbable ou beaucoup moins adsorbable que le corps à désorber.

En outre, ce fluide doit être facilement séparable de l'adsorbant. (par distillation par exemple)

- Par déplacement, ici l'adsorbant est balayé par un fluide plus solidement adsorbé que l'adsorbé qu'il déplace. (10)

II PRINCIPAUX ADSORBANTS

Ces matériaux de nature essentiellement poreuse connaissent un développement industriel varié .

Les principaux adsorbants à usages industriels comprennent certaines variétés d'argile, les charbons **actives** , l'alumine, les gels de silice et les tamis moléculaires.

Lors de notre étude nous avons utilisé du gel de silice et des tamis moléculaires

II. 1. : LES GELS DE SILICE

Les gels de silice sont préparés par coagulation d'une solution colloïdale d'acide silicique produite par action d'un acide (sulfurique, chlorhydrique) sur une solution de silicate de soude, dans des conditions opératoires rigoureusement contrôlés. Le mélange acide - silicate se coagule en un hydrogel qui est lavé pour éliminer le sel de sodium formé au cours de la réaction. L'hydrogel, qui renferme environ 10 % de silice, est séché, et le gel obtenu est porté à une température suffisante pour lui conférer son activité [6].

Suivant les conditions opératoires, on obtient des gels microporeux ou macroporeux (il en existe plusieurs types). Les gels de silice ont plusieurs applications, dans notre cas nous l'utiliserons pour fractionner une coupe d'hydrocarbures en une fraction d'aromatiques et une fraction saturés.

II. 2. : LES TAMIS MOLECULAIRES

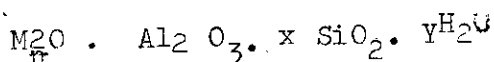
II. 2.1. Définition

Les tamis moléculaires sont des silico-aluminates qui appartiennent à un groupe de minéraux connus sous le nom de zéolites. Ils sont obtenus par cristallisation, en phase aqueuse et sous l'action de la chaleur, de gels de silico-aluminates. [6]

II. 2.2. DIFFERENTS TYPES DE TAMIS

Il existe différents types de tamis. La différence essentielle entre les différents types existant réside principalement dans les dimensions des pores, déterminant ainsi le type de molécules capables d'être adsorbées.

Les dimensions des pores du tamis dépendent du taux et du type de l'alcali ou du métal alcalinoterreux présent dans le réseaux cristallin, qui lui même est du type [7]



où M est un métal de valence n.

Ainsi pour les séries de type A,

$$x = 1,85 \pm 0,5 \quad , \quad Y = 5,1$$

et pour les séries du type X

$$x = 2,5 \pm 0,5 \quad , \quad Y = 6,2$$

Le tableau 2 rassemble quelques propriétés des tamis moléculaires [1]

/ T A B L E A U 2 /

Désignation	3 A	4 A	5 A	IOX	13 X
Nature du Cation	K	Na	Ca	Na	Ca
Diamètre effectif des pores en Å	3	4,2	5	8	10
Molécules adsorbées	H ₂ O,	H ₂ O, CO ₂	N-Paraffines	aromatiques	
		H ₂ SO ₄	alcools supérieurs	isoparaffines	
		NH ₃ ,	oléfin	naphtenes	
		alcools inférieurs	oléfin linéaire	isoalcools	

II. 2. 3. APPLICATION A LA SEPARATION DES HYDROCARBURES

Les tamis moléculaires types 5 A permettent de séparer des hydrocarbures à chaîne droite des hydrocarbures à chaîne ramifiée ou cyclique.

Il est intéressant de noter que même les hydrocarbures à longue chaîne non ramifiée liée à un groupement cyclique tel que le n - de cyl - cyclohexane, ne sont pas retenus. [7]

Nous nous intéresserons à la séparation des n - paraffines d'une coupe pétrolière par les tamis moléculaires type 5 A. Pour cela nous allons étudier les différentes méthodes utilisées pour dégager un mode opératoire adéquat à la coupe qui nous intéresse.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION
DES N - PARAFFINES

INTRODUCTION :

Plusieurs chercheurs se sont penchés sur le phénomène de séparation des hydrocarbures des coupes pétrolières.

La méthode qui a donné lieu à plusieurs travaux est celle qui utilise les propriétés adsorbantes des tamis moléculaires

Dans la plupart des cas l'échantillon à étudier (coupe pétrolière) doit d'abord être fractionné en une coupe d'aromatiques et une coupe de saturés et c'est cette dernière qui est soumise à l'action des tamis moléculaires; à ce sujet deux méthodes sont décrites

- Contact et filtration
- Percolation

Une autre méthode d'analyse des hydrocarbures linéaires est utilisée: la chromatographie en phase gazeuse avec comme phase stationnaire des tamis moléculaires 5 A

I - Séparation des hydrocarbures saturés

I. 1 - Séparation par chromatographie liquide sur gel de silice

Un pétrole brut doit subir un certain nombre d'opérations avant de pouvoir déterminer la teneur en paraffines normales. La figure 4 décrit les différentes opérations subies par le pétrole brut (10)

La séparation sur gel de silice est décrite par BOULET, GUICHARD - LOUDET, HENRION, POULET, REYNAL et ROUCACHE (10). Nous en donnons les points essentiels: activation du silicagel (200 - 300 mesh) pendant 4 h à l'étuve à une température de 140°C.

- Mouillage du silicagel se trouvant dans une colonne de 1 m de long et 30 cm de diamètre avec du n-Pentane. (hauteur utile 55 à 60 cm)

- Introduction de l'échantillon (25 à 30 g)

- Elution des aromatiques par le benzène

Ces éluations sont suivies par mesure de l'indice de réfraction l'élimination des solvants s'effectue:

- Par une simple distillation pour les coupes légères

- à l'aide d'un évaporateur rotatif pour les coupes lourdes.

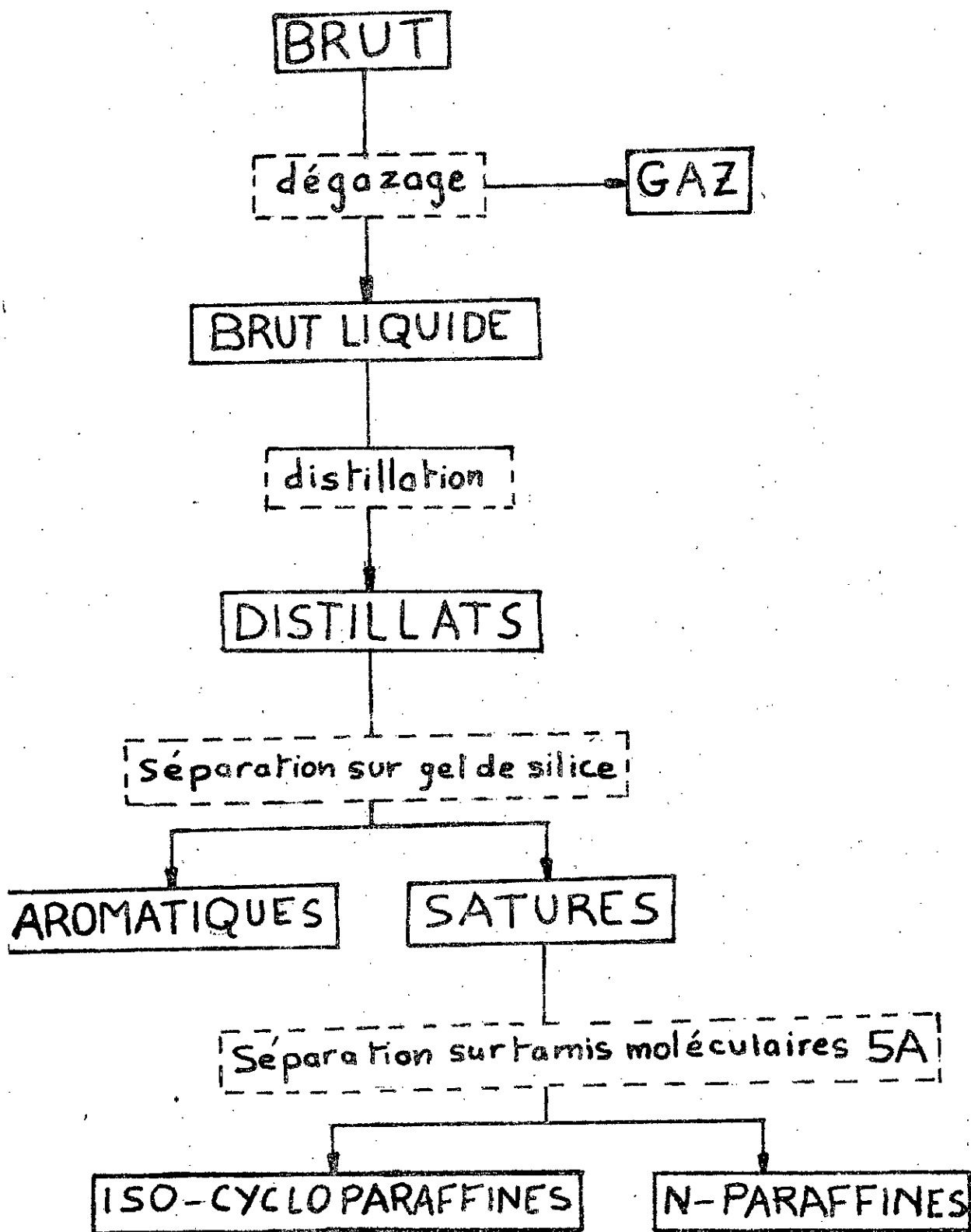
La qualité de la séparation des différentes fractions est vérifiée

par a - UV pour les saturés

ou b - SM pour les aromatiques.

Dans le cas où l'échantillon est une coupe assez lourde (C₁₇

- C₁₉ - C₂₃ - C₂₅) on utilise du n-heptane au lieu du n-pentane et l'éluat avec le benzène donne lieu à un anneau jaune correspondant



- Figure 4 -

aux aromatiques, celui ci est poussé avec de l'acétone.

I.2. Séparation des hydrocarbures saturés d'un naphta en hydrocarbures paraffiniques et naphtheniques.

- Cette séparation a été étudiée par SOULAGES et BRIEVA (21) pour un naphta dont le point final est inférieur à 200°C. Ils ont utilisé la chromatographie en phase gazeuse avec comme phase stationnaire des tamis moléculaires type 13 X. Ils précisent que c'est une méthode rapide : 12 mn pour une coupe C₅ - C₁₂.

Les conditions chromatographiques utilisées sont résumées dans le tableau n° 3.

TABLEAU N° 3

<u>Conditions</u>	<u>Valeurs</u>
Dimensions de la colonne	5 m X 0,5 mmD.I
Matériau	acier inoxydable 304
Température programmée	*140 - 450°C à 4,5°C /min 275 - 450°C à 16°C /min
Gaz vecteur	Azote
Pression d'entrée	0,15 kg /cm ²
Vitesse linéaire	10cm/sec
Volume d'échantillon	0,2 µl
Température de l'injecteur	250°C
Détecteur	F. I. D.
Débit d'hydrogène	10ml/min
Débit d'oxygène	250ml/mm

*Ils utilisent cette basse température pour avoir une meilleur séparation.

I.3. Séparation des paraffines par cristallisation

La fraction d'hydrocarbures est dissoute dans du chlorure de méthylène chaud dans le rapport sol vant : échantillon de 10 : 1. Le mélange est maintenue dans un bain cryogénique à la température de -35°C pendant 30mn. Les paraffines cristallisent, elles sont filtrées et lavées avec du chlore de méthylène.

Les paraffines sont ensuite dissoutes dans du tétrachlore de carbone chaud et isolées par distillation (12), (13).

II - Séparation des n - paraffines par tamis moléculaires 5 A

L'adsorption des n- paraffines peut avoir lieu en phase liquide ou en phase gazeuse, il est logique de penser que leur séparation est possible dans les deux cas. En phase liquide, deux méthodes de travail sont mises en Oeuvres :

- Le contact et la filtration
- La percolation

II.1 : SEPARATION PAR CONTACT ET FILTRATION /

Par cette méthode, l'insertion des n- paraffines dans les tamis moléculaires 5 A est effectuée à reflux en présence d'un **solvant** (isooctane ~~ou~~ benzène) et la récupération de ces n- paraffines se fait soit par destruction des tamis par H F, soit par déplacement des n- paraffines par le n- pentane.

Les points essentiels de cette méthode sont:

- Activation des tamis moléculaires 5 A sous vide pendant 4 h à une température de 400°c.

Introduction de l'échantillon et du **solvant** dans le rapport 4g d'échantillon pour 100ml de **solvant** et le rapport échantillon: tamis moléculaire est ^{de} 1 : 10 le mélange est mis à reflux jusqu'à l'équilibre d'adsorption.

- Filtration de la solution et lavage des tamis avec le même solvant dans un soxhlet pendant un certain temps pour enlever les molécules non linéaires restées la surface externe

- Filtration et séchage à l'air

- destruction des tamis par H.F. à chaud et avec agitation.

- Addition d'un **solvant** organique pour extraire les n- paraffines.

- La décantation donne deux phases.

- La phase organique contenant les n-paraffines.

- La phase aqueuse contenant le reste de l'attaque des tamis par H F.

La phase organique est séparée et passée sur colonne de carbonate de sodium lavée au benzène afin d'éliminer l'acidité de la solution. La solution jaune obtenue est ensuite passée sur une autre colonne de gel de silice activé pour obtenir une solution blanche.

- Les n- paraffines récupérés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

- La récupération des n- paraffines par déplacement à l'aide du n- pentane nécessite un temps assez long (plusieurs jours) Nous présentons dans le tableau n° 4 ce qui a été réalisé par différents auteurs.

II.2. SEPARATION PAR PERCOLATION

Cette méthode consiste à faire passer à travers une colonne de tamis moléculaires type 5 A un échantillon (généralement une coupe d'hydrocarbures saturés) en présence d'un éluant qui entrainerait les hydrocarbures non adsorbés.

O'CONNOR et NORRIS [14] étudient une coupe 100° F - 600° F et utilisent comme éluant de l'isopentane, l'élution dure 2 h

- La teneur en n- paraffines est déterminée par pesée de la

T A B L E A U N° 4

Auteurs	Echantillon	Solvant	Temps d'adsorption	Temps d'extraction	récupération des n-paraffines
FABRE, GUICHARD - LOUDET, ROUCACHE [11]	des Coupe saturés C ₁₀ - C ₄₀	< C ₂₂ Isooc- tane > C ₂₂ Benzène	100 h	48 h	H F + Benzène
BRUNNOCK [12]	paraffines du résidu T 317°c	Benzène	ou - 48 h	48 h	H F + CC l ₄
HANNA et MAHMOUD [13]	paraffines du résidu 300-496°c	Benzène	48 h	48 h	H F + CC l ₄
CHEN et LUCK [18]	gas-oil de P.F 900° F	Isooctane	17 h	-	-
O' CONNOR, BURROW et NORRIS [19]	paraffines C ₂₀ - C ₃₀	isooctane	4 h	lavage par isooctane chaud	déplacement n-pentane

colonne avant et après adsorption.

- Pour la récupération des n- paraffines, ils effectuent une extraction avec du n- pentane (dans un appareil d'extraction qui peut être un soxhlet). Le n- pentane est continuellement reflué à travers les tamis, il entre dans les cavités des tamis et forme une phase continue avec l'air extérieure, l'hydrocarbure adsorbé diffuse de façon continue dans la solution externe jusqu'à ce que la concentration d'équilibre des hydrocarbures désorbés soit obtenue. L'équilibre de la diffusion semble gouverner la désorption des hydrocarbures.

- L'évolution de l'extraction peut être contrôlée périodiquement en déterminant le pourcentage des hydrocarbures désorbés. Le temps de désorption augmente avec le poids moléculaire. Le n- pentane est ensuite séparé par simple distillation.

NELSON, GRIMES et MEINRICH [15] indique que l'adsorption des n- paraffines est bonne à une température de 100°c pour les fractions dont l'intervalle de température est 60° F - 400° F

- Pour une coupe 200°c - 470°c SISTA et SRIVASTAVA [16] proposent d'effectuer l'adsorption en deux temps :

- 1 h à température ambiante
- Une autre heure à température élevée (200°c)

À température ambiante, seules les n- paraffines légères sont adsorbées; afin d'accélérer l'adsorption des n- paraffines plus lourdes, il faut chauffer à environ 200°c pendant 1 h

III - SEPARATION des n- paraffines par chromatographie en phase gazeuse avec comme phase stationnaire des tamis moléculaires type 5 A

Les méthodes d'analyse par chromatographie en phase gazeuse utilisant comme phase stationnaire des tamis moléculaires ont été développées par BARALL et BAUMANN (17) pour l'analyse des hydrocarbures normaux de C₇ à C₂₀ en présence d'hydrocarbures ramifiés dont la concentration varie de 0 % à 99 %.

- Initialement cette analyse s'effectuait sans prétraitement des tamis moléculaires et la séparation n'était bonne que pour les C₃ à C₁₁. (Un prétraitement avec 1,6 % en poids de squalane étendit la séparation jusqu'à C₁₆- BARALL et BAUMANN ont ajouté 3 % de S. E. 30 sur les tamis moléculaires 5 A de taille 42 -60 mesh et les ont désactivés à 475°c. Le gaz vecteur, l'hélium est passé à travers une colonne de tamis moléculaires 5 A à la température de l'azote liquide pour le deshydrater ceci a permis donc l'analyse des C₇ à C₂₀.)

Pour l'analyse des n - hydrocarbures dont la concentration est comprise entre 35 % et 1 % on utilise la programmation de température, pour les faibles quantités de n- paraffines on utilise le phénomène de désorption.

- Pour l'analyse des n- oleifines un autre prétraitement des tamis moléculaires est nécessaire, parceque les tamis moléculaires 5 A sont des catalyseurs pour l'isomérisation des n- oleifines. Un lavage des tamis moléculaires avec l'hydroxyde de sodium méthanolique avant activation permet aux tamis moléculaires de retenir complètement les n- oleifines.

- Pour déterminer le pourcentage en n- hydrocarbures on effectue deux analyses chromatographiques, l'une sur la colonne de silicone et l'autre sur la colonne de tamis moléculaires.

$$\% \text{ n- hydrocarbures} = 100 - \frac{\text{aire du graphe 2}}{\text{aire du graphe 1}} \times F \times 100$$

avec : graphe 2 : chromatogramme obtenu par l'échantillon élué à travers une colonne de silicone.

Grappe 1 : chromatogramme obtenu par l'échantillon élué à travers une colonne de tamis moléculaires.

$$F = \frac{\text{aire du pic du décyl benzène à travers la colonne de silicone}}{\text{aire du pic du décylbenzène à travers la colonne de T.M.}}$$

- Caractéristiques des colonnes utilisées.

- La colonne de tamis moléculaires est en aluminium, elle a 15 feet de longueur et $\frac{1}{4}$ inch de diamètre intérieur. La colonne de silicone a une longueur de 10 feet. La phase stationnaire S. E. 30 est fixé sur du chromosorb W (60 - 80 mesh). Le rapport liquide : solide est de 15 : 100 en poids.

- Les conditions opératoires utilisées sont:

température du four : 270°c pour la colonne de silicone, 185 à 290°c pour la colonne de tamis moléculaires (Voir tableau 5)

température du détecteur (catharomètre à tungstène) : 290°c, débit du gaz vecteur (hélium) : 60cm³ / mn à 25°c

T A B L E A U N° 5

Nombre de carbone	Température de la colonne de tamis en °C
$C_7 - C_{11}$	185
$C_{10} - C_{15}$	200
$C_{14} - C_{18}$	250
$C_{16} - C_{20}$	280
C_{20}	290

- MORTIMER et LUKE [20] Citent une méthode pour les échantillons complexes. L'échantillon est élué à travers une colonne pour obtenir un chromatogramme complet et ensuite il est de nouveau élué à travers la même colonne précédée en serie par une colonne de tamis moléculaires type 5 A, et le deuxième chromatogramme ne représente que les hydrocarbures non linéaires. Le pourcentage en n- paraffines est déterminé par différence entre les aires des deux chromatogrammes. Cette méthode est satisfaisante pour la détermination des n- paraffines jusqu'à C_{24} .
- MORTIMER et LUKE [20] Citent également les travaux de BRUNNOCK [12] qu'ils améliorent pour réduire le temps d'une manipulation qui était de 4 jours environ à 2 ou 4 h.
- Il utilisent comme échantillon un distillat 170 - 500° F et effectuent leurs analyses en deux temps.
- Adsorption des n - paraffines en phase vapeur dans un micro-adsorbent contenant 400 mg de tamis moléculaires type 5A en présence d'un gaz vecteur : l'azote.
- Les conditions opératoires sont : température : 300° c
débit du gaz : 10 ml/mn

récupération des n- paraffines par destruction des tamis moléculaires 5 A par H.F à 40 %. L'excès d'acide est neutralisé par l'hydroxyde de potassium et les n- paraffines sont extraites par l'isooctane et analysées par chromatographie en phase gazeuse.

IM - Methodes industrielles d'obtention des paraffines

Les methodes utilisées pour l'obtention des paraffines sont différentes selon qu'on utilise comme charge les kérosènes les gas - oils et les coupes lubrifiantes [22]

a - les tamis

moléculaires s'adaptent aux divers gas - oils pour donner les paraffines $C_{12} - C_{14}$ et $C_{14} - C_{18}$ principalement. Ils sont mis en oeuvre par deux types de techniques : les procédés discontinus ou cycliques, qui ont lieu en phase vapeur: "ISOVIC" de Linde (Union carbide) - "T.S.F" de Texaco

- B.P

- ESSO standard

dont la particularité est d'employer l'ammoniac au lieu du pentane comme agent de déplacement pour la désorption.

- Les procédés continus : "MOLEX" de U.O.P qui opère en phase liquide et dont la continuité de fonctionnement est obtenue par un grand nombre de lits, qui sont tour à tour desservis par un système spécial de distribution des fluides.

b) la chlatriation à l'urée est appliquée aux kerosènes et gas-oils, elle repose sur le fait que l'urée forme un chlatriate avec les paraffines normales.

- Les techniques employant cette méthode se différencient par la mise en oeuvre de l'urée.

- Mélange de l'urée à l'état solide avec la charge à traiter: les procédés sont de Sonneborn, Mendeleev institut, NUREX de NIPPON

- Percolation à travers un lit fixe d'urée supportée ou non; procédés Ashland, phillips, Monsantos, etc...

- Contact entre une solution d'urée et la charge :

.A faible concentration : Shell, BP

.concentration élevée : Edeleanu

c) **Le déparaffinage aux solvants**, plus particulièrement adapté au traitement des coupes lubrifiantes et qui conduit à l'obtention des paraffines à l'état solide. Les principaux solvants utilisés sont le plus souvent la méthyl - éthylcétone seule ou associée ou toluène et, à un moindre degré, le propane (ESSO), le mélange dichloréthane - chlorure de méthylène (procédé Di - Me d'Edeleanu ~~La~~ méthyliso butylcétone Unionoil)

Conclusion

L'analyse d'une coupe large, le keroxène par exemple par adsorption moléculaires permet de déterminer un intervalle de température moindre (une coupe moins large) contenant le plus grand pourcentage de n-paraffines pouvant servir de base pour la fabrication d'un détergent ($C_{10} - C_{14}$, $C_{14} - C_{18}$). Une fois la coupe isolée il faut effectuer la séparation et la récupération des n- paraffines. La méthode la plus adéquate peut être, la

percolation et la récupération des n- paraffines par déplacement avec une n- paraffine légère (pour faciliter sa séparation) est peut être plus longue que celle qui utilise la destruction par H₂ mais plus pratique du point de vue industriel.

ETUDE EXPERIMENTALE.

INTRODUCTION :

Le travail expérimental s'est déroulé selon plusieurs phases, que nous présentons. Certains résultats sans être concluants nous ont permis tout de même de nous guider dans quel sens aborder le problème de l'extraction des paraffines.

- C'est ainsi que nous avons d'abord étudié l'adsorption d'un mélange binaire contenant un aromatique et un alcane normal par une méthode ~~statique~~ et une méthode dynamique, l'identification de l'adsorption s'étant faite par réfractométrie.

- Dans un deuxième temps nous avons voulu effectuer la séparation d'une coupe pétrolière en une fraction d'aromatiques et une fraction de saturés par chromatographie liquide sur gel de silice mais la qualité de ce dernier a conduit à une mauvaise séparation. Ce qui nous a amené à utiliser directement la coupe pétrolière globale pour extraire les n- paraffines par tamis moléculaires type 5 A. En dernier lieu nous avons déterminé la quantité de n- paraffines présentes dans une coupe pétrolière par chromatographie en phase gazeuse.

I. Etude de l'adsorption d'un mélange liquide n-hexane benzène sur tamis 5 A

I. 1. Activation des T.M. 5 A

- Les tamis moléculaires étant très avides d'eau, leur activation est une étape nécessaire pour éliminer la vapeur d'eau emmagasinée dans les pores. Elle consiste à chauffer le tamis moléculaire à une température élevée, l'appareil utilisé est décrit dans le schéma n° - 3 et les conditions opératoires d'activation sont les suivantes :

- Température des T.M. 5 A : 250°C (400°C à 500°C à pression atmosphérique)
- Pression : 3 mm de Hg
- Température du piège : -12°C
- Temps : 4 h

Cette activation s'est poursuivie jusqu'à poids de tamis moléculaire constant.

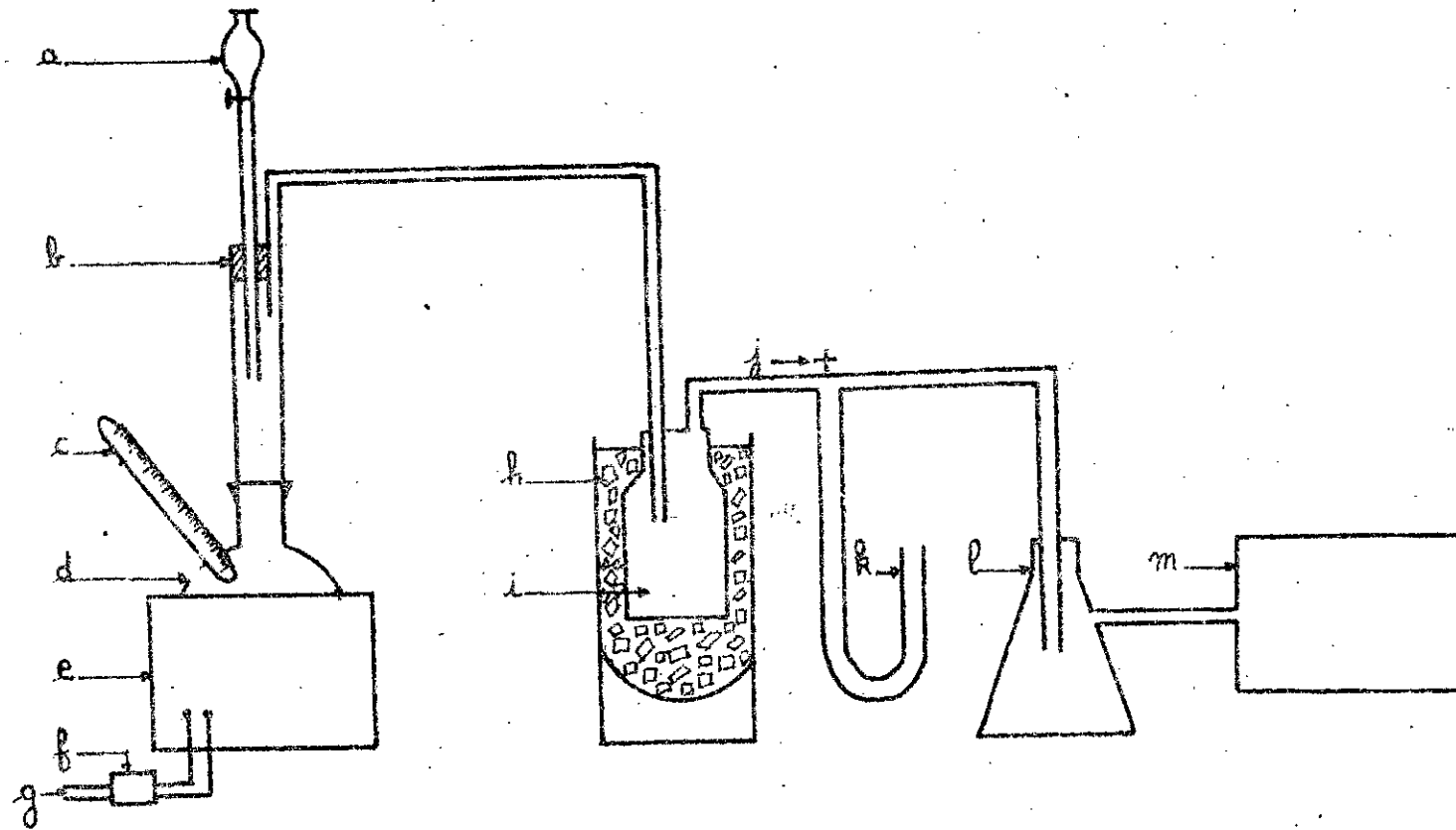
I.2. Adsorption.

I.2.1. Méthode statique.

Deux grammes de T.M. 5 A en poudre activés dans le ballon sont mélangés avec 10 ml de la solution n- hexane-benzène dont la concentration est déterminée par mesure de l'indice de réfraction.

L'étalonnage du réfractomètre conduit aux valeurs données dans le tableau n° - 6 correspondant à la courbe n° - 1 .

APPAREIL DESTINE A L'ACTIVATION
des
TAMIS MOLECULAIRES



-figure n°3-

- a = reservoir
- b = bouchon à deux trous
- c = thermomètre
- d = ballon à 500 ml
- e = chauffe ballon
- f = rhéostat
- g = secteur
- h = vase Dewar
- i = Piège à vide
- j = robinet à trois voies
- k = manomètre
- l = fiole à filtrer
- m = Pompe à vide

150

145

140

135

Courbe de balance $\rho = f(V_{\text{air}} - V_{\text{eau}})$ du
mélange binaire γ (Benzène - Benzène)

Courbe 1/2

1/2 Volume

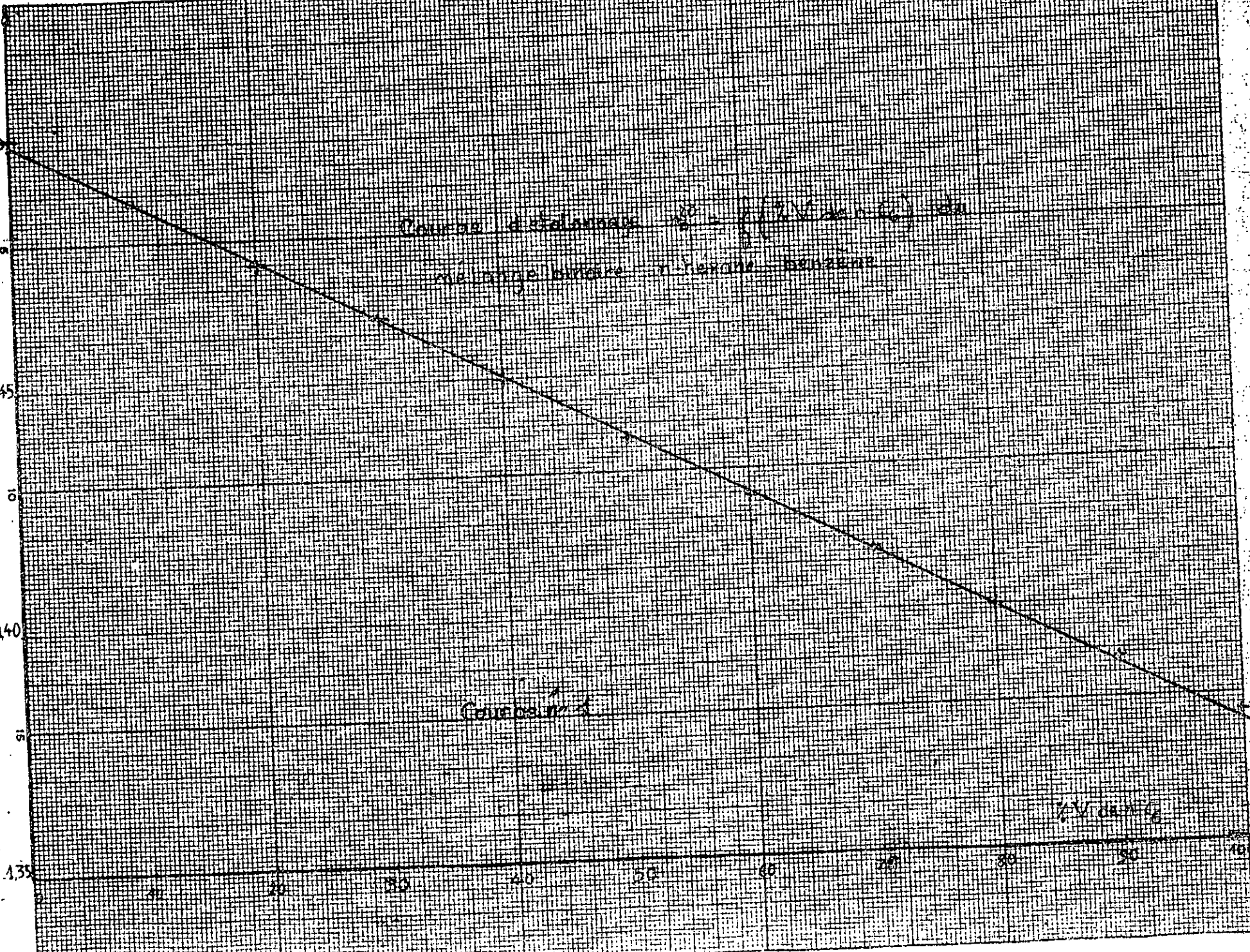


TABLEAU N° - 6

n_D^{20}	% V en $n C_6$	n_D^{20}	% V en $n C_6$
1,5020	0	1,4368	50
1,4880	10	1,4248	60
1,4750	20	1,4126	70
1,4630	30	1,4002	80
1,4495	40	1,3882	90
		1,3765	100

L'adsorption est isotherme à 20°C, on laisse l'équilibre s'établir ($\approx 48h$) ensuite on filtre et on détermine la concentration finale de la solution. Les résultats de l'adsorption sont portés dans le tableau n° - 7.

TABLEAU n° - 7

Pourcentage volumique de $n C_6$ avant adsorption		Pourcentage volumique de $n C_6$ après adsorption		g de $n C_6$ adsorbé/g de T.M. 5 A	$\log \frac{X}{m}$
A_D^{20}	% V	M_D^{20}	% V	$\left(\frac{X}{m}\right)$	
1,4879	10,2	1,4885	9,7	0,01645	- 4,1
1,4743	20,7	1,4758	20	0,02303	- 3,8
1,4620	30,7	1,4635	29,5	0,03948	- 3,2
1,4489	41	1,4520	39	0,06580	- 2,7

Cet essai nous permet de vérifier si l'adsorption du n-héxane sur T.M. 5 A suit l'équation de Freundlich aux faibles concentrations.

L'équation de FREUNDLICH est : $\frac{X}{m} = kC^n$ C = concentration en n-héxane

$$\frac{X}{m} = \frac{\text{masse d'héxane adsorbée}}{\text{masse d'adsorbant (T. M. 5 A)}}$$

$$\text{et } \log \frac{X}{m} = \log K + n \log C$$

$\log_{10} \frac{r}{r_0}$

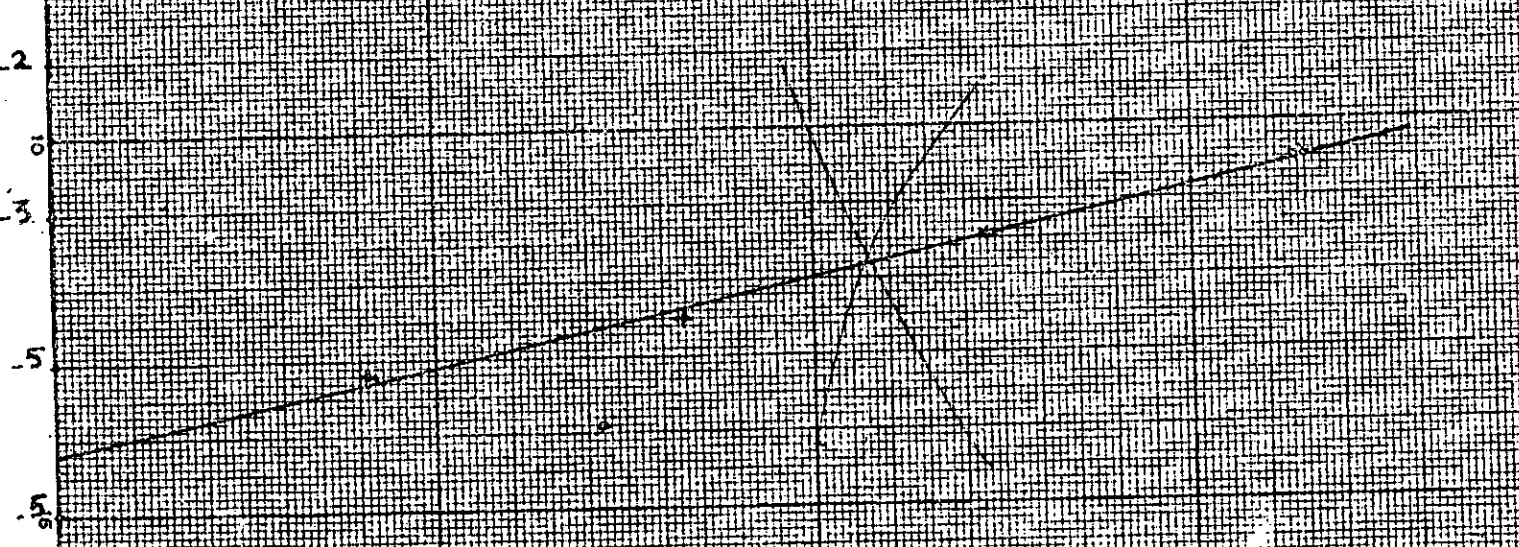
Indice de REFRACTION μ 30°C

cf 2V

Constante

0
-1
-2
-3
-4
-5
-5.5

10 20 30 40 50



En traçant $\log \frac{X}{m}$ en fonction de $\log C$ on doit obtenir une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\log K$.

- En portant $\log \frac{X}{m}$ en fonction de $\log C$ on obtient bien une droite de pente $n = 0,045$ et d'ordonnée à l'origine $\log K = 4,6$ d'où $K = 3,98 \cdot 10^{-3}$ donc pour une concentration inférieure à 41 % l'adsorption suit la loi de Freundlich :

$\frac{X}{m} = 0,01 \cdot C^{0,045}$. L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître

le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu, dans des conditions thermodynamiques données.

I. 2.2. Méthode dynamique en phase vapeur.

- Les T.M. 5 A en batonnets de $\frac{1}{8}$ de inch (soit environ 3 mm) sont placés

dans une colonne sur montant un ballon qui contient le mélange liquide à l'usage vaporiser, on active les T.M.5.A. en entourant la colonne d'un ruban chauffant dont on contrôle la température, après activation on procède à la manipulation.

- Nous voulons déterminer la quantité adsorbée par les tamis moléculaires en comparant la concentration de la solution initiale dans le ballon et la concentration de la solution finale obtenue dans le piège.

- Le passage des vapeurs du mélange binaire sur le lit de T.M. 5 A est effectué de deux manières différentes.

1. en faisant le vide dans l'appareil sans chauffer le liquide :

- Un mélange de 10 ml d'une solution à 50 % en volume de n-héxane - benzène est placé dans le ballon. La pompe à vide force les vapeurs à 20°C à traverser un lit de T.M. 5 A pesant 43 g à 100°C.

- Après une demi heure, il ne reste plus rien dans le ballon et la quantité d'hydrocarbures recueillie dans le piège est négligeable, ceci peut être dû à plusieurs raisons. Le piège à glace + sel n'est pas efficace, les résultats seraient sans doute meilleur s'il était maintenu à température très basse (utilisation de l'azote liquide par exemple).

- Le circuit étant long (le volume mort important) la pompe n'est pas puissante pour aspirer les vapeurs non adsorbées.

2. En chauffant le liquide à une température voisine de la température d'ébullition du mélange

- La température de la colonne étant maintenue constante à 100°C, un mélange de 10 ml d'une solution de 50 % en volume de n-héxane et benzène est chauffé à différentes températures pendant un certain temps, ensuite on fait le vide (pendant un temps très court) pour que les molécules non adsorbées se trouvant dans le lit de T.M. 5 A soient piégées (Nous pensons que le vide n'influence pas l'adsorption). Les résultats obtenus sont portés dans le tableau n°- 8.

T A B L E A U N° 8

Essai	T°c de l'adsorbat	Temps d'adsorption = n (mn)	quantité recueillie (ml)	n _D 20	Concentration % V n- C ₆
1	34	30	2	1,4905	8
2	34	120	1	1,5010	0
3	76	90	5	1,4700	24
4	76	180	2,5	1,4905	8

- On porte pour chaque température le pourcentage en n- hexane recueilli en fonction du temps. On obtient des courbes décroissantes.

- Plusieurs constatations sont à faire : Quand la température augmente l'adsorption diminue, cela se voit en comparant l'essai 1 et 3 par exemple, la concentration en n- hexane passe de 8 à 24 % et ceci malgré un temps d'adsorption trois fois plus long à 76°c . Ce qui confirme bien que l'adsorption est un phénomène exothermique.

- A adsorption égale, il faut que le temps d'adsorption soit six fois plus important quand la température est multipliée par 2,2 .

- La quantité recueillie est proportionnelle (en gros) à la quantité adsorbée, nous voyons qu'à 76°c pendant un temps d'adsorption de 90 minutes nous recueillons plus de liquide que pour une adsorption de 30 minutes à une température de 34°c.

- Pour l'essai n°- 2 l'adsorption du n- hexane est pratiquement totale, nous recueillons du benzène pur.

- Remarque :

Les deux essais (1 et 2) que nous avons effectué ne nous ont pas permis de déterminer la quantité adsorbée par les tamis moléculaires, pour le savoir, la méthode que nous avons utilisée consiste à prendre une colonne ayant un robinet à l'entrée et un robinet à la sortie pour pouvoir déterminer la quantité adsorbée par pesée.

- La quantité adsorbée de n-hexane est déterminée sur une colonne contenant un lit fixe de T.M. 5 A pesant 44 g et se trouvant à 120°c . Les résultats ainsi que les conditions opératoires sont portés dans le tableau n° 9. Nous admettons que le benzène est totalement évacué de la colonne du fait qu'il ne s'adsorbe pas. Le fait que nous le retrouvons que partiellement dans le piège prouve qu'il s'est condensé dans les canalisations ou qu'il est aspiré par la pompe (faiblesse du piège)

Calc
Zecuela

50

40

30

20

10

5

0

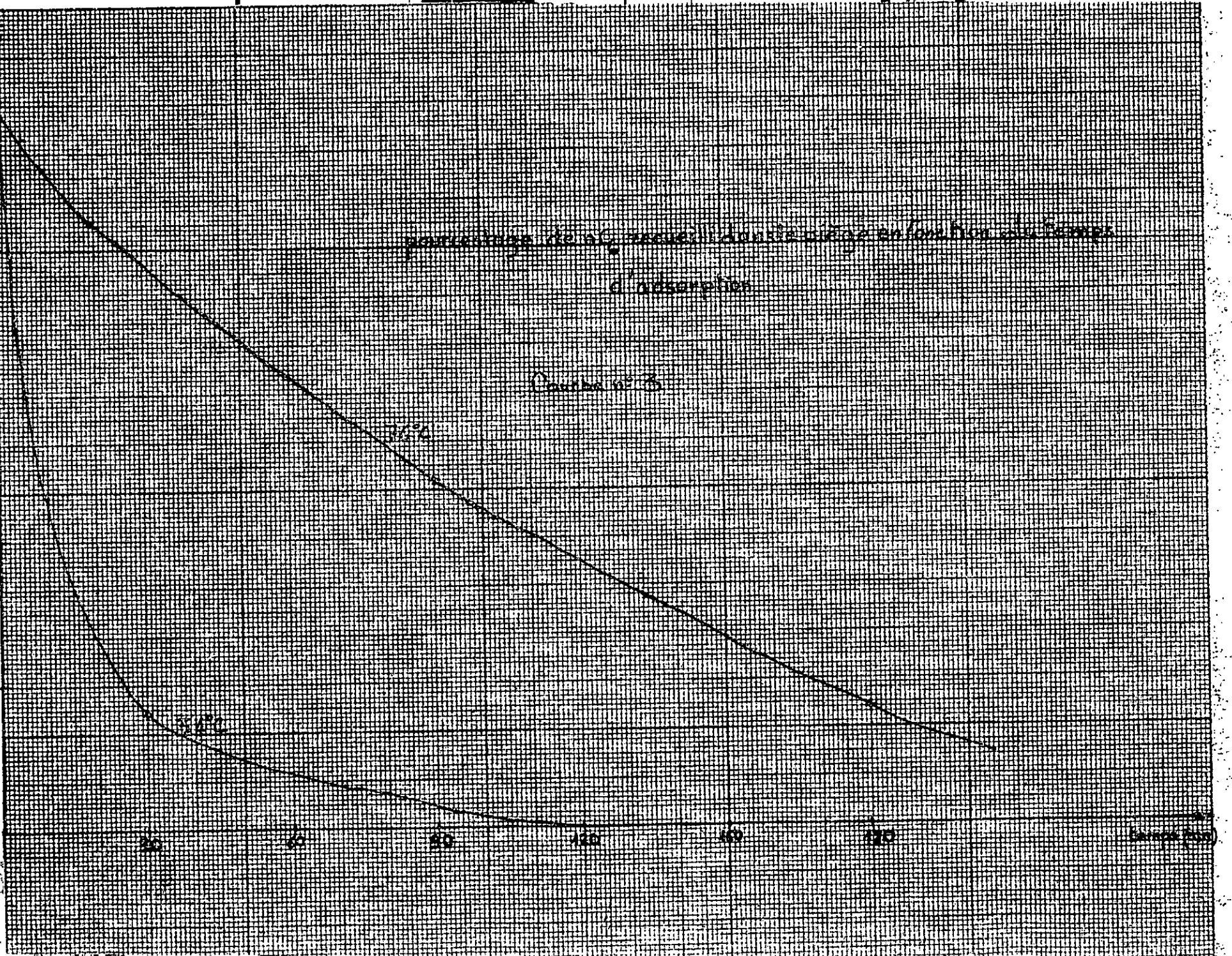
porcentaje de ^{60}Co remanente en función del tiempo
de absorción

Cuando $t = 3$

370

1120

tiempo (min)



T A B L E A U N°- 9

Essai	t°c	tmn	g de n-C initiaux	g adsorbé de n C ₆	% de n C ₆ adsorbé g de T.M. 5 A
1	ambiante	180	1,974	1,579	3,6
2	ambiante (20°C)	180	2,303	1,673	3,8
3	76	180	3,290	0,471	1,1
4	76	180	1,974	0,469	1,1

- Plusieurs constatations sont à faire . Le temps d'adsorption étant assez long , nous sommes assurés que l'équilibre est pratiquement atteint.

- Les deux premiers essais sont effectués à température ambiante, nous constatons que le pourcentage de n-paraffine adsorbé avoisine les 4 % ; certains auteurs [16] donnent un pourcentage de 2,5 % . L'adsorption est beaucoup plus faible (3 à 4 fois) quand la température s'élève et ceci quelque soit la quantité de n-héxane de départ.

- Remarque :

La séparation d'un mélange binaire n-paraffine (n C₃ , n C₄ , n C₅) iso-paraffine (i-C₄ , i-C₅) à l'état vapeur par adsorption sur T.M. 5 A a été étudiée par BARRER et BELCHETZ [26] :

- Elle consiste à mettre en contact le binaire avec les T.M. 5 A dans une enceinte fermée et la séparation en fonction du temps est suivi par mesure de la pression, celle ci varie de la pression initiale à la pression finale qui est la tension de vapeur du constituant non adsorbé.

II - Séparation des hydrocarbures saturés et aromatiques dans une coupe pétrolière par chromatographie en phase liquide :

- Nous avons d'abord voulu tester cette méthode de séparation avec une coupe simulée C₆ - C₈ qui contient les constituants portés dans le tableau -

T A B L E A U N°- 10

Constituants	% en volume	T - E -
<u>n- paraffines</u>		
n- hexane	12,5	69
n- héptane	12,5	98,5
<u>isoparaffines</u>		
triméthyl- 2,2,4 pentane	12,5	99,2
<u>naphènes</u>		
cyclohexane	12,5	80,8
Methyl- cyclohexane	12,5	100,8
<u>Aromatiques</u>		
Benzène	12,5	80,1
Toluene	12,5	110,6
Xylènes	12,5	138,4 T 144,5

- Après avoir activé le silicagel (MERK 60 - 230mesh) nous avons rempli la colonne de 1 m X 30 mm de diamètre sur une longueur de 55 cm et suivi les différentes étapes citées précédemment dans l'étude bibliographique [10].

- L'élution avec un solvant est arrêtée lorsque le liquide recueilli au bas de la colonne a le même indice de réfraction que le solvant utilisé :

- Lorsqu'on effectue l'élution avec le deuxième solvant une quantité assez importante du premier solvant est recueillie. L'élution avec le benzène donne lieu à la formation d'un anneau jaune qui, d'après BOULET et Cie [10], contient les aromatiques et n'est pas élué par le benzène. Cet anneau est poussé avec de l'acetone.

- Après séparation des solvants par simple distillation nous avons vérifié la séparation de la coupe des hydrocarbures par chromatographie en phase liquide l'appareil est du type. watters associates.

L'élément détecteur est l'ultra-violet qui met en évidence la présence d'aromatique. Cette analyse donne un chromatogramme avec un pic très important qui montre la présence d'aromatiques dans la fraction des saturés. Ceci montre la mauvaise séparation qui est dû à la qualité du gel de silice utilisé trop gros , ne retient pas les aromatiques).

- Nous avons refait la même séparation avec un gel ^{de} silice B.D.H. intitulé " for chromatography " qui conduit également à une mauvaise séparation. Il est probable qu'en utilisant un gel de silice de granulométrie plus fine (200-300 mesh) les aromatiques seraient retenus. Ce gel de silice nous faisant défaut nous n'utiliserons pas les coupes d'hydrocarbures saturées comme échantillons pour l'adsorption sur T.M. à A , nous prendrons directement la coupe pétrolière globale.

III - Séparation des n- paraffines d'une coupe pétrolière par adsorption sur T.M. 5 A .

Les coupes pétrolières que nous avons, ont été obtenues lors du fractionnement de la coupe kerosène (140°C - 250°C) issue de brut de Hassi - Messaoud.

La distillation a été effectuée par M^{lle} D. LABGAA [27] sur un appareil du type. PODBIEL NIAK, cette distillation a permis d'isoler 35 coupes.

III - Adsorption des n - paraffines par la méthode contact et filtration.

Pour cette étude nous avons choisi 4 coupes appropriées présentant des hydrocarbures en C₁₁ - C₁₃ pouvant servir de base à l'élaboration d'agents mouillants et de tensio-actifs.

Ces coupes d'hydrocarbures sont les suivantes :

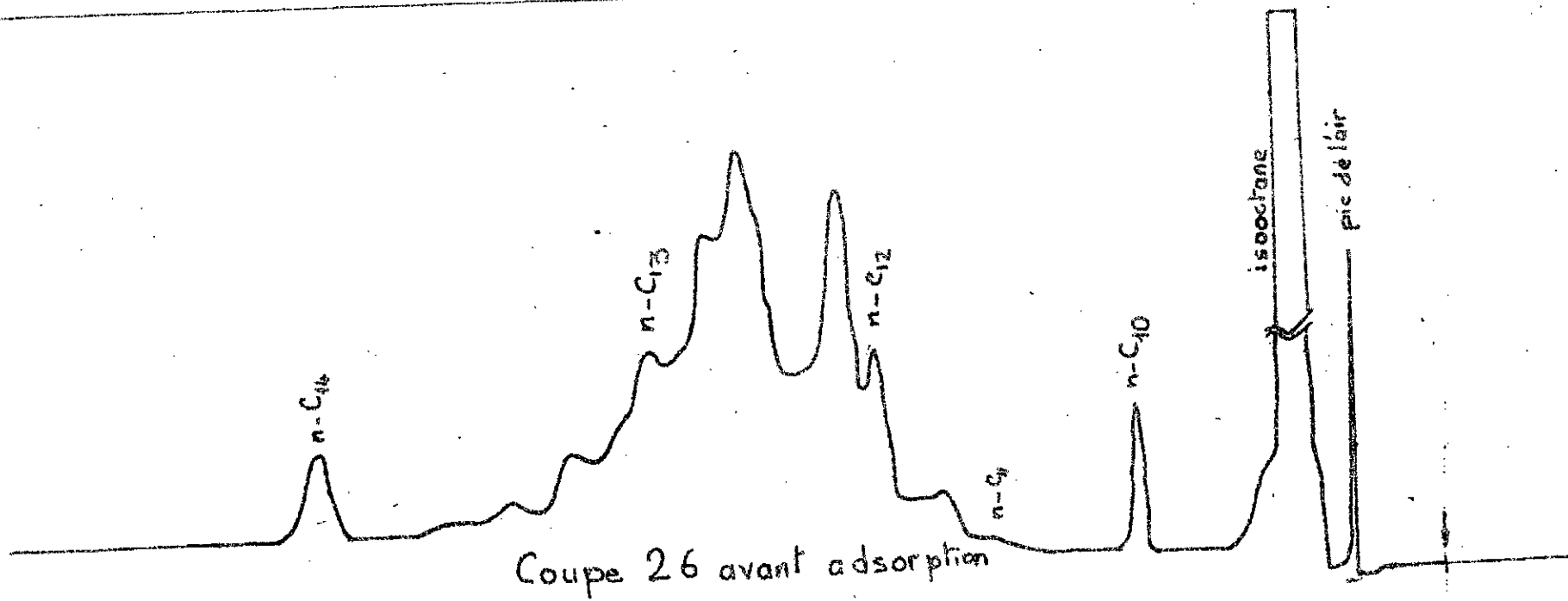
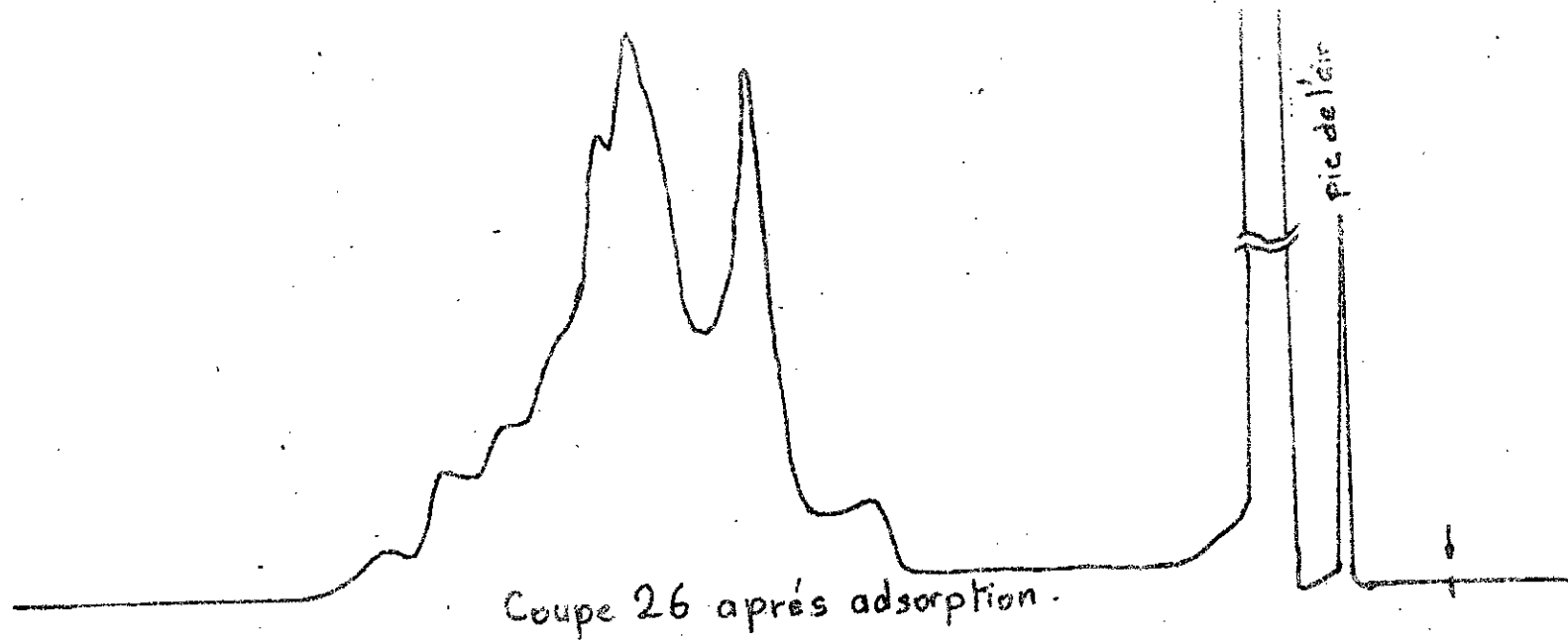
Coupes	intervalles de température °C
26	221 - 225
27	225 - 229
28	229 - 233
29	233 - 238

- Nous avons reproduit les différentes étapes citées dans l'étude bibliographique nous utilisons comme solvant de l'isooctane. Une étude antérieure (travail de M^{lles} LABGAA et MESBOUA [27], [28]) indique que ces coupes contiennent que des hydrocarbures C₁₁ à C₁₃. Nous encadrons la coupe C₁₁ - C₁₃ en ajoutant des hydrocarbures en n- C₁₀ et n- C₁₄ en quantité connue, (Tableau n° 11) Ceci nous permettra de bien suivre l'évolution de l'adsorption.

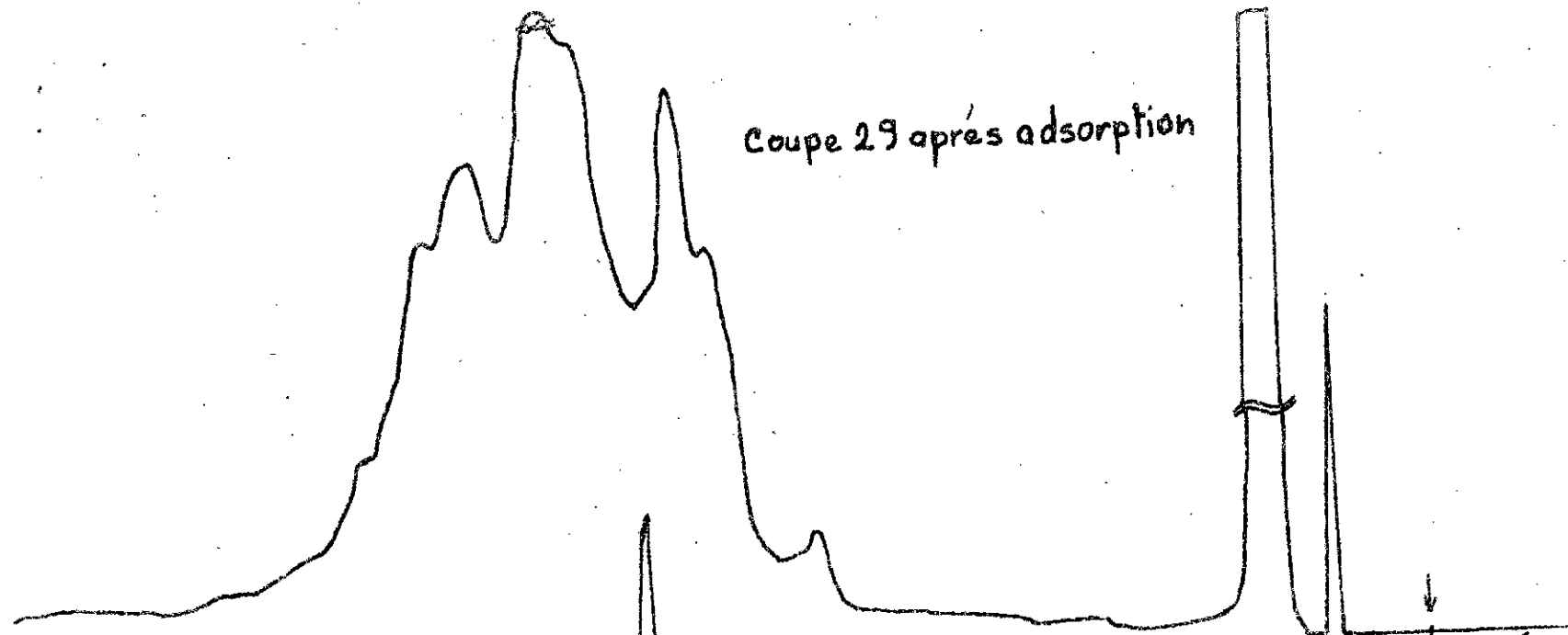
T A B L E A U N°- 11

N° coupe	pourcentage en poids		
	nC ₁₀	n C ₁₄	Coupe
26	6,7	9,3	84
27	0	0	100
28	5,7	8,3	86
29	6,7	9,3	84

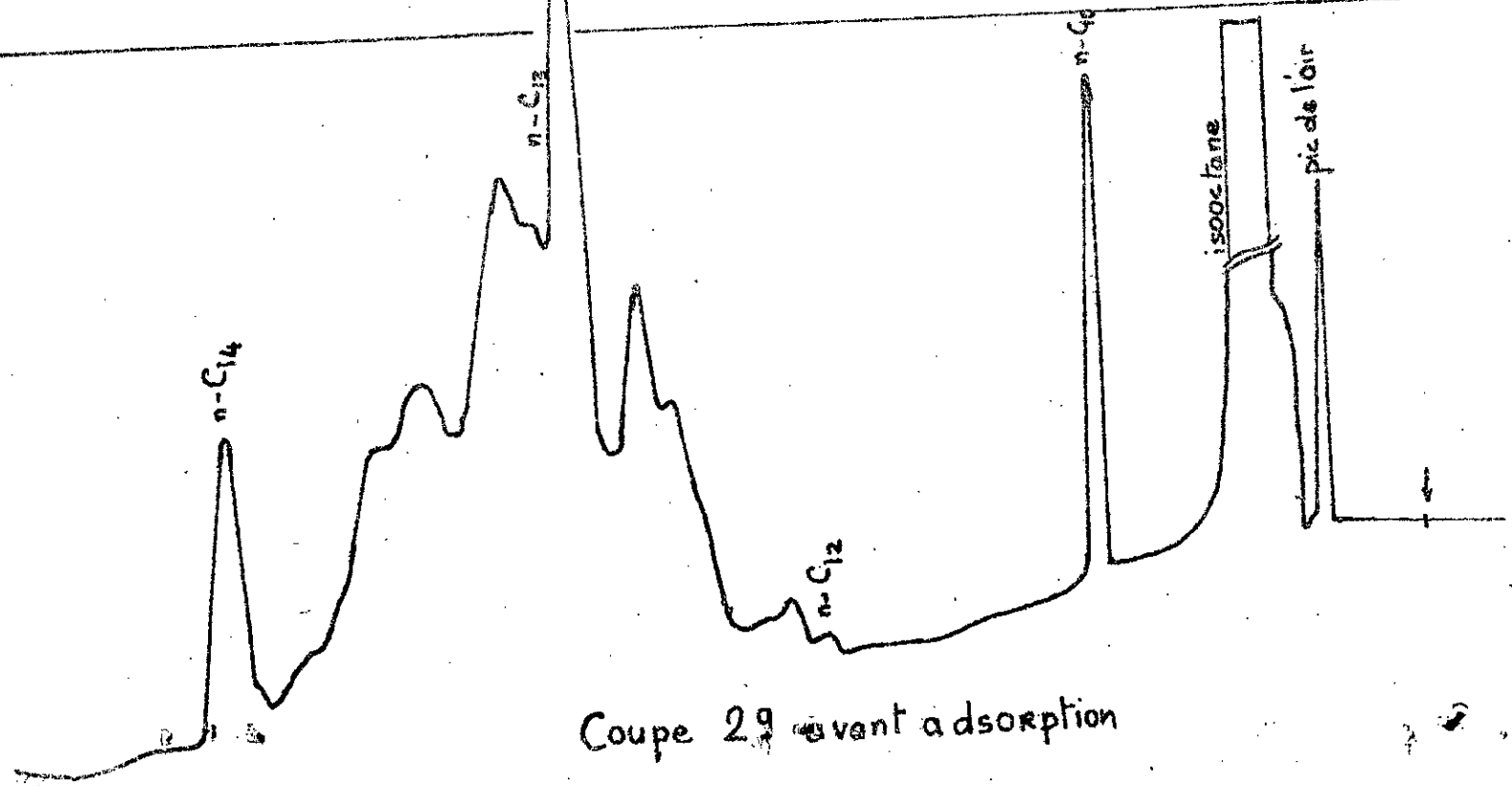
- 4 g de ce mélange sont mis à reflux avec 100 ml d'isooctane sur 40 g de T.M.5 A. Nous suivons l'évolution de l'adsorption des n- paraffines par analyse chromatographique en phase gazeuse. Pour deux coupes (26 , 29) nous donnons les chromatogrammes avant et après adsorption, obtenus sur un appareil.



Coupe 29 après adsorption



Coupe 29 avant adsorption



PERKIN - ELMER F. 11 du département de chimie de l'Université d'Alger.

- Les conditions opératoires sont portées dans la tableau n° 12

T A B L E A U N°- 12.

Condition	Valeurs
Colonne	18 fouts
Phase stationnaire	18 %OV. 101 sur chromosorb PHP 100 - 200 mesh
Detecteur	Catharomètre
Debit de H _e	12,5 ml /mn
Température colonne	190°C
Température injecteur	215°C
Température detecteur	300°C
Quantité injectée	8 µl
Vitesse du papier	5 mn /mn.

- L'étude cinétique proprement dite a été effectuée sur un appareil PERKIN - ELMER F 21 que nous avons remis en marche, toutes les 10 mn une prise d'essai est analysée sur ce chromatographe avec les conditions opératoires regroupées dans le tableau n° 13.

T A B L E A U N°- 13

Conditions	Valeurs
Colonne	1,80 m X 6 mm de D.I
Phase stationnaire	15 % ApiezonL sur chromosorb P 80- 100 mesh, conditionnée à 200°C pendant 24 h
Détecteur	F.I.D.
Débit de N ₂	36 ml /mn
Débit de	36 ml /mn
Débit d'air	300 ml/mn
Température colonne	180°C
Température injecteur	300°C
Température detecteur	300°C
Quantité injecté	8 ul
Vitesse du papier	6mn /mn

- Nous déterminons le pourcentage adsorbé à un temps t comme suit :
 - Soit a l'aire du pic représentant le n- paraffine au temps t = 0
 - Soit b l'aire du pic représentant la n- paraffine au temps t.
- le pourcentage de n- paraffine adsorbée au temps t est donné par la relation suivante :
- $$\% np = 100 - \frac{b}{a} \times 100$$
- Nous portons sur le tableau n° 14 les pourcentages de n C₁₀ et n C₁₄ adsorbés en fonction du temps (courbe n°)

T A B L E A U N°- 14

t (mn)	pourcentage adsorbé de	
	n C ₁₀	n C ₁₄
0	0	0
10	89	60
20	94	86
30	100	100

Remarque

- L'adsorption, dans les conditions citées, est un phénomène rapide (30mn)
- Le temps d'adsorption croît ^{avec} le poids moléculaire, il est relativement plus difficile d'adsorber des molécules lourdes.
- L'allure des isothermes est du type I.

Récupération des n- paraffines

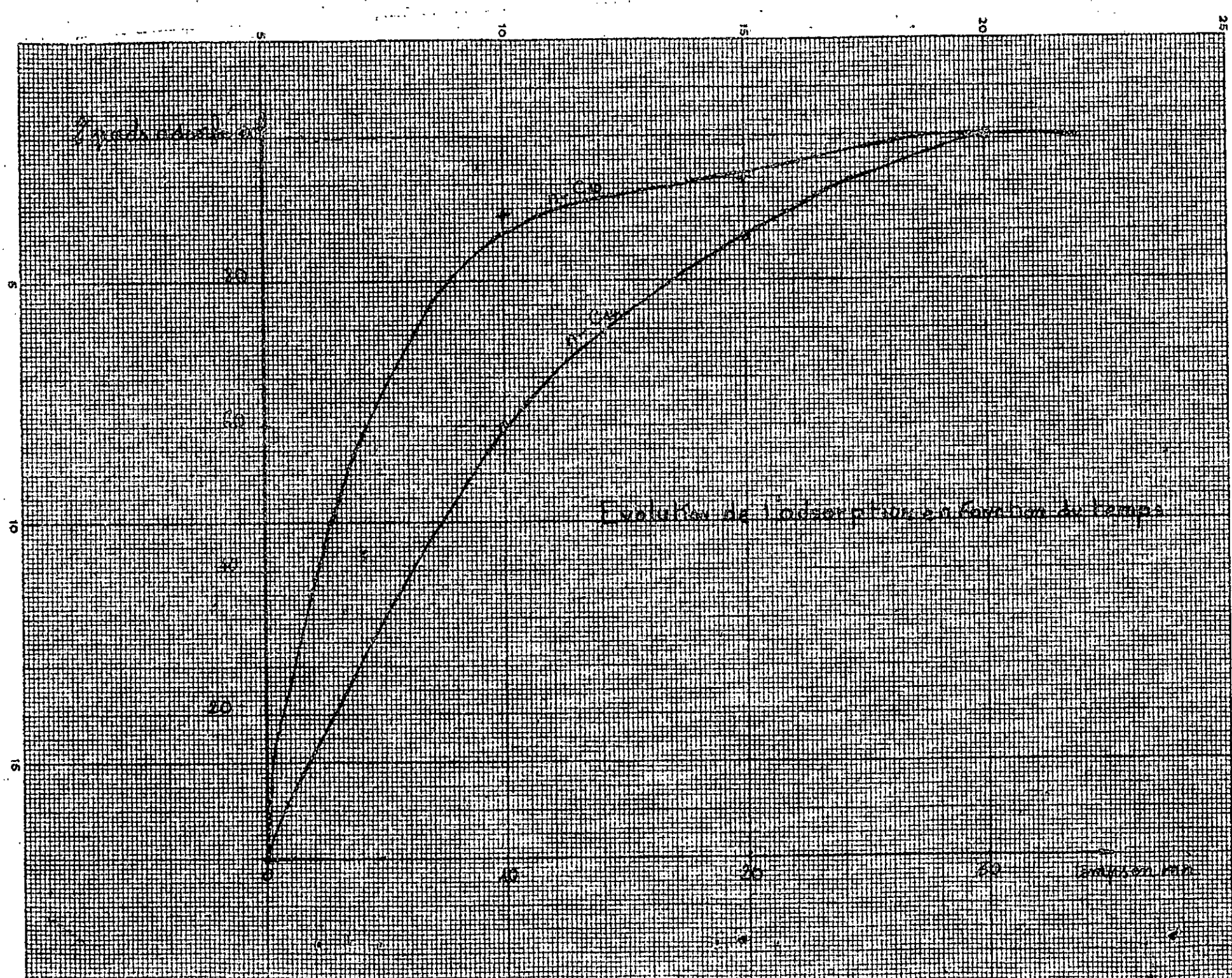
- La récupération des n- paraffines est faite par attaque du tamis moléculaire avec l'acide fluorhydrique à 50 % et elles sont extraites du benzène, on effectue 3 extractions successives chacune utilisant 100 cm³ de benzène. La séparation du benzène est effectuée par distillation et les n - paraffines sont analysées par chromatographie en phase gazeuse dans les mêmes conditions opératoires que celles données dans le tableau n° 13. Nous présentons dans les pages suivants les chromatogrammes représentant les n- paraffines des différentes coupes.

Ces chromatogrammes nous permettent de déterminer les pourcentages relatifs de chaque n- paraffine c'est à dire le pourcentage de n C₁₃, n C₁₂, n C₁₁,

par rapport aux paraffines globales dans la coupe (sans les n C₁₀ et n C₁₄)

- Ces pourcentages sont donnés dans le tableau n° 15

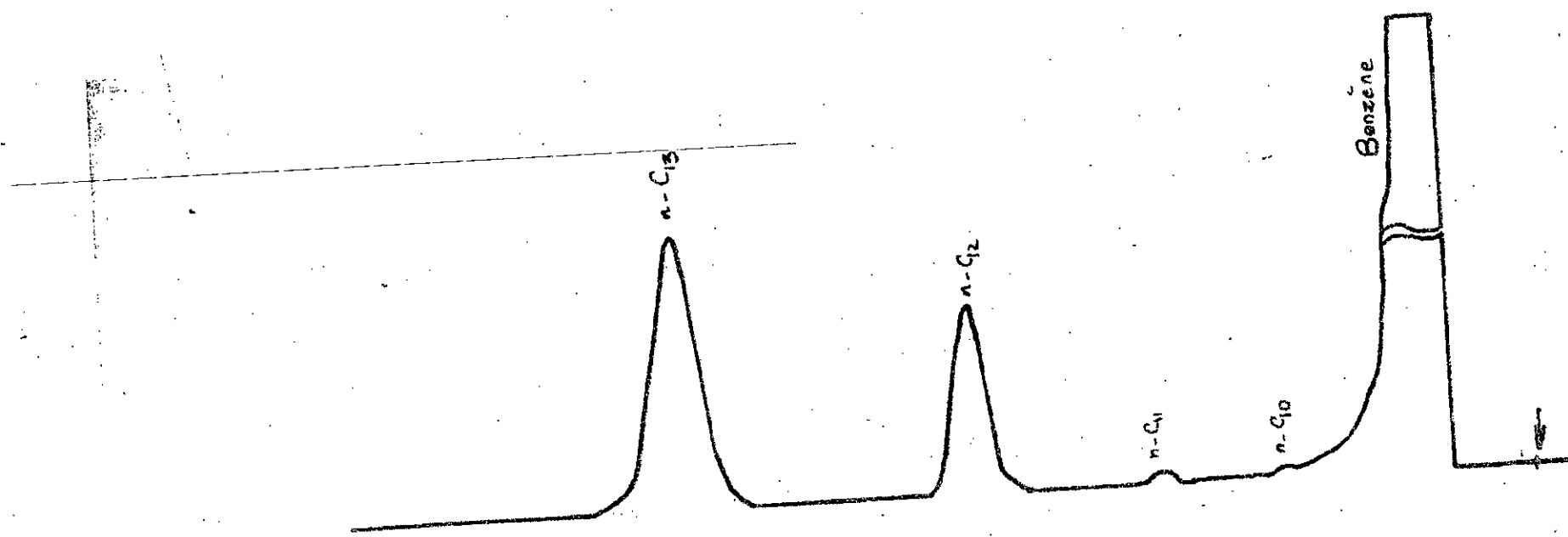
.../...



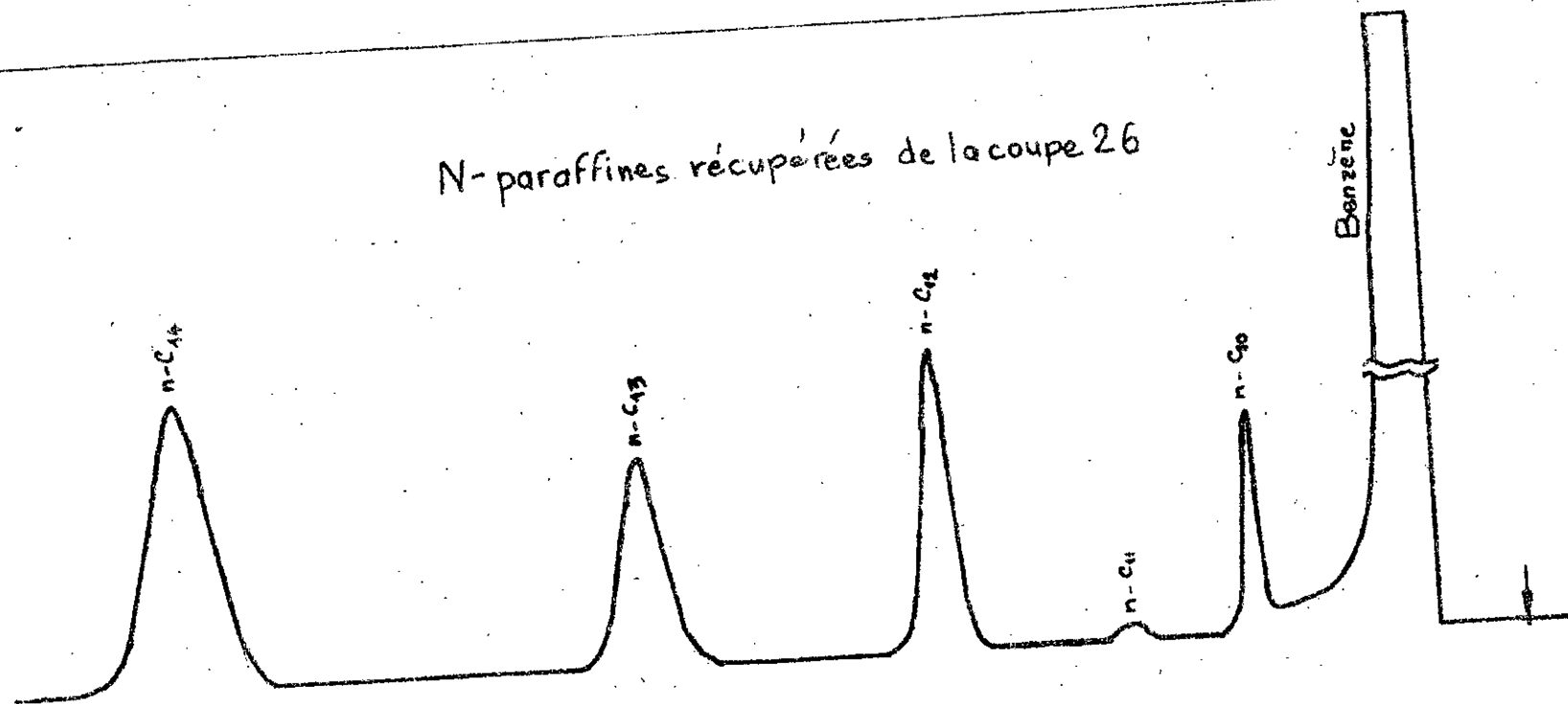
Evolution de l'adsorption

Evolution de l'adsorption fonction du temps

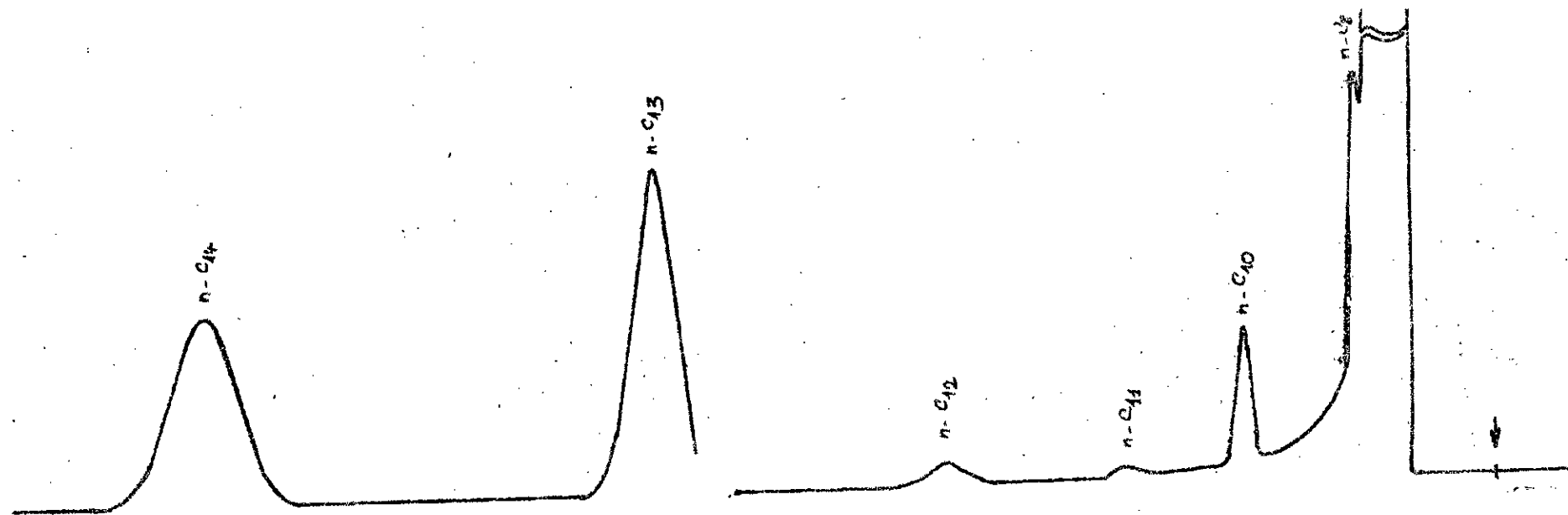
temps (min)



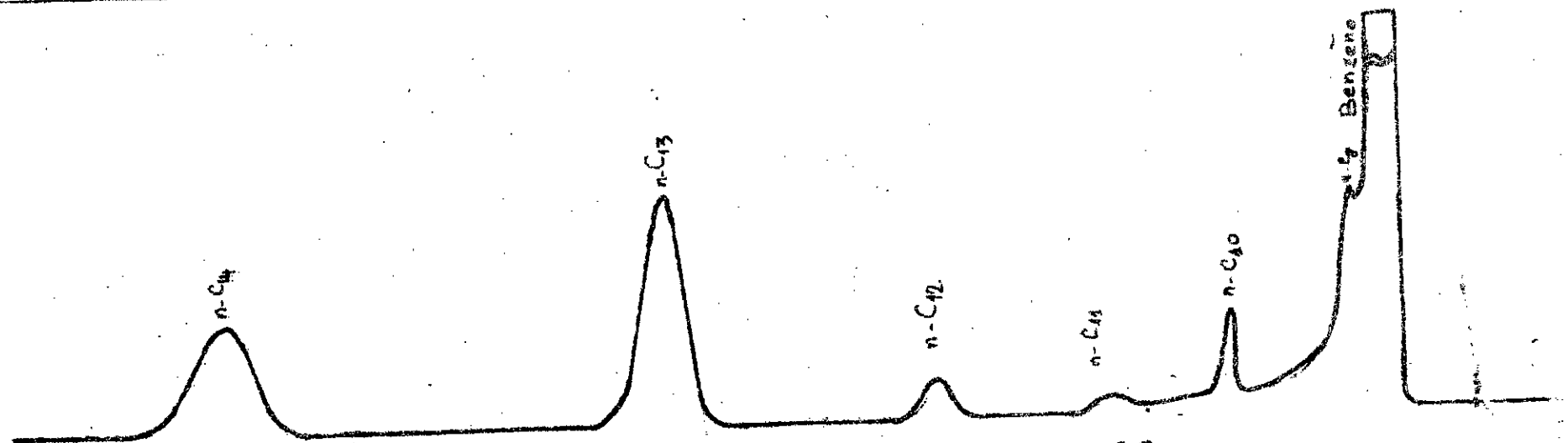
N-paraffines récupérées de la coupe 27



N-paraffines récupérées de la coupe 26



N-paraffines récupérées de la coupe 29



N-paraffines récupérées de la coupe 28

Coupe	Pourcentage en			
	n C ₁₃	n C ₁₂	n C ₁₁	n C ₁₀
26	49,1	48,3	2,6	-
27	68,0	29,5	1,4	1,2
28	88,5	7,6	4,0	-
29	91,5	5,2	3,3	-

-- Le pourcentage de n C₁₃ augmente de la coupe 26 à la coupe 29 tandis que celui de n- C₁₂ diminue.

- Dans la coupe 27 il semble qu'il y ait du décane normal. Les n- paraffines récupérées des coupes 28 et 29 peuvent être utilisées comme base d'agents mouillants, ou comme tensio-actifs s'ils sont gréffés sur du benzène.

Conclusion :

Les méthodes étudiées jusqu'à présent nous ont permis de confirmer qualitativement l'adsorption des n- paraffines, de donner quelques conditions opératoires, mais il est évident que du point de vue quantitatif, tout ^{en} montrant que les n- paraffines s'adsorbent totalement, Nous n'avons pu donner que des pourcentages relatifs aux n- paraffines.

III. 2. Adsorption des n- paraffines dans une colonne chromatographique.

L'analyse d'une coupe pétrolière par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne simple (Apiezon L , Squalane) donne un chromatogramme assez complexe. Pour repérer les n- paraffines de cette coupe on refait l'analyse dans les mêmes conditions en plaçant en série la colonne simple, une petite ^{avec} colonne contenant des T.M. 5 A. Le chromatogramme obtenu n'indique que les hydrocarbures non linéaires [24] , [25] !

Préparation des phases :

Colonne de squalane.

- 3 g de squalane sont mélangés avec 27 g de chromosorb P 45 - 60 mesh (10 % de Squalane) on ajoute du benzène ou mélange pour faire dissoudre le squalane et pour qu'il enrobe tous les grains du support. Le benzène est ensuite évaporé et la phase est versée dans une colonne chromatographique de 180 cm de long et 6 mm de diamètre intérieur. La colonne est conditionnée pendant 24 h à 80°C

Colonne de T.M. 5 A

Des billes de T.M. 5 A de 2mm de diamètre sont broyées pour donner une phase de

granulomètre peu régulière (nous ne disposons pas de moyen pour séparer les grains) les T.M. 5 A sont versés dans une colonne de 10 cm de long et 6 mm de diamètre intérieur . Cette colonne est placée pendant 4 h dans l'appareil destiné à activer les T.M. 5 A (figure n° 3) ensuite placée en serie avec la colonne de squalane (après l'injecteur) .

Analyse chromatographique:

Pour pouvoir juger de l'efficacité de l'adsorption par les tamis moléculaires 5 A , nous avons été amené a effectué deux analyses chromatographiques , l'une sur la colonne de squalane seule et l'autre sur la colonne de squalane en serie avec la colonne de T.M. 5 A .

Les conditions opératoires utilisées sont mentionnées dans le tableau n°- 16

T A B L E A U N° - 16

Conditions	Sur colonne de 10 % Squalane	Colonne de 10 % squalane en serie avec T. M. 5 A
Gaz vecteur	N ₂	N ₂
Pression d'entrée Kg / cm ²	0,50	0,58
Débit de N ₂ ml/ mn	36	36
Détecteur F.I.D		
Débit de H ₂ ml/mn	36	36
Débit d'air/ml/ mn	300	300
Détecteur C°	250	250

Suite du tableau n°- 16

Température injecteur °C	250°	250°
Volumc d'échantillon ul	2	2
Température colonne		
Coupe 1	70	70
Coupes 2,3	180	180
Coupes 5,6	100	100
Coupe 8	110	110
Coupes 9,10	120	120

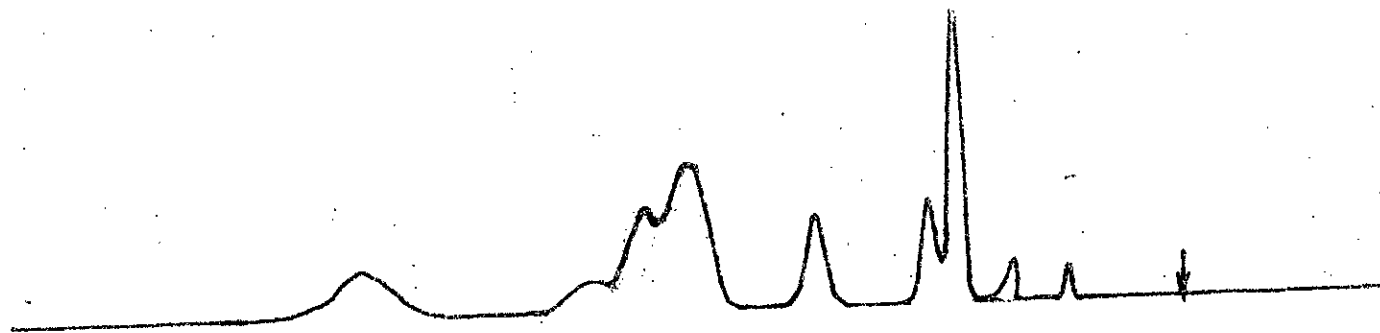
- Caractéristiques des coupes. Tableau n° 17

T A B L E A U N° - 17

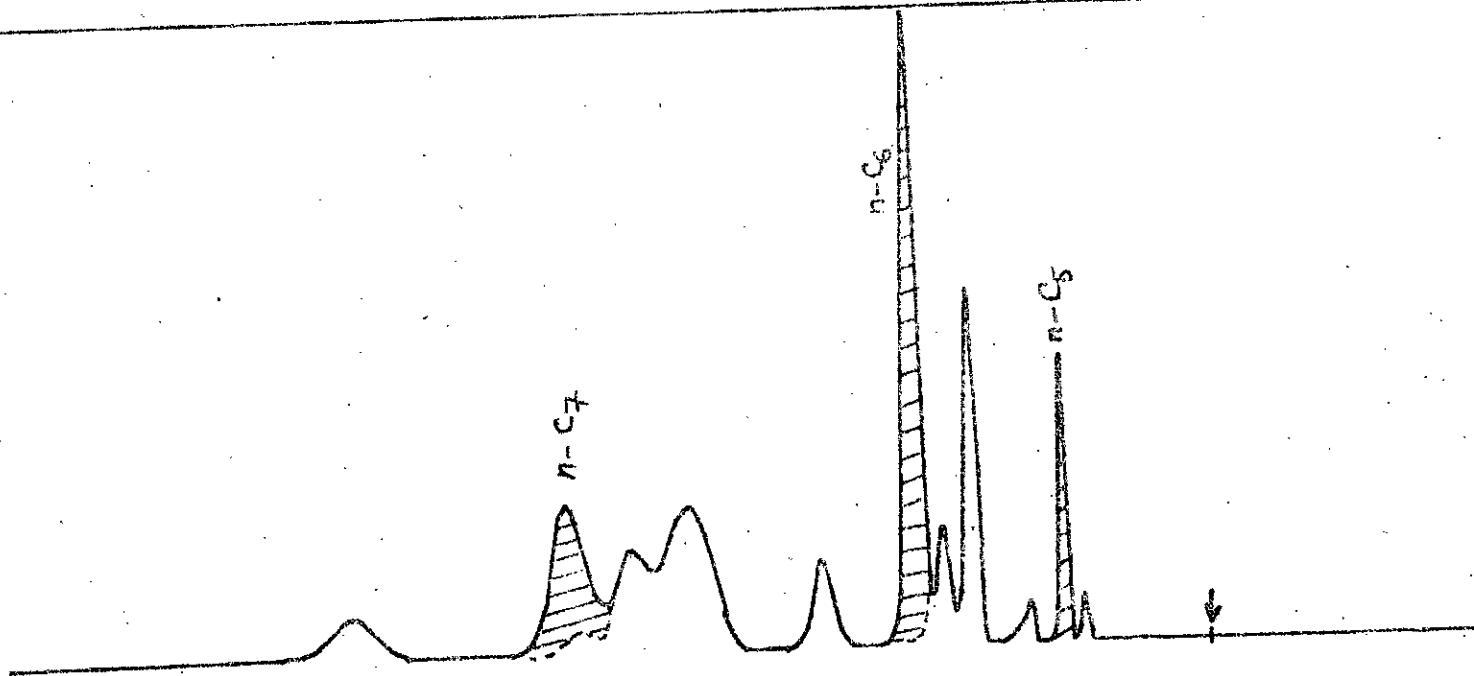
Coupes	Point intial °C	Point final C
1	-	80
2	80	92,5
3	92,5	105
5	114	120
6	120	127
8	135	141
9	141	147
10	147	152

Nous donnons pour les coupes 1,2,et 3 le chromatogramme sur colonne de 10 % de squalane et le chromatogramme sur les colonne T.M. 5 A et 10 % de squalane en serie. Nous remarquons que les chromatogrammes obtenues à partir des deux colonne en serie sont presque identiques aux chromatogrammes obtenus sur la colonne de 10 % de squalane seul sans les n-paraffines qui sont hachurées, ainsi nous ne donnerons pour les coupes 5,6,8,9,10 que les chromatogrammes sur colonne de 10 % de squalane portant en points - tillés le front du chromatogramme obtenu à partir des deux colonnes en serie. A l'aide d'un planimètre, nous déterminons l'aire globale du chromatogramme et l'aire hachurée de chacune des n-paraffines.

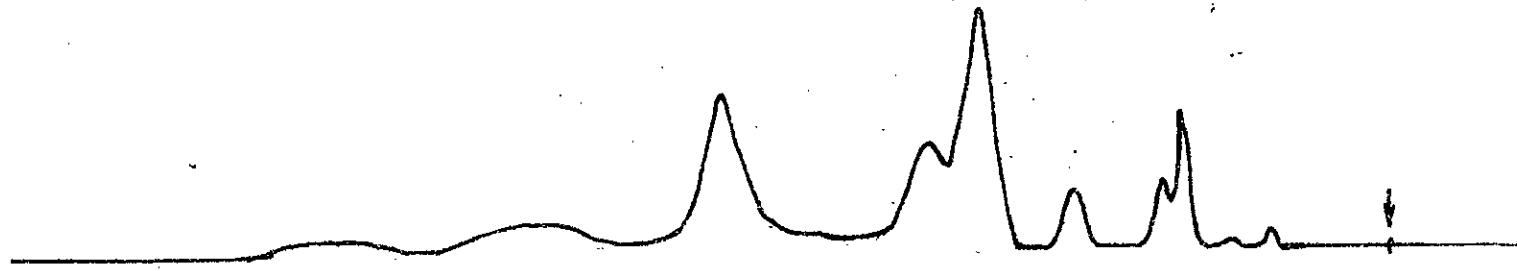
- Le pourcentage d'une n-paraffine est donné par la relation suivante :



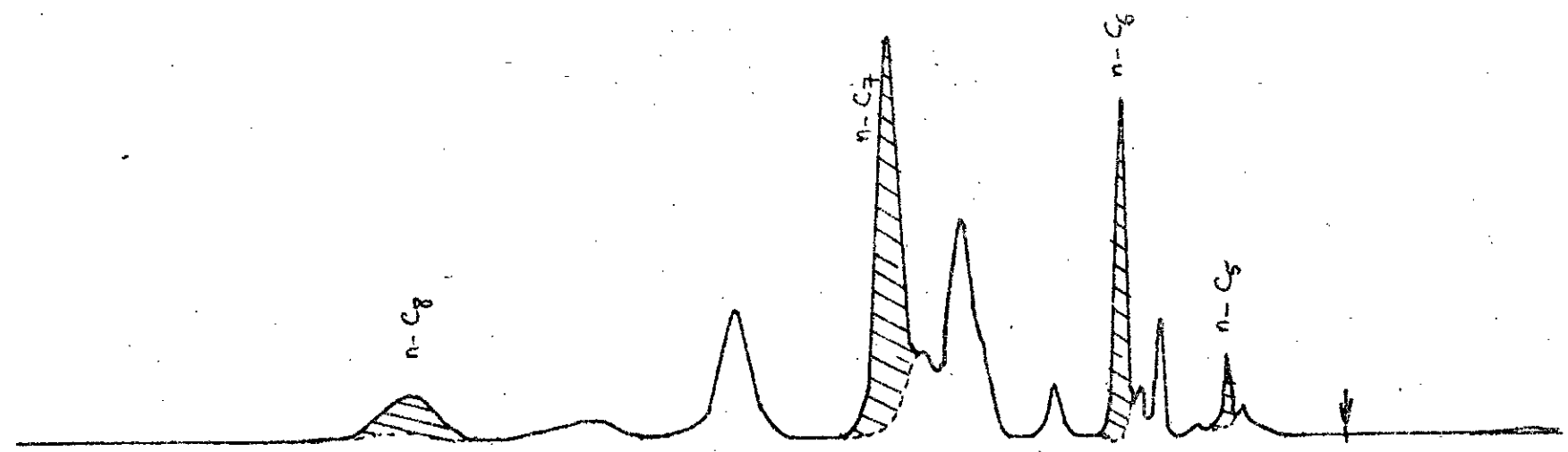
Coupe 1 sur 10% de Squalane en série avec T.M.5A.



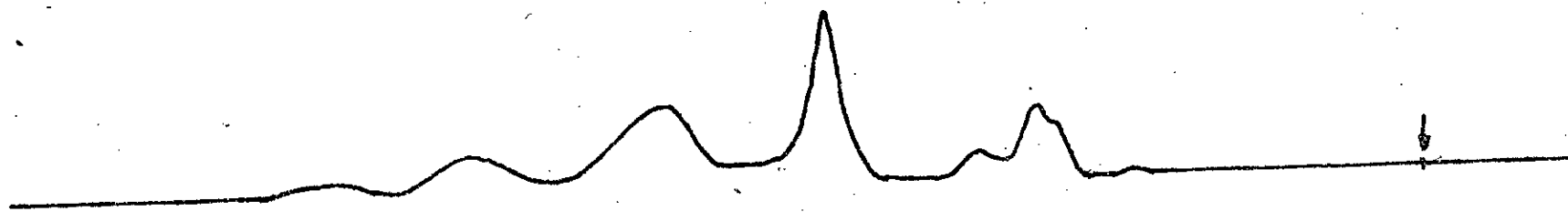
Coupe 1 sur 10% de Squalane



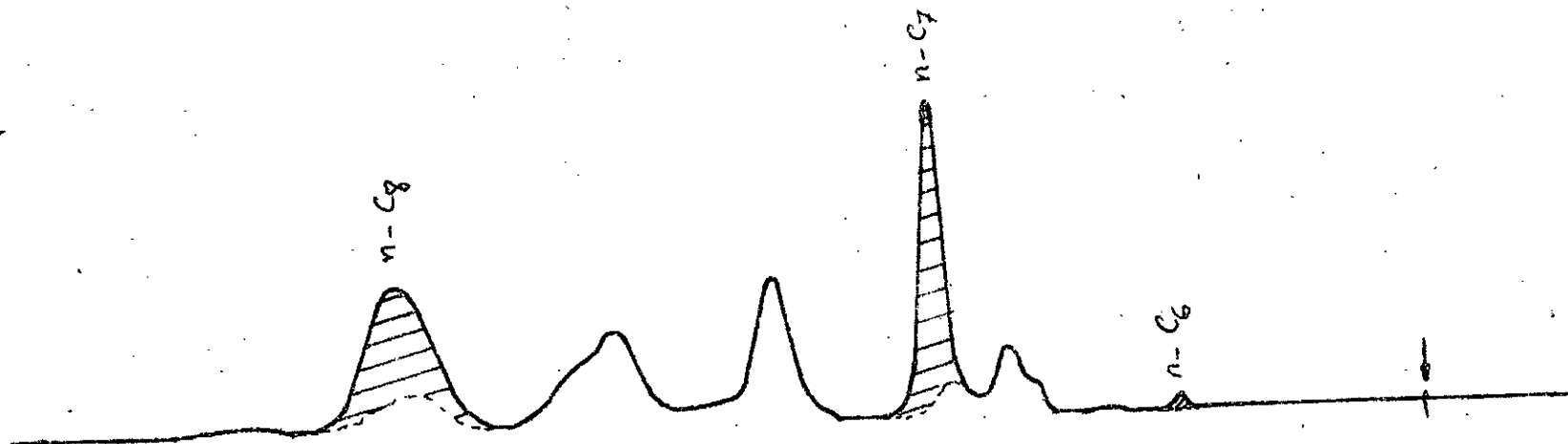
Coupe 2 sur 10% de Squalane en série avec T.M.5A



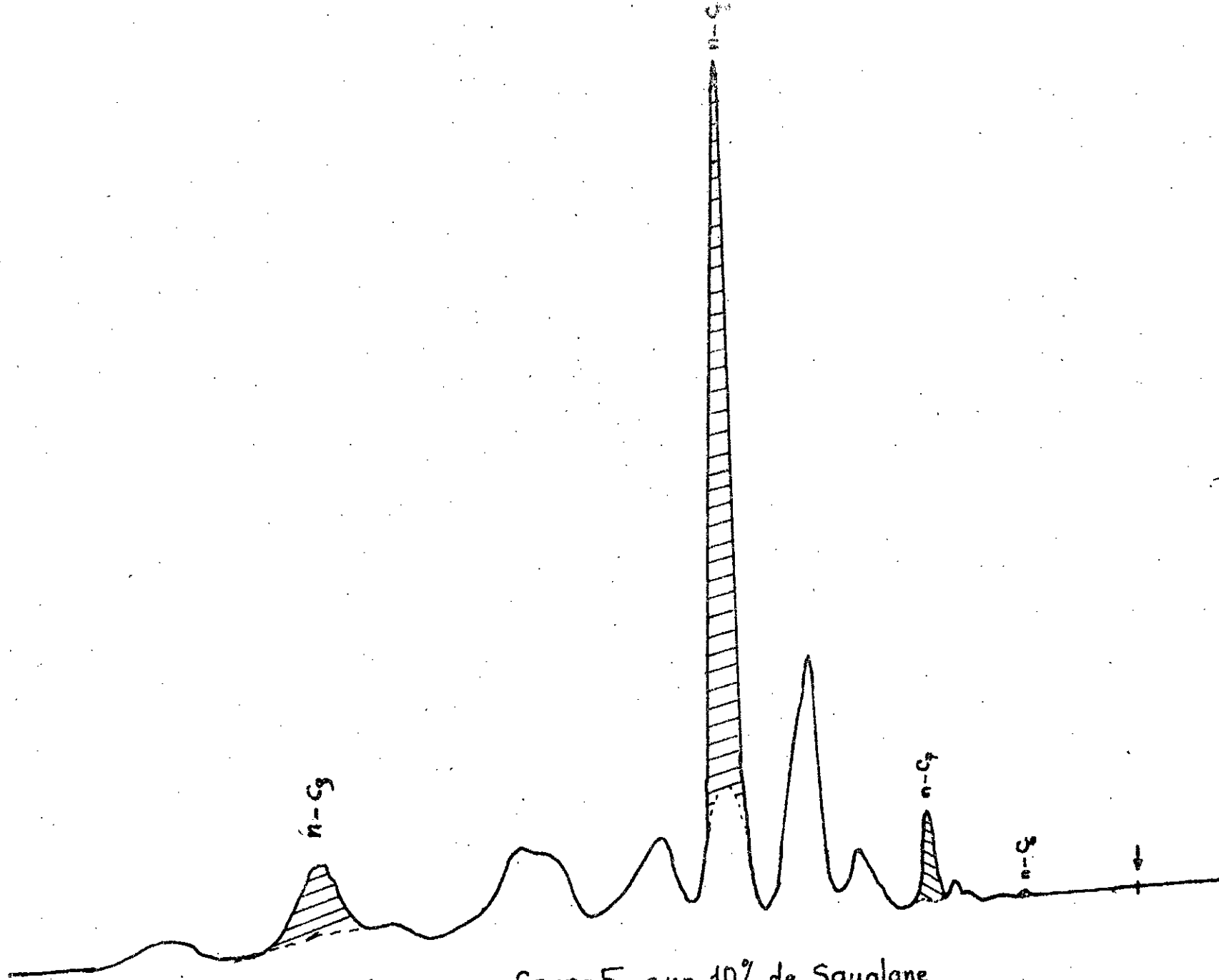
Coupe 2 sur 10% de Squalane



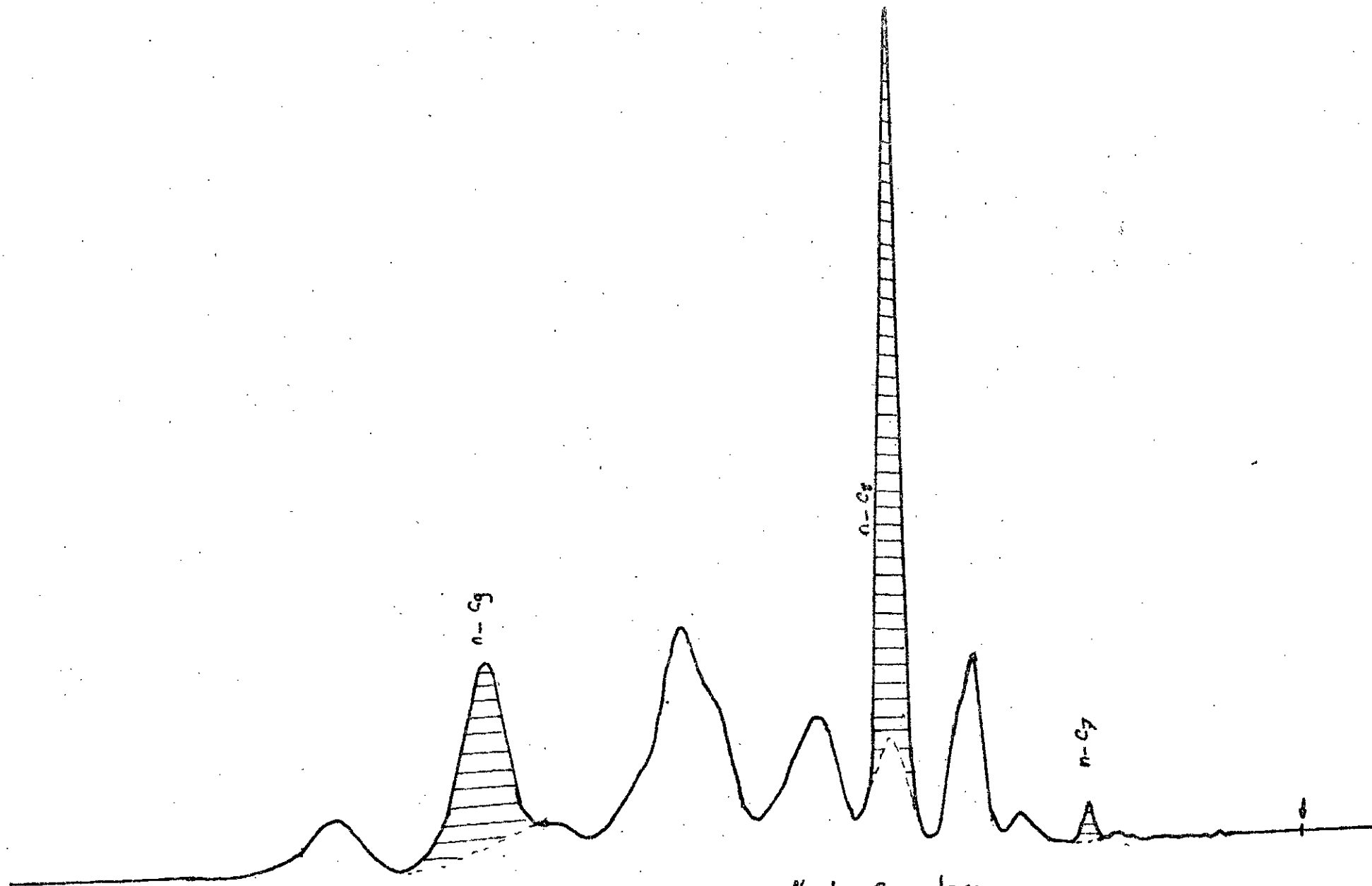
Coupe 3 sur 10% de Squalane en série avec T.M. 5A



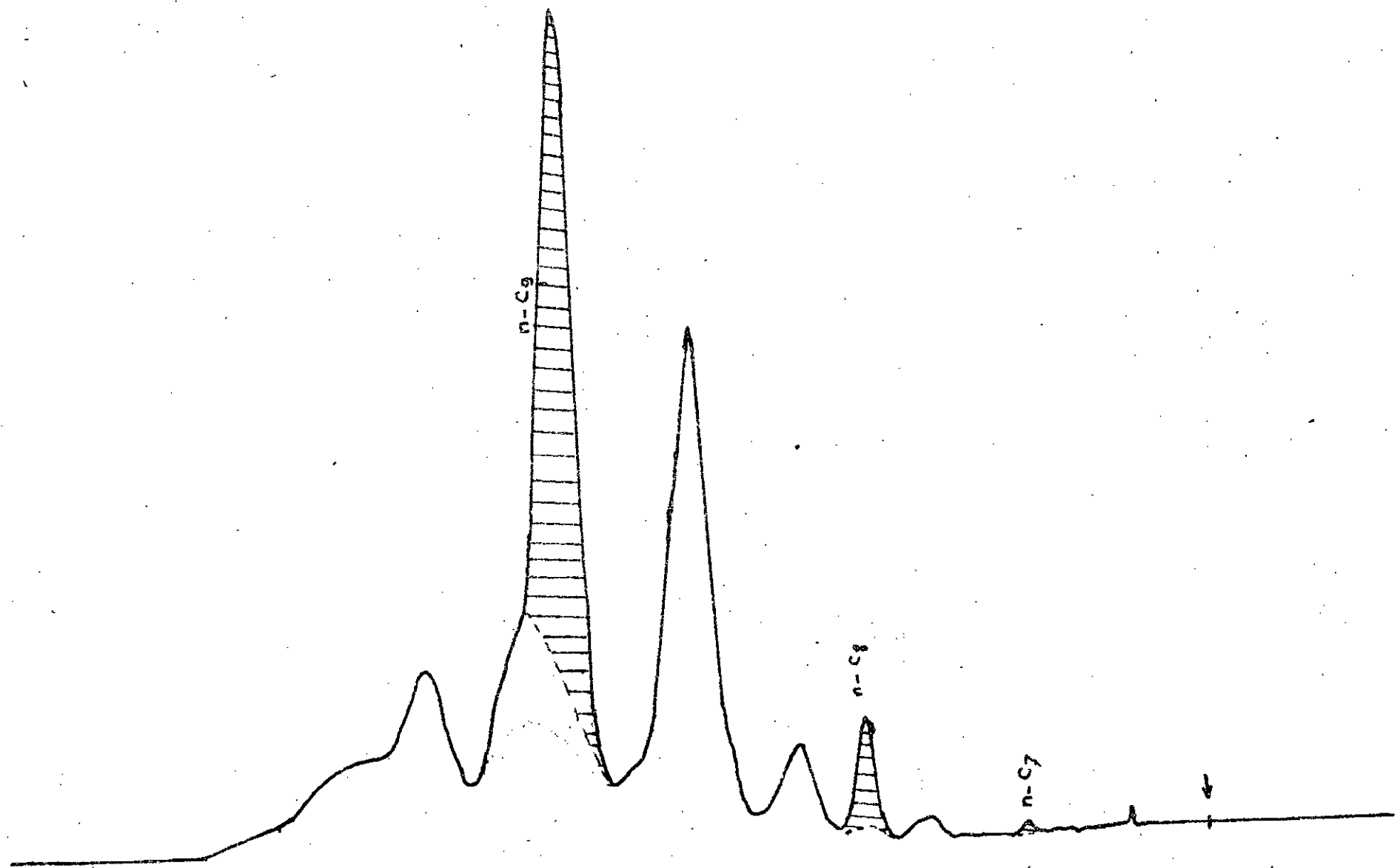
Coupe 3 sur 10% de Squalane



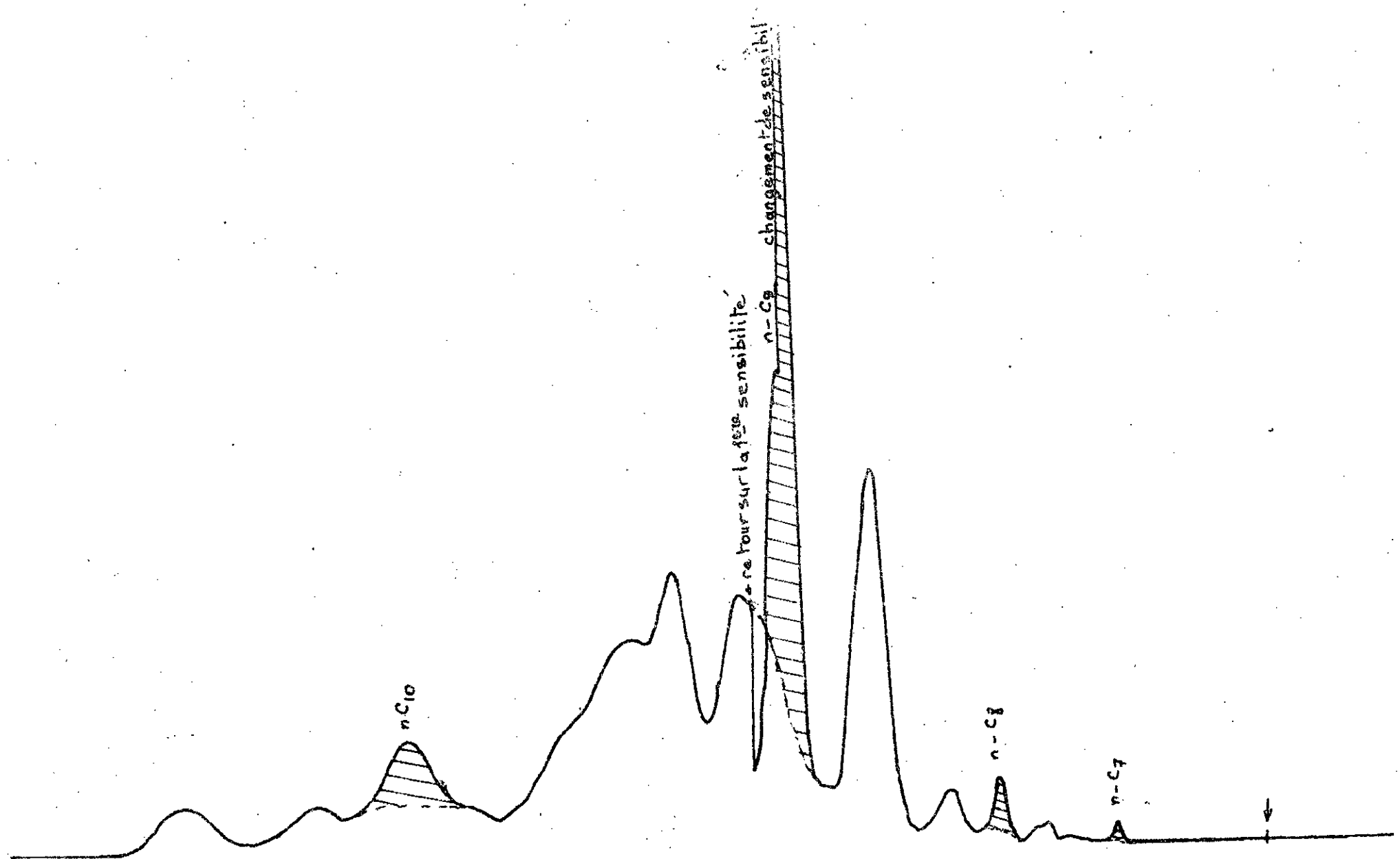
Coupe 5 sur 10% de Squalane.



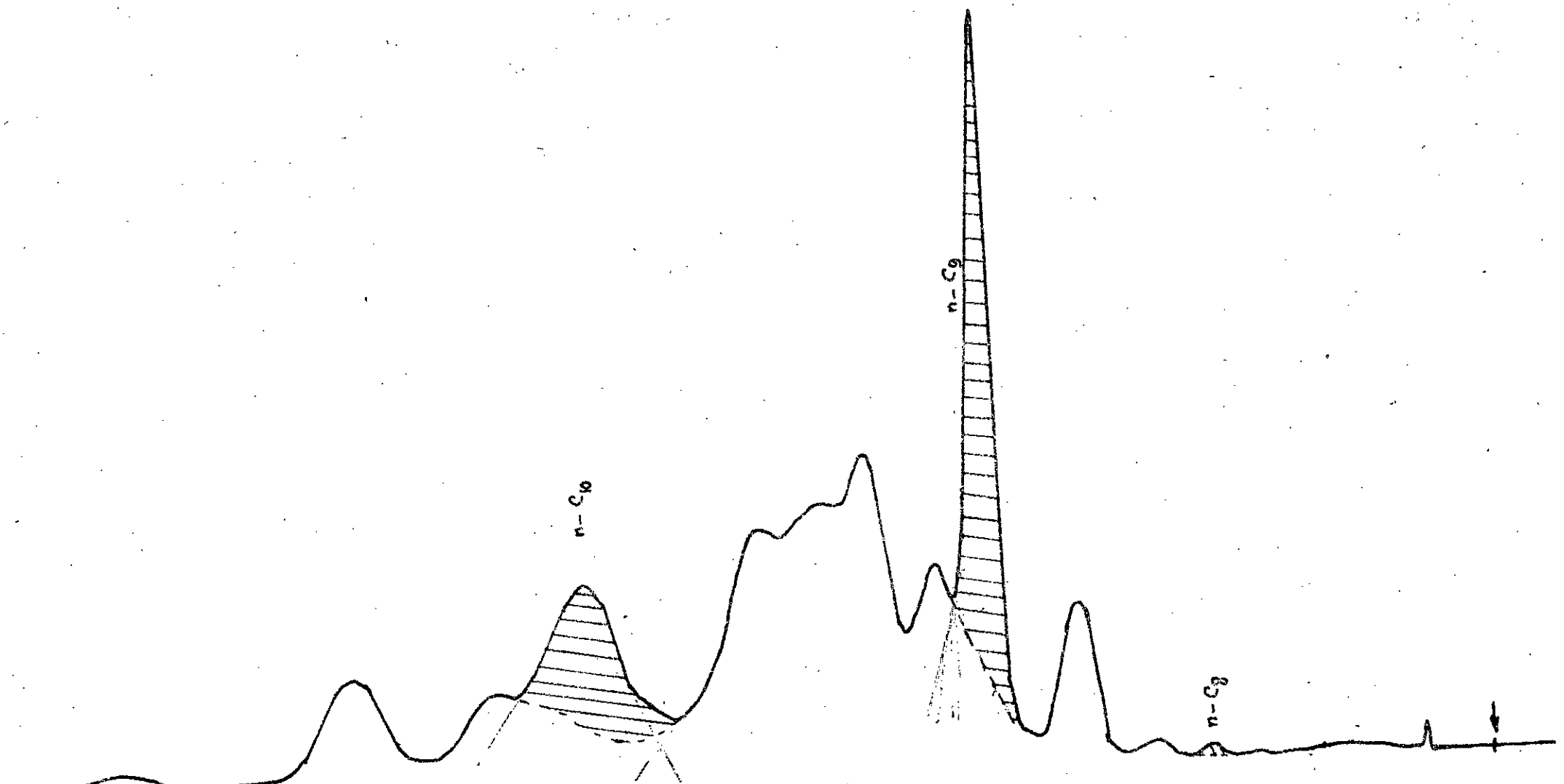
Coupe 6 sur 10% de Squalane.



Coupe 8 sur 10% de Squalane



Coupe 9 sur 10% de Squalane



Coupe 10 sur 10% de Squalane

% n-p = $\frac{\text{aire hachurée de la n - paraffine}}{\text{aire globale du chromatogramme}} \times 100$

- Le pourcentage de chacune des n-paraffines est donné dans le tableau n° 18.

T A B L E A U N° - 18

Coupe	% V	n C ₅	n C ₆	n C ₇	n C ₈	n C ₉	n C ₁₀	total n-paraffines	isoparaffina. napht.
1	0,5	5,0	23,6	21,0	-	-	-	49,6	50,4
2	1,1	2,2	9,1	21,2	5,3	-	-	37,8	62,2
3	1,8	-	0,5	20,0	23,1	-	-	43,6	56,4
5	2,8	-	0,1	3,6	22,0	7,2	-	32,9	67,1
6	3,5	-	-	0,7	20,2	13,5	-	34,4	65,6
8	5,0	-	-	0,2	2,3	24,1	-	26,6	73,4
9	5,8	-	-	0,3	0,9	28,7	2,6	32,5	67,5
10	6,6	-	-	-	0,2	13,7	7,6	21,5	78,5

- En portant le pourcentage des n-paraffines en fonction du % volumique distillé [27] on obtient des courbes présentant des maximums.

- Conclusion.

La chromatographie en phase gazeuse utilisant une petite colonne de T.M. 5 A nous a permis de faire une analyse qualitative et quantitative complète pour chaque n - paraffines. L'analyse qualitative est précise, quand à la quantitative elle présente une erreur de 5 %.

30

5

20

10

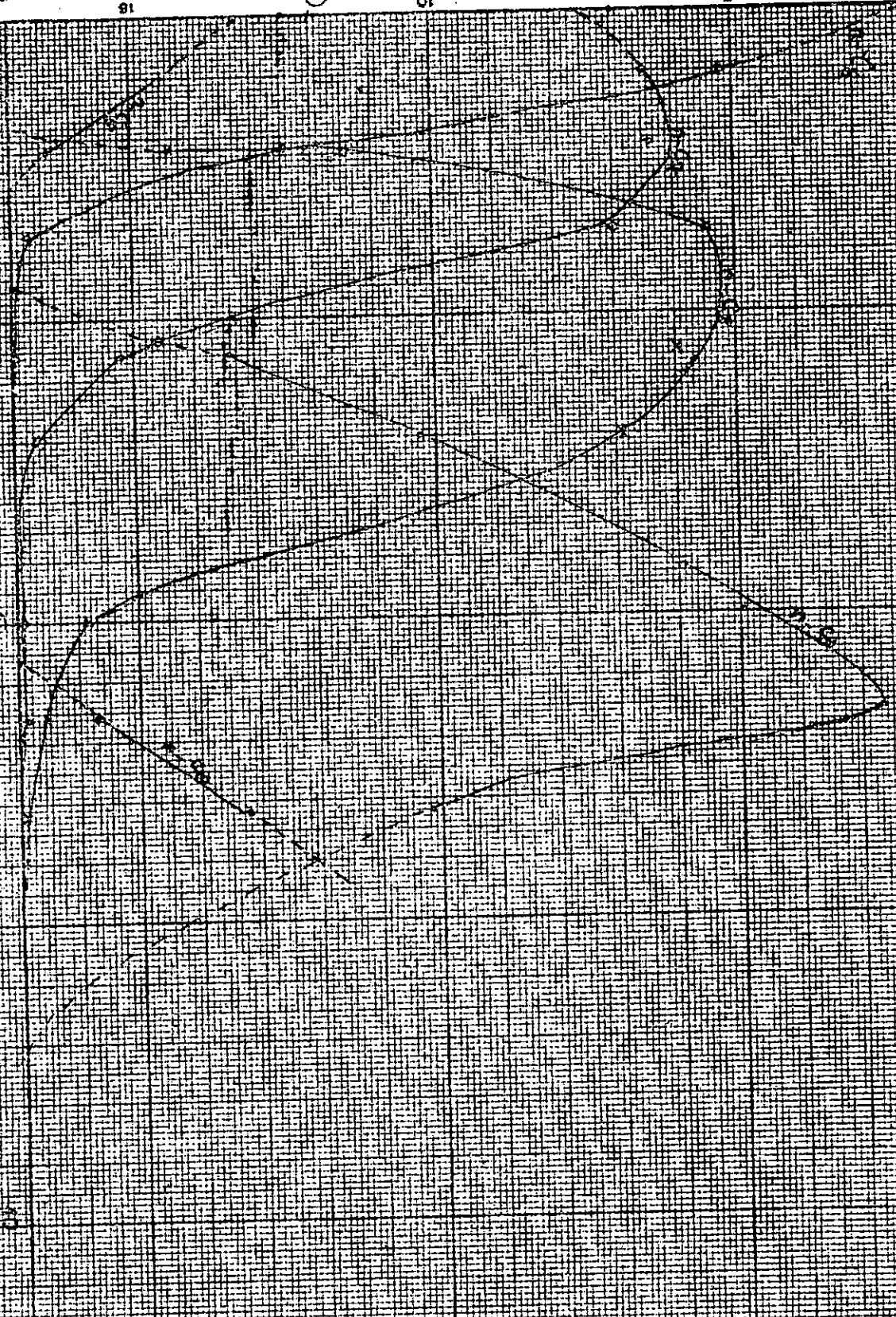
40

15

5

REVISIONS: 1. 10/1/60 2. 10/1/60 3. 10/1/60 4. 10/1/60 5. 10/1/60 6. 10/1/60 7. 10/1/60 8. 10/1/60 9. 10/1/60 10. 10/1/60

SY 05112



C O N C L U S I O N

- CONCLUSION:

Lors de ce projet nous avons pu déterminer les conditions opératoires de certaines manipulations qui sont d'un intérêt certain pour l'obtention de n-paraffines adaptées à la fabrication d'un tensio-actif ou d'un détergent.

- Le 1^{er} problème qui se pose est la détermination de la fraction pétrolière qui pourrait fournir les n-paraffines nécessaires. Celui-ci peut être résolu par deux analyses chromatographiques en phase gazeuse qui utilise dans un premier temps une colonne simple dont la phase dépend de la température d'utilisation (squalane, Apiezon L) ou SE 30) et dans un deuxième temps une petite colonne de T.M. 5 A en série avec la colonne simple. L'analyse quantitative nous fournit le pourcentage de chaque n-paraffine en fonction du pourcentage distillé, pour une n-paraffine donnée nous pourrions déterminer l'intervalle de distillation qui contiendrait le maximum de la paraffine considérée (90% par exemple).

- Le 2^{ème} problème qui se pose est l'extraction des n-paraffines du mélange complexe qu'est la coupe pétrolière plusieurs méthodes existent, nous n'avons tester que la méthode, qui met en contact les hydrocarbures et les tamis moléculaires en présence d'un solvant. La récupération des n-paraffines est effectuée par attaque des T.M. 5 A avec H.F. et par extraction avec du benzène. Une fois le benzène séparé (par distillation) les n-paraffines sont aptes à être fonctionnalisées. Suivant le type de fonctionnalisation on pourra obtenir un agent mouillant , un tensio-actif ou un détergent.

A N N E X E

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

I - Généralités

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des substances volatiles. Cette séparation se fait par écoulement d'un courant gazeux sur une phase stationnaire qui peut être solide ou liquide. Dans le cas où elle est solide, le phénomène responsable de la séparation est l'adsorption; dans le cas où elle est liquide c'est le coefficient de partage. La phase stationnaire est déposée sur un support solide qui permet une bonne répartition. Le but de la phase stationnaire est donc de retarder sélectivement les constituants de l'échantillon selon leur coefficient de partage ou leur capacité d'adsorption en formant des bandes séparées dans le gaz vecteur, ces dernières à la sortie de colonne sont détectées et enregistrées en fonction du temps 23

II - Appareillage.

Quelque soit le type d'appareil utilisé, les différents éléments (indispensables) qui s'y trouvent sont:

- 1 - Le gaz vecteur: il permet d'entraîner le produit à analyser. On utilise généralement de l'azote.
- 2 - Le contrôleur de débit : la valeur de débit optimal se situe autour de 30ml /mn.
- 3 - L'injecteur : il a pour rôle de vaporiser l'échantillon qui est introduit à l'aide d'une microsiringue.
- 4 - La colonne : partie centrale de l'appareil, elle peut être en métal (en général en acier inoxydable) ou en verre, dans la colonne se trouve la phase stationnaire. Caractéristiques d'une colonne:
 - Longueur comprise entre 0,5 à 6 m
 - Diamètre compris entre $\frac{1}{4}$ " à $\frac{1}{8}$ "
- 5 - Le détecteur : il indique la présence et mesure la quantité des constituants sortant de la colonne.

Deux types de détecteur peuvent être utilisés.

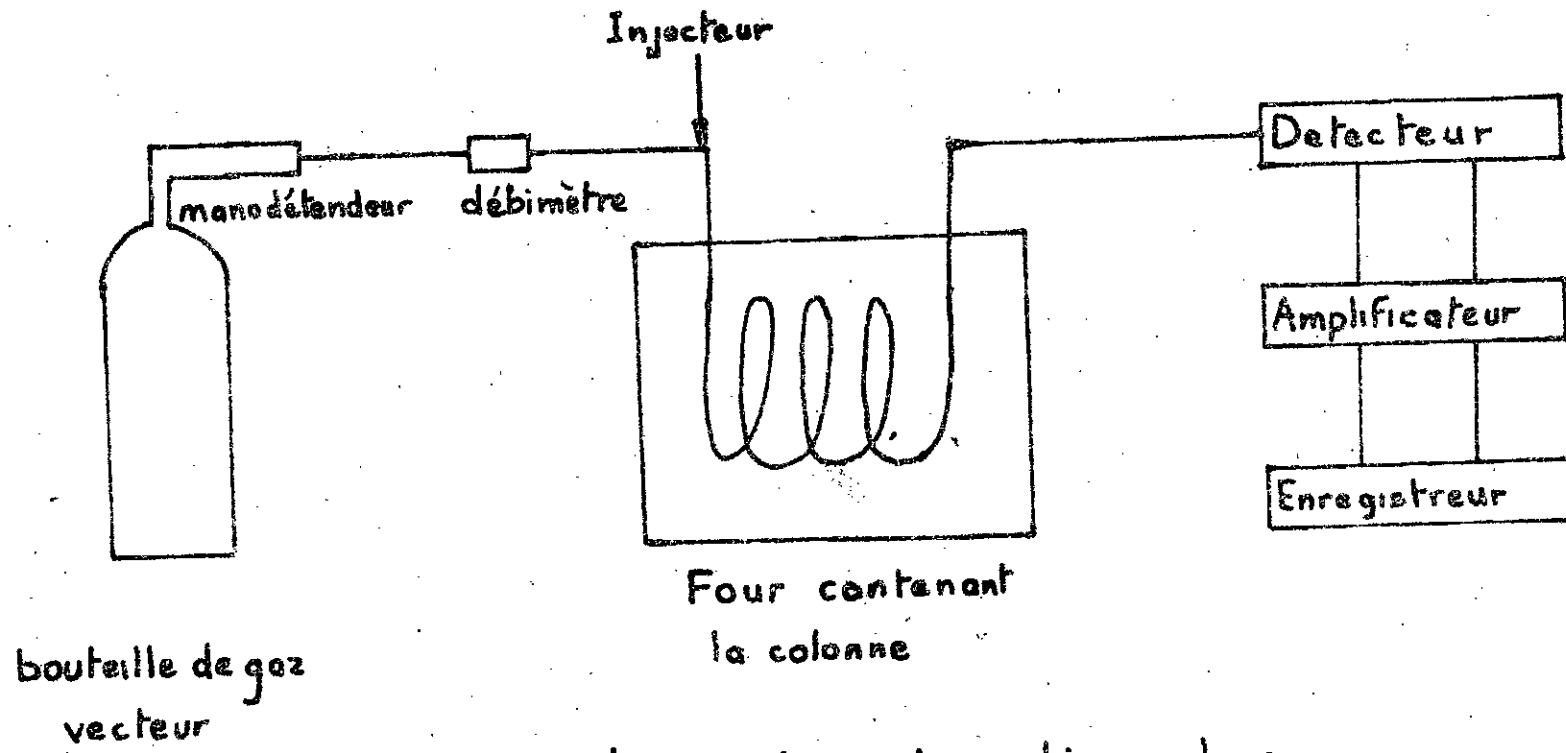
- à ionisation de flamme
- catharomètre.

a - Le détecteur à ionisation de flamme.

On fait **bruler** un mélange hydrogène - air entre deux électrodes chargées. La résistance inter - électrodes, très élevée lorsque le gaz vecteur pur traverse la flamme, diminue lorsque des molécules de soluté parviennent dans la flamme, elle sont ionisées.

le faible courant qui en résulte est détecté et amplifié par un électromètre.

- La sensibilité optimale est obtenue : pour un débit de 30 ml/mn pour le gaz vecteur et l'hydrogène.



Appareil de chromatographie en phase gazeuse

..Figure -

b - Le catharomètre

Sous un débit constant de gaz vecteur, les pertes calorifiques d'un filament de tungstène chauffé restent constantes ainsi que sa température.

Si la composition du gaz change par émergence d'une certaine masse du soluté, les pertes calorifiques varieront ainsi que la température du filament et sa résistance électrique. C'est cette variation de résistance électrique que l'on mesure au moyen d'un pont de Wheatstone dont une seconde branche est constituée par un filament de référence également balayé par le gaz vecteur. Ces différents éléments assemblés comme le montre la figure forment l'appareil chromatographique.

III- Théorie et exploitation des chromatogrammes

Les constituants sortant de la colonne de chromatographie sont caractérisés par leur temps de rétention ou volume de rétention, celui-ci dépend de la température, de la pression, du débit du gaz vecteur, de la phase stationnaire et des dimensions de la colonne. Le temps de rétention d'un constituant est le temps passé par un constituant dans la colonne de l'injection à la détection.

- Le temps de rétention (t_R) est relié au volume de rétention (V_R) par la relation: $V_R = t_R \cdot D$ où D est le débit du gaz vecteur et $t_R = d_R : V$ avec d_R distance de rétention lu sur un chromatogramme et V : vitesse de déroulement du papier.

L'identification de certains corps qu'on suppose présents dans la coupe est simple surtout si l'on dispose d'échantillons purs, il suffit de comparer les temps de rétention.

Pour un mélange complexe, telle qu'une coupe pétrolière, on utilise la méthode des indices de Kovats. Cette méthode est basée sur la propriété fondamentale suivante :

Le logarithme décimal du temps de rétention des n- paraffines est une fonction linéaire du nombre n- d'atomes de carbone.

Pour un corps inconnu, à partir de son temps de rétention on détermine de la courbe citée l'indice de Kovats (n), cet indice de Kovats nous permet, à son tour d'avoir le température d'ébullition à partir de la courbe $n = f(T.E.)$ des n-alcanes pris comme référence.

Du point de vue quantitative, l'aire délimitée par un pic est proportionnelle à la quantité de substance éluee. Pour des produits de structure chimique très voisine on peut en première approximation dire que le pourcentage d'un corps A dans un mélange est

$$\% A = \frac{\text{aire de A}}{\text{aire totale}} \times 100$$

- [1] . P. WULTHIER " Le pétrole : Raffinage et Genie chimique "
Tome 1. (1972) 651 - 668.
- [2] . T. WOLKENSTEIN. "théorie électronique de la catalyse sur lessemis
conducteur" (1961) 16 - 19.
- [3] . W.J. POPIEL. " chimie des surfaces" (1970) 69 - 156.
- [4] . M. JACQUET, J.M. GEORGES et T. MATHIA . *Revue de l'institut français
pétrole* (sept - oct 1974)
- [5] . A. LAURENT: thèse "étude de l'adsorption sur tamis moléculaire" (1970)
- [6] . R. PAFIN: "techniques de l'ingénieur" Genie - chimique**J 2730.
- [7] . R. PETIT et R. PALLAUD.
chimie analytique - 46 n°- 9 (sept 1974)
- [8] . G. COHEN. thèse. "Adsorption des hydrocarbures saturés à chaîne droite
en phase vapeur sur tamis moléculaires synthétiques (1967)
- [9] . P. BRUN. "Catalyse et catalyseurs en chimie organique" (1970) 15-18
- [10] . R. BOULET, N. GUICHARD - LOUDET, P. MENRION, M. POULET, M. RAYNAL ,
J. ROUCACHE, A. CORNU et J. ULRICH. *Revue de L'I.F.P.* (Mars 1966)
315 - 339.
- [11] . M. FABRE, N. J. GUICHARD - LOUDET et J. G. REUCACHE. " Advances
inorganic Geo.chemistry" (1963) 241 - 259.
- [12] . J.V. BRUNNOCK.
Analytical chemistry 30 n° 12 (Nov 1966) 1648 - 1652 .
- [13] . J.G. O'CONNOR and M.S. NORRIS :
Anlytical chemistry - 32 n° 6 (Mars 1960) 701 - 706.
- [14] . K.H. NELSON, M.D. GRIMES and B.J. HEINRICH
Analytical chemistry - 29 n° 7 (July 1957) 1026 - 1029.
- [15] . V.R. SISTA and G.C SRIVASTAVA.
Analytical chemistry - 48 n° 11 (Sept - 1976) 1582 - 21583.
- [16] . A.H. HANNA et B.H. MAHMOUD :
Journal of G.C. Prakt chemie. Boud 317 - Heft 4 (1975) 533 - 539.
- [17] . E.M. BARRALL, II and F. BAEMANN
Journal of G.C. (August 1964) 256 - 260.
- [18] . N.Y. CHEN and S.J. LUCKI
Analytical chemistry - 42 n°- 4 (April 1970) 508 - 510.
- [19] . J.G. O'CONNOR , F. H. BUROW et M.S. NORRIS.
Analytical chemistry - 34 n°- 1 (Jan. 1962) 82 - 85.
- [20] . J.V. MORTIMER et L.A. LUKE
Analytical chemistry - 38 (1967) 119 - 126.
- [21] . N.L. SOULAGE and . A.M. BRIEVA.
Journal of chromatography, 10 (1974) 365 - 371.
- [22] . P. LEPRINCE, A. CHAUVEL, J.P. CATRY, L. CASTEX
"Procédés de pétrochimie" (1971) 112 - 113.

- [23] F.C. THYRION " Methodes instrumentales d'analyse chimique" (1973) 3-25
- [24] N. BRENNER et V.J. COATES
Nature (May 17, 1958) vol 181 - 1401 - 1402.
- [25] B.T. WHITHAM.
Nature (August 9, 1958) vol 182 - 391 - 392.
- [26] R.M. BARRER et BELCHETZ
J. Soc. Chem. *id* (Mai 1945) Vol 64 131 - 133.
- [27] D. LABGAA projet de fin d'études (Janv 1978)
- [28] N. MESBOUA projet de fin d'études (Juin 1978)

