

17/90

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DELEGUE AUX UNIVERSITES

lex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONCEPTION ET  
REALISATION  
D'UN APPAREIL DE  
CRISTALLISATION  
FRACTIONNEE

ETUDIE PAR  
D.E. OUZZANE

PROPOSE ET DIRIGE PAR  
Pr S.E. CHITOUR

PROMOTION JUIN 1990

SKY COMMUNICATION  
31, Bd AMIROUCHE ALGER  
Tél : (02) 64 89 19

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DELEGUE AUX UNIVERSITES

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONCEPTION ET  
REALISATION  
D'UN APPAREIL DE  
CRISTALLISATION  
FRACTIONNEE

ETUDIE PAR  
D.E. OUZZANE

PROPOSE ET DIRIGE PAR  
Pr S.E. CHITOUR

PROMOTION JUIN 1990

SN Y COMMUNICATION  
31, Bd AMEROUCHIE ALGER  
Tel : (02) 64 89 19

//) MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

//E COLLEGE //) NATIONALE // ) CHIMIQUE.

Département : ... GENIE CHIMIQUE .....

Promoteur : ... Pr. S.E. CHITOUR .....

Elève Ingénieur : D.E. OUZZANE .....

الموضوع حساب وانجاز جهاز التبلور بالتسلسلة

المقدمة  
يهدف هذا العمل في إطار تقييم المواد البترولية وبتلك  
مختلف الطرق، في هذا السوال بعدد من حسابات  
و انجاز جهاز التبلور بالتسلسلة - كمدخل أظهار و استخدامه  
في فصل مزيج مركب.

Sujet : Conception et réalisation d'un appareil de cristallisation fractionnée .....

Résumé: Ce travail rentre dans le cadre de la valorisation des produits pétrolière et ce par différentes méthodes, dans cet esprit notre travail à pour objectif la conception et la réalisation d'un appareil de cristallisation fractionné en cascade pour la réalisation d'une séparation d'un mélange complexe.

Subject : Conception and réalisation of cristallizer apparatus .....

Abstract : The aim of the work is a valorisation of petroleum products by different methods. Our ojectif is a conception and a relisation of an apparatus for fraction cristallisation in order to separate a complexe mixiture.

CE TRAVAIL FAIT PARTIE D'UN PROJET DE  
RECHERCHE AU SEIN DU LABORATOIRE DE  
VALORISATION DES ENERGIES FOSSILES DU  
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE SOUS LA DIRECTION  
DU PROFESSEUR S-E-CHITOUR

## DEDICACES

A la mémoire de mes grands-parents

Je dédie ce modeste travail :

A ma mère et mon père

A mes frères et soeurs

A mes beaux-frères et belles-soeurs

A Smail Yettou

A tous ceux qui ont vu en moi un ami

Djamel Eddine

## REMERCIEMENTS



Ce travail à été réalisé au département de génie chimique de L' E N P sous la direction de monsieur le professeur S-E-CHITOUR qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son aide et ses conseils précieux

Mes remerciements vont également à madame W-YAICI pour son aide tout au long de l'élaboration de ce travail ,ainsi que pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire

Que

Madame TOURAYA-DJELLAS      Charge de cours  
Monsieur TOUDERT AHMED ZAID    Maître assistant

trouvent ici l'expression de mes remerciements pour l'honneur qu'ils ont bien voulu me faire pour constituer le jury

Mes remerciements vont également à madame RACHIDA-BOUALLOUCHE pour son aide et son soutien moral ainsi que BOUAM ZAHIA

Je voudrai remercier infiniment monsieur TEBANI souffleur de verre à l' I N H pour le travail qu'il nous a fait

Enfin, que tous ceux qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude

## SOMMAIRE

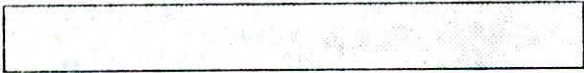
### INTRODUCTION

### I - PARTIE THEORIQUE

I-1 L'ETAT CRISTALLIN .....	2
I-1-1 LES SYSTEMES CRISTALLINS .....	2
I-1-2 DISSOLUTION ET CRISTALLISATION .....	6
I-1-3 FORMATION DES CRISTAUX DANS LES SOLUTIONS .....	7
I-1-3-1 GERMINATION .....	
I-1-3-2 CROISSANCE .....	
I-2 THERMODYNAMIQUE DE LA CRISTALLISATION .....	11
I-2-1 LE CORPS PUR .....	
I-2-2 LES MELANGES BINAIRES .....	
I-2-2-1 EQUILIBRE DONNANT UN CRISTAL MIXTE .....	
I-2-2-2 EQUILIBRE DONNANT UN CRISTAL PUR .....	12
I-2-2-3 EQUILIBRE DONNANT PLUSIEURS SOLUTIONS SOLIDES .....	13
I-3 CINETIQUE DE LA CRISTALLISATION .....	14
I-3-1 MECANISME DE LA CRISTALLISATION .....	
I-3-2 VITESSE DE GROSSISSEMENT DES CRISTAUX .....	
I-4 BILAN DE MATIERE ET DE CHALEUR .....	17
I-4-1 BILAN DE MATIERE .....	
I-4-2 BILAN DE CHALEUR .....	
I-5 PRINCIPES DE LA CRISTALLISATION FRACTIONNEE EN CASCADE .....	20
I-6 LES PROCEDES INDUSTRIELS .....	22
I-6-1 LA CRISTALLISATION EN COLONNE .....	
I-6-1-1 COLONNE DE CRISTALLISATION AVEC ALIMENTATION EN BOUT .....	
I-6-1-2 COLONNE DE CRISTALLISATION HORIZONTALE AVEC ALIMENTATION CENTRALE .....	23

I-6-2 CRISTALLISEUR A TAMBOUR IMMERGE .....	
I-7 TRAVAUX ANTERIEURS .....	28
<b>II- CONCEPTION ET REALISATION</b>	
II-1 INTRODUCTION .....	31
II-2 DESCRIPTION DE L'APPAREIL .....	
II-2-1 LE SYSTEME REFRIGERANT .....	
II-2-2 LA COLONNE DE SEPARATION .....	
II-3 DIMENSIONS DE L'APPAREIL DE CRISTALLISATION .....	32
II-4 MODE OPERATOIRE .....	
II-5 LES SOLUTIONS REFRIGERANTES .....	38
<b>III PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
III-1 APPROCHE METHODOLOGIQUE .....	
III-1-1 CALCULS DE LA PERFORMANCE DU VASE DEWAR .....	39
III-2 PROPRIETES DES PRODUITS UTILISES.....	40
III-3 ETABLISSEMENT DES COURBES D'ETALONNAGE .....	42
III-4 PREPARATION DU MELANGE DE NORMALE PARAFFINE .....	50
III-5 SEPARATION DES BINAIRES PAR CRISTALLISATION .....	53
III-5-1 SEPARATION DU MELANGE HEPTANE-BENZENE .....	
III-5-2 SEPARATION DU MELANGE CYCLOHEXANE-CYCLOHEXANONE .....	57
III-5-3 SEPARATION DU MELANGE HEPTANE-CYCLOHEXANONE .....	
III-5-4 SEPARATION DES NORMALES PARAFFINES .....	58
<b>CONCLUSION</b>	
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	
<b>ANNEXES</b>	





# INTRODUCTION

# INTRODUCTION

La cristallisation est un changement d'état conduisant à la formation d'une phase solide à géométrie régulière, dans un solide, liquide ou vapeur.

Elle comprend:

- la formation de cristaux à partir d'un corps pur
- la précipitation, sous forme cristalline, d'un ou de plusieurs solutés dissous dans un solvant.
- L'apparition d'une phase cristallisée dans un solide ou un liquide organique.
- la sublimation

Dans le cas où la cristallisation a lieu dans une phase liquide, la séparation des cristaux est réalisée par filtration.

On distingue la cristallisation simple, et la cristallisation fractionnée, où l'on obtient des dépôts successifs de plusieurs corps cristallisés.

La cristallisation est un procédé de séparation et de purification, elle se justifie notamment pour obtenir des espèces chimiques pures ne donnant pas de cristaux mixtes.

La séparation des constituants d'un mélange par cristallisation est une opération utilisée depuis des temps antiques, notamment pour l'obtention de sel marin. Très utilisée en chimie minérale industrielle, la cristallisation acquiert constamment de l'importance dans l'industrie des produits organiques.

A cause des particularités de l'état cristallin cette méthode présente des avantages et des inconvénients ( ) [1]

## 1-Avantages:

- chaleur de fusion très inférieure à la chaleur de vaporisation
- risque de décomposition des produits organiques très faible à cause de la basse température
- les diagrammes d'équilibre de la plus part des systèmes sont du type présentant un eutectique ce qui permet théoriquement d'obtenir un produit pur en un seul étage
- certains corps organiques ne peuvent pratiquement pas être séparés autrement, notamment les corps présentant les mêmes propriétés de solubilité et de tension de vapeur.

## 2-Inconvénients:

- la basse température à laquelle il faut refroidir est onéreuse à obtenir
- les frais de fabrication peuvent être très élevés à cause de la complexité de l'équipement nécessaire à la manipulation des solides
- l'attente de l'équilibre est lente
- l'efficacité est, car les cristaux retiennent une quantité appréciable de liquide, cette rétention se faisant soit par adsorption, soit par formation des pores.

Dans cette ordre d'idée nous nous proposons à concevoir et à réaliser un appareil de cristallisation fractionnée en cascade, susceptible de séparer des mélanges complexes en des constituants plus ou moins purs.

Dans une première étape nous nous intéressons aux mélanges simples de corps purs afin de situer la faisabilité de l'appareil et de tester ainsi ses performances, ensuite dans une deuxième étape on s'occupera des mélanges complexes.



# ***PARTIE THEORIQUE***

# CHAPITRE I

## PARTIE THEORIQUE

### I-1 l'état cristallin

Dans les liquides et les gaz les molécules se mouvant plus ou moins librement au hasard et l'arrangement de ces dernières est en général désordonné, sauf dans le cas de certains liquides qui manifestent un certain degré d'anisotropie à l'état dit mésomorphe. Par contre, pour les solides le mouvement moléculaire étant extrêmement réduit, on distingue deux états :

-L'état amorphe : les solides (verres, résines...) peuvent être considérés comme des liquides figés dans une structure désordonnée. Leur solidification (ou fusion) s'opère graduellement sans transition franche ni discontinuité des propriétés physiques.

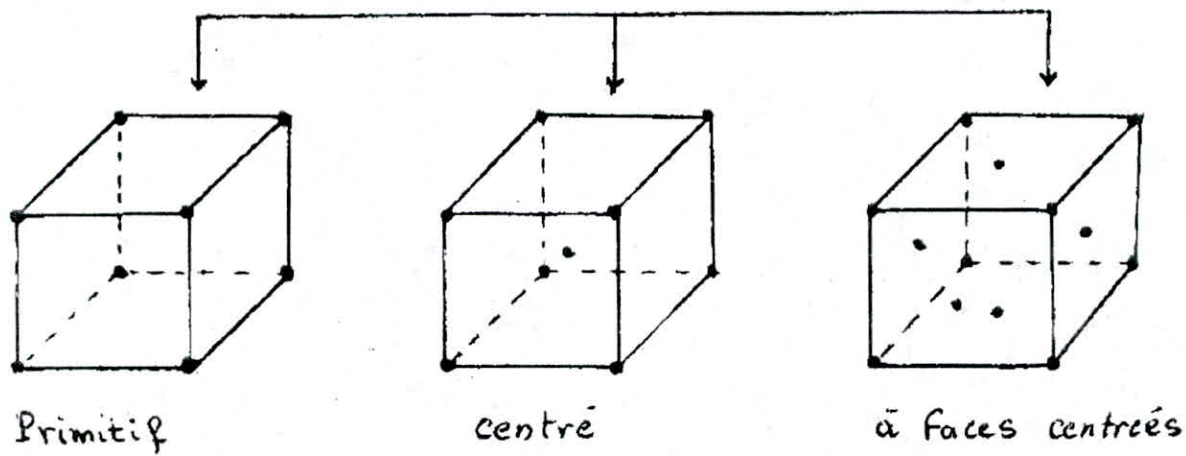
-L'état cristallin : contrairement à l'état amorphe, l'état cristallin est caractérisé par un arrangement régulier de ses particules, selon un motif (maille). Lui-même reproduit en forme et en orientation dans tout le réseau cristallin. Les particules peuvent être des atomes liés par covalence (diamant, métaux) des molécules liés par liaison de Van Der Waals ou liaison hydrogène (iode - nitrophénol...) ou des ions liés par électrovalence (NaCl...). Le milieu cristallin est anisotrope. Certaines de ses propriétés dépendent de la direction suivant laquelle elles sont évaluées (cohésion mécanique, existence de plans de clivage, dilatation par des réactifs chimiques...). Les cristaux possédant des éléments de symétrie (axes, plans, centres). Ces symétries définissent également la substance. Il est à noter que la symétrie du milieu cristallin n'est pas obligatoirement la même que celle du réseau cristallin. Si la symétrie est la même le cristal est dit holoédrique sinon il est dit méridrique.

#### I-1 - 1 Les Systèmes Cristallins :

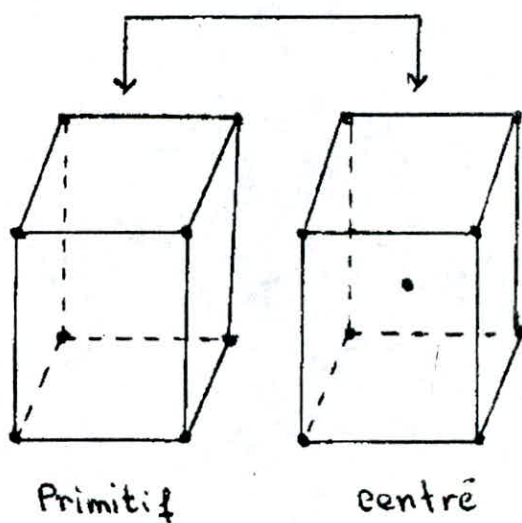
Suivant leur symétrie on distingue quatorze réseaux cristallins répartis en sept systèmes, chacun comprend plusieurs classes : l'une est holoédrique, les autres sont méridriques. Les éléments de symétrie maximale sont ceux du modèle solide représentatif ces systèmes sont représentés par le tableau N°1.

Il arrive que plusieurs substances cristallisent dans des formes presque identiques. Elles sont dites isomorphes. Il s'agit souvent de corps chimiquement semblables. Souvent ces substances donnent des cristaux mixtes, appelés encore solutions solides, propriétés

Systeme cubique



Systeme quadratique



Systeme hexagonal

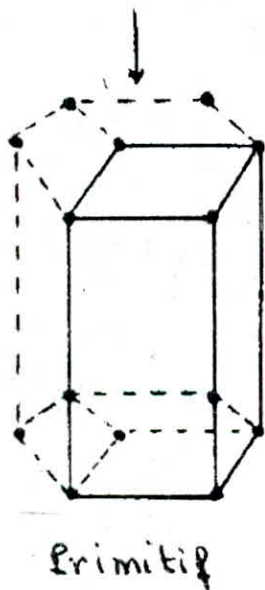
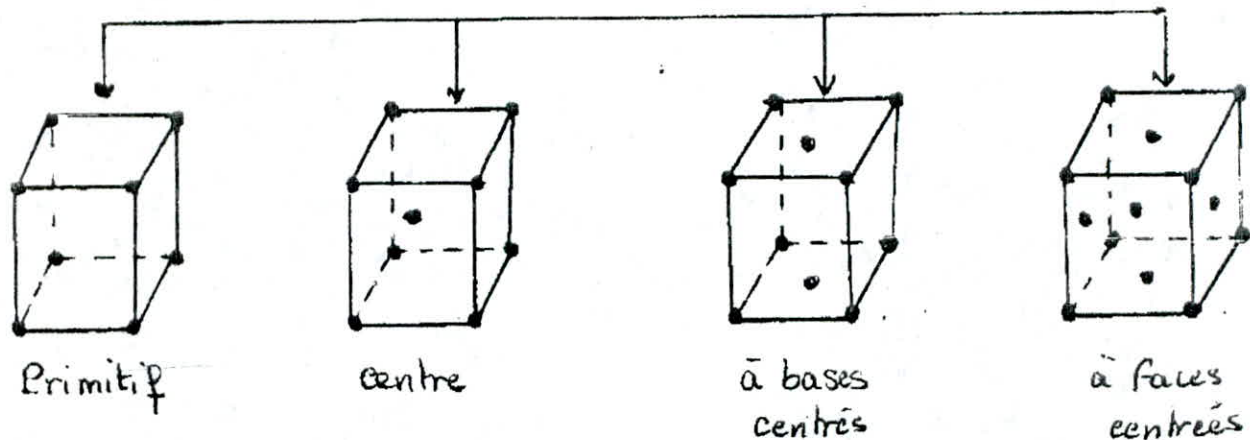
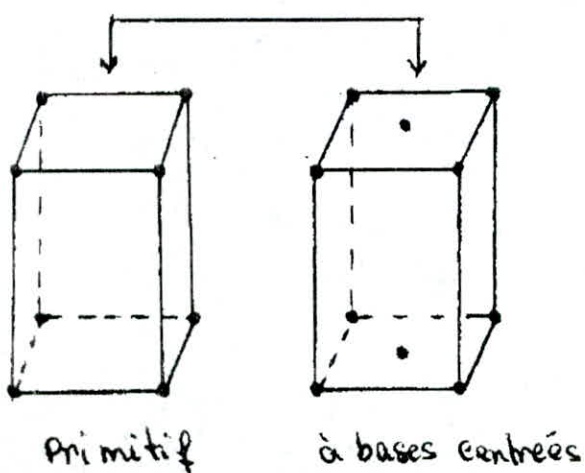


Fig N°1

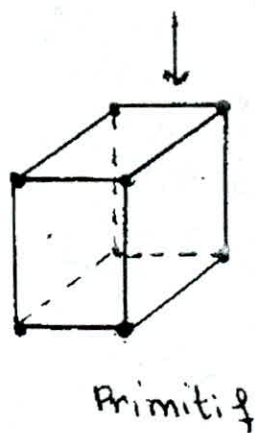
Systeme orthorhombique



Systeme monoclinique



Systeme rhomboedrique



Systeme triclinique

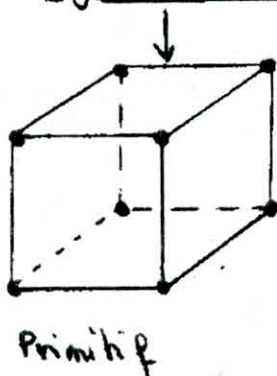


Fig n°1 (suite)

Systèmes	Longueur des Axes	Angles des Axes	Modèles solide	Réseaux possibles
Cubique	$a=b=c$	$A=B=C=90^\circ$	Cube	Cube simple Cube centré Cube à face centrée
Quadratique	$a=b \neq c$	$A=B=C=90^\circ$	Prisme droit à base carrée	Quadratique Quadratique centré
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$A=B=C=90^\circ$	Prisme droit à base rectangulaire	Rectangle Rectangle centré Orthorhombique Orthorhombique Centré à base losange.
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$A=B=90^\circ$ $C \neq 90^\circ$	Parallélépipède à base rectangle	Parallélépipède quelconque
Trichlinique	$a \neq b \neq c$	$A \neq B \neq C \neq 90^\circ$	Parallélépipède quelconque	Parallélépipède quelconque
Hexagonal	$a=b \neq c$	$A=B=120^\circ$ $C=90^\circ$	prisme droit à base hexagonal	Losange de base à des côtés faisant des angle de $120^\circ$ et $60^\circ$
Rhomboédrique	$a=b=c$	$A=B=C \neq 90^\circ$	Parallélépipède à face toute égales Rhomboèdre	Rhomboèdres

Les SYSTEMES CRISTALLINS  
(Tableau N°1)

Très importante car les cristaux obtenus forment une seule phase.

Une même substance peut donner plusieurs formes cristallines : elle est dite polymorphe. Elle présente plusieurs variétés allotropiques par exemple le carbone peut être sous forme diamant (cubique centré) de graphite (hexagonal). Il est en fait très difficile en général d'obtenir de beaux cristaux bien réguliers dont la forme extérieure correspond au degré de symétrie du système cristallin pour plusieurs raisons :

- Les contraintes extérieures peuvent favoriser plus ou moins la croissance de certaines faces.
- la cristallisation trop rapide se traduit en général par la formation de cristaux en forme d'aiguilles ou en forme d'arbres, appelés dendrites
- Les cristaux s'interpénètrent pour former des macles
- la présence d'impuretés et le degré d'agitation du système influent sur la forme des cristaux.

### 1-1-2 Dissolution et Cristallisation

la dissolution est le phénomène suivant lequel un ou plusieurs corps mis en contact, donnent sans réaction chimiques, un mélange homogène, solide liquide ou gazeux. Le processus inverse de la dissolution est la cristallisation. Il se produit avec un liquide surfondu ou une solution sursaturée.

-Solution Saturée : une solution saturée en soluté à une température et pression données, n'est plus capable de dissoudre le soluté, il y a alors un équilibre dynamique entre la vitesse de cristallisation et la vitesse de dissolution.

-Solution Sursaturée : c'est une solution dont la teneur en soluté, notée ( $C^*$ ), est supérieure, à la même température, à sa teneur d'équilibre de saturation ( $C$ ). La différence ( $DC=C^*-C$ ) est appelée sursaturation absolue. On définit le rapport ( $S=C/C^*$ ) et la sursaturation relatés ( $G=DC/C^* = S-1$ ).

OSTWALD (1897) et MIERS (1906) ont découvert l'existence de deux types de sursaturation, métastable et instable, la subdivision entre ces deux domaines est difficile à obtenir, cependant ce concept est très utilisée. On représente ces deux états sur un diagramme concentration température (figure ; N°2).

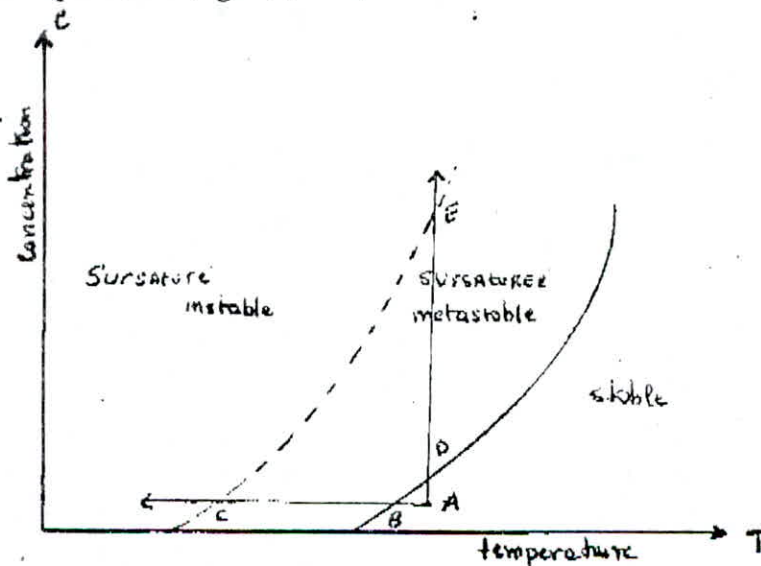


Figure N° 2

Diagramme de Miers



La courbe continue y représente la sursaturation normale, la courbe en pointillés plus difficile à obtenir, est celle de la sursaturation, et représente les coordonnées où la nucléation spontanée a lieu. Ce diagramme peut être divisé en trois zones :

- Une zone stable où la cristallisation est impossible
- Une zone sursaturée métastable, où la nucléation spontanée est improbable
- Une zone sursaturée instable, où la nucléation spontanée est très probable.

Une solution (notée A) peut atteindre la sursaturation instable selon deux chemins.

- à concentration constante, selon la ligne ABC, si la solution est refroidie sans pertes de solvant. la nucléation spontanée ne peut se produire avant d'atteindre le point C. La tendance croissante à la germination étant contrecarré par la viscosité croissante du fluide.
- A température constante. Selon la ligne ADE. La nucléation se produit souvent avant d'atteindre le point E, car la solution à la surface tombe dans la solution conduisant la nucléation, souvent avant d'atteindre le point E.

### I-1-3 Formation des Cristaux dans les Solutions.

Le phénomène de cristallisation naît dans les solutions sursaturées où les produits surfondus. Il se réalise en deux étapes généralement simultanées :

#### I-1-3-1 Germination

Le germe pourra se former si un certain nombre de molécules d'un corps dissous se rassemblent en un agrégat stable susceptible de croître au lieu d'être dispersé dans le liquide à la dimension du germe stable. En deçà de cette dimension, le germe se dissoudra au delà il pourra continuer à croître.

OSTWALD - FREUDLICH nous propose l'équation obtenue en assimilant les germes à de fines gouttelettes liquides en suspension dans le gaz.

$$\ln = \frac{C - 2 M \zeta}{C^* RT \rho r} \quad \text{Eq N}^\circ 1$$

où

- C : est la concentration de la solution sursaturée.
- C\* : la concentration de la solution saturée à l'équilibre
- $\zeta$  : la masse volumique du solide.
- M : le poids moléculaire du solide
- r : rayon du germe assimilé à une sphère
- G : tension interfaciale
- R : constante des gaz parfaits
- T : température absolue

En tenant compte de la charge électrique de la particule, un chercheur en l'occurrence Knapp apporte une modification à l'équation précédente.

L'énergie E nécessaire à la formation de germes stables peut s'exprimer généralement à partir de la comparaison précédente. Si DP est la différence de pression entre la solution et l'intérieur du germe on a

$$E = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta P \quad \text{Eq N}^\circ 2$$

En tenant compte de l'Eq N°1 il vient :

$$E = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 M^2}{RT \zeta \ln(C/C^*)^2} \quad \text{Eq N}^\circ 3$$

L'énergie à fournir est d'autant plus faible que la sursaturation est importante et elle est infinie pour l'état de saturation.

La vitesse de formation des germes peut s'exprimer par une relation de la forme

$$N = K \exp(-E/RT) \quad \text{Eq N}^\circ 4$$

où N est le nombre de germes stables formés par unité de temps et unité de volume de solution et K la constante de vitesse la figure N°3 donne l'allure de la variation de la vitesse de formation N en fonction de la température absolue.

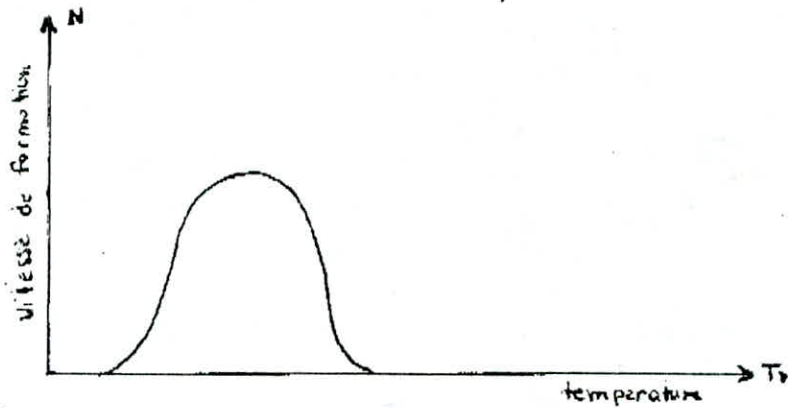


Figure N°3

- Allure de la courbe de vitesse de formation de germe en fonction de la température. -

Figure N°3

-Allure de la courbe de vitesse de formation de germe en fonction de la température-

On voit donc par ce qui précède, que la formation des germes impose une sursaturation et qu'une certaine énergie est nécessaire en tout cas pour cette première étape.

Le démarrage de la cristallisation peut donc être provoqué soit en ajoutant des germes de même nature à la solution sursaturée, soit en facilitant la naissance des germes par un choc mécanique ou par l'action d'un champ magnétique... ect. En particulier la présence d'impuretés a une très grande influence sur la formation des germes ; on a même pu mettre en doute l'existence de la formation spontanée des germes car il existe toujours des traces d'impuretés que l'on peut éliminer. Dans le tableau suivant on peut résumer les différents types de nucléation avec les relations correspondantes

Type de nucléation	type de relation	relation	notation	caractéristiques
Spontanée homogène	Théorie classique	$-K \log s^2$ $J=Ae$	J: degré de nucléation	Prévoit un avertissement explosif de la germination au delà d'un certain seuil de sursaturation.
Hétérogène	Empirique	$B=K(DC)^b$	K: Constante de nucléation b: ordre de nucléation k: constante	utilisée en industrie
Induite	Empirique	$(dc) s$ $C=(-) DQ$ $(dq)$	Q: surrefroidissement	Utilisée en industrie

### I-1-3-2 Croissance

C'est la seconde étape, elle est influencée par les changements thermiques. Le gradient de température entre le cristal et le liquide, produit un échange de chaleur entre eux nécessaire à la surfusion et à la sursaturation. Or la résistance au transfert de chaleur et de matière est due principalement à la couche mince de liquide à la surface du cristal. L'agitation permet d'éliminer, ou du moins de diminuer l'épaisseur de cette couche, elle favorise donc la croissance des cristaux. Sous des formes régulières. Les cristaux, nettement plus gros que les germes, ont une force attractive plus grande sur les solutés le champ attractif étant fonction de la forme du cristal, la vitesse de nourrissage varie donc selon chaque face du cristal.

La vitesse de nourrissage diminue généralement par l'adsorption d'impuretés à la surface des germes. Cette adsorption se faisant préférentiellement sur certaines faces, la forme du cristal se modifie. Cette propriété est parfois utilisée pour obtenir une forme cristallisée précise. Quand un produit fondu cristallise, la vitesse de croissance des cristaux augmente avec la diminution de température jusqu'à atteindre un maximum, puis diminue quand la température devient trop basse.

Le nourrissage des cristaux, dans le cas d'un soluté dissout dans un solvant est régie par deux processus successif de diffusion :

- Diffusion de la phase liquide vers les faces du cristal
- Diffusion - intégration à travers le film liquide à la surface du cristal après lesquels on a le processus suivant :
- Adsorption à la surface du cristal
- Orientation sur la surface
- Dissipation de la chaleur émise lors de la cristallisation.

En reprenant les théories diffusionnelles classiques admettant l'existence d'un film de résistance à la surface du cristal et en admettant, en outre, que le dépôt des molécules sur le cristal s'effectue selon un processus analogue à une réaction du premier ordre, BERTHOUD et VALETON proposent les deux équations suivantes pour rendre compte du phénomène.

Pour la diffusion

$$\frac{dm}{dt} = K_d A (C - C_i) \quad \text{Eq N}^\circ 5$$

Pour la réaction

$$\frac{dm}{dt} = K_r A (C_i - C^*) \quad \text{Eq N}^\circ 6$$

où

A : est la surface du cristal

C<sub>i</sub> : la concentration à l'interface

k<sub>d</sub> et k<sub>r</sub> : les coefficients de transfert de masse correspondants.

Le transfert de matière entre la solution et le cristal n'a lieu que si la différence de concentration en soluté entre le cristal et la solution est importante. La figure N°4 donne une représentation graphique du phénomène.

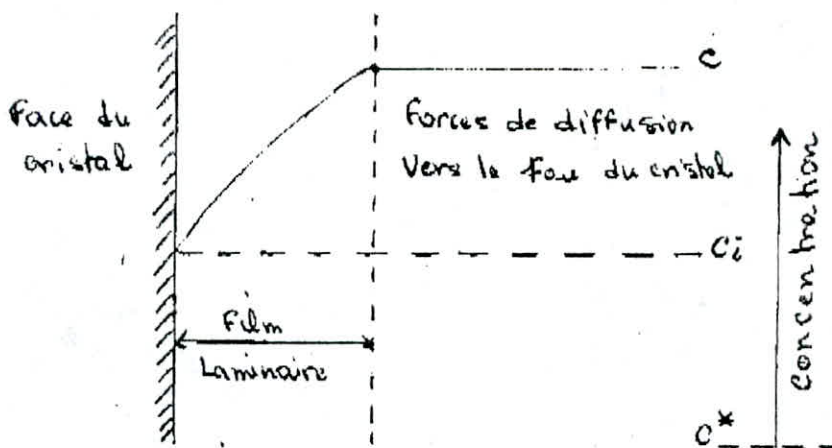


Figure N°4

Aspect diffusionnel de la cristallisation.

L'examen au microscope électronique a permis de suivre l'évolution de la cristallisation et de mettre en évidence une croissance du cristal, couche après couche, selon un ordre bien déterminé. Pour créer une nouvelle couche, il est nécessaire qu'un premier germe à deux dimensions se dépose, ce qui implique une dimension critique du germe ainsi qu'une sursaturation locale. Toutefois, cette énergie d'adsorption est nettement moindre que celle qui préside à la naissance d'un germe isolé dans la solution. Ce mécanisme de construction du cristal conduit à des formes telles que les pyramides. S'il se produit des inclusions ou des dislocations, on peut alors obtenir des croissances spirales dont la couche unique ne nécessite pas l'apport de germes nouveaux.

## I-2 Thermodynamique de la Cristallisation

-Variance d'un système : on appelle variance d'un système notée "V", le nombre nécessaire et suffisant, de variables indépendantes, capables de caractériser l'état intensif du système.

$$V = 2 + C - \varphi \quad \text{Eq N°7}$$

où -

C : nombre de constituant du système

$\varphi$  : nombre de phase du système.

La première chose à connaître pour une étude de cristallisation est donc le diagramme entre les deux phases. Les équilibres liquide -solide présentent une grande analogie avec les équilibres liquide vapeur et l'utilisation des diagrammes sera souvent similaire. Dans ce qui suit on se limitera à des systèmes, n'ayant pas plus de trois constituants.

### I-2-1 Le Corps Pur

Le diagramme d'équilibre, tracé en fonction de la pression et de la température, montre le domaine d'existence des trois phases : solide, liquide et vapeur comme l'indique la figure N°5. La loi des phases appliquée au corps pur, indique qu'il n'y a qu'un seul point pour lequel on aura les trois phases en équilibre (variance = 0) ce point est appelé le point triple.

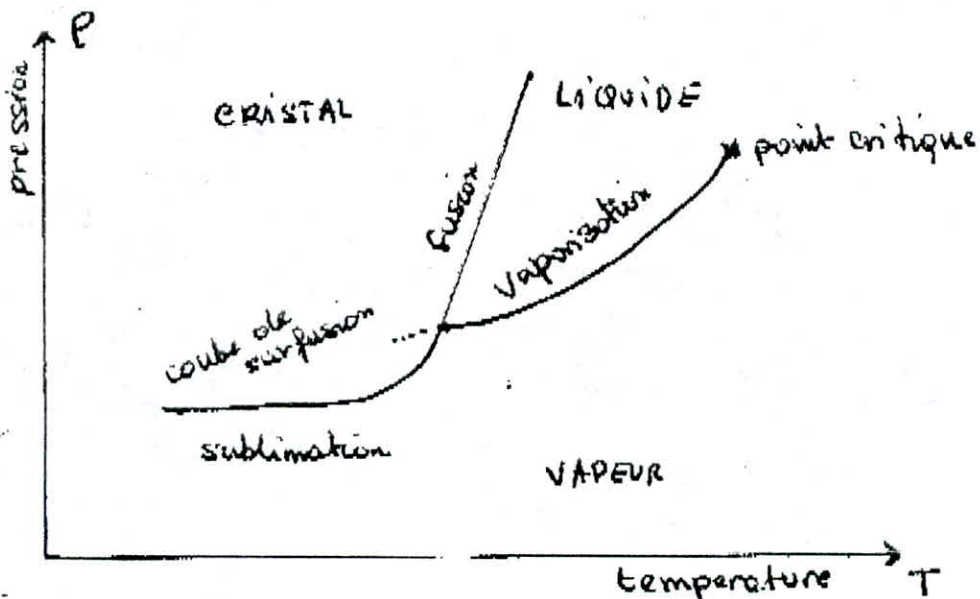


Figure N°5

Diagramme pression-température d'un corps pur.

Les changements de phase se produisent avec une variation d'enthalpie donnée par la relation de CLAPEYRON

$$\frac{dt}{dp} = T \frac{DV}{DH} \quad \text{Eq N°8}$$

où

DH : Variation d'enthalpie lors du changement de phase

DV : Variation de volume du système.

T : Température de changement de phase (KELVIN).

(dp)

-- = Pente de la courbe  $P=f(T)$  au point de changement de phase

(dt)

### I-2-2 les mélanges binaires.

La pression a généralement peu d'influence sur l'équilibre liquide solide relatif à un mélange binaire, de plus les procédés industriels opèrent le plus souvent sous basse pression. Dans ce cas pour une seule phase stable on a  $V=3$ , il faut donc au maximum, trois intensives indépendantes pour caractériser le système. Si on choisit  $P, T$  et  $X$  (l'une des fractions, molaires ou massiques). Tous les états d'équilibre peuvent être représentés dans un espace tridimensionnel ( $P, T, X$ ), dans lequel les états où des paires de phases coexistent à l'équilibre définissent des surfaces, et les états où trois phases coexistent à l'équilibre. On obtient des diagrammes de phases tridimensionnels en coupant cet espace par des plans de pression ou de température constante. Nous pouvons distinguer trois cas.

#### I-2-2-1 Equilibre donnant un cristal mixte.

Les deux composés sont miscible à l'état solide, au point E ou un dépôt de composition entectique, comme le montre la figure suivante :

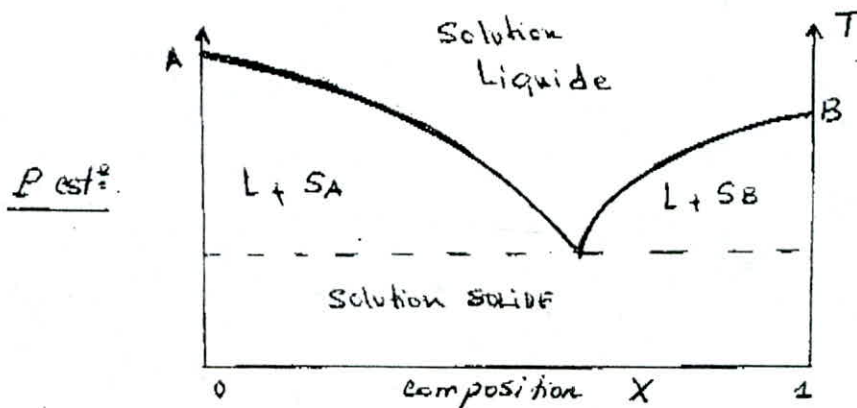


Figure N°6

Système à eutectique

#### I-2-2-2 Equilibre donnant un cristal pur

Ce cas correspond au phénomène d'hétéroazeotropie en distillation et il est fréquent en cristallisation, car les cristaux isomorphes sont assez rares. La figure N°7 donne les équilibres relatifs au mélange méta-para-xylène. En refroidissant ce mélange liquide, on atteint une température  $t_e$  où apparaît le premier cristal qui est l'un des deux xylènes à l'état pur. En continuant à refroidir, ce xylène continue à cristalliser en équilibre avec une solution résiduelle qui tend vers la concentration de l'eutectique E.

Ensuite à température constante le mélange eutectique se solidifie en donnant des cristaux méta et para en proportion bien définie.

Les deux branches du liquide sont définies par la relation de Van't Hoff.

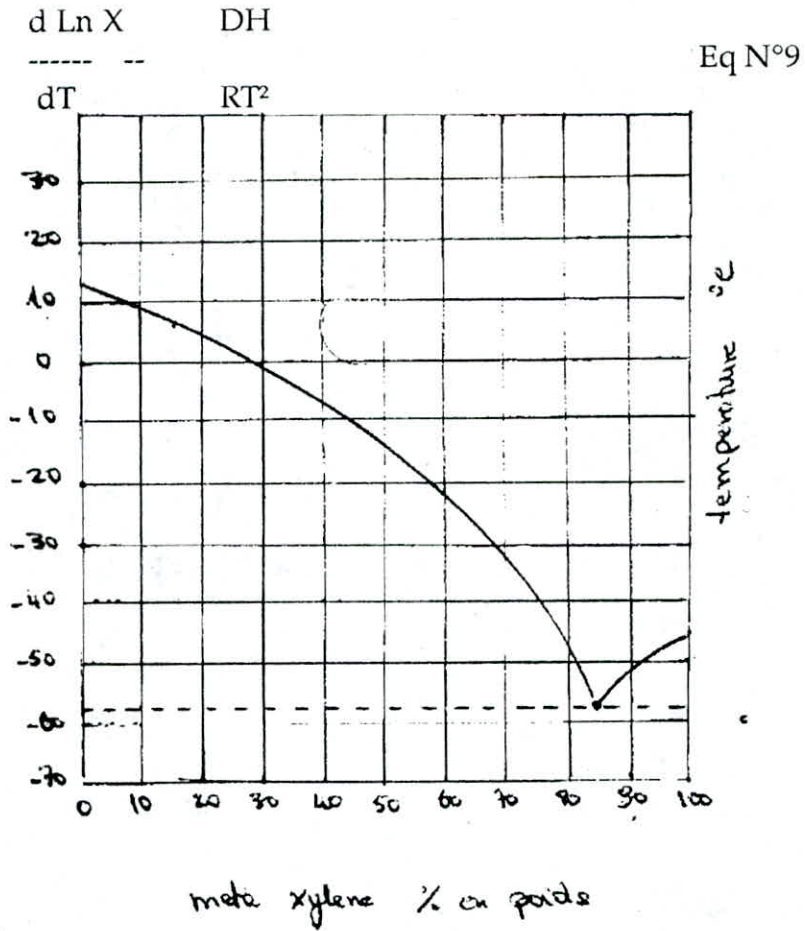


Figure N°7  
Diagramme d'équilibre du mélange méta - para - xylène

Il peut y avoir interférence des domaines de miscibilité liquide et de cristallisation. L'une des branches de la courbe du liquide présente alors un palier comme l'indique la figure suivante :

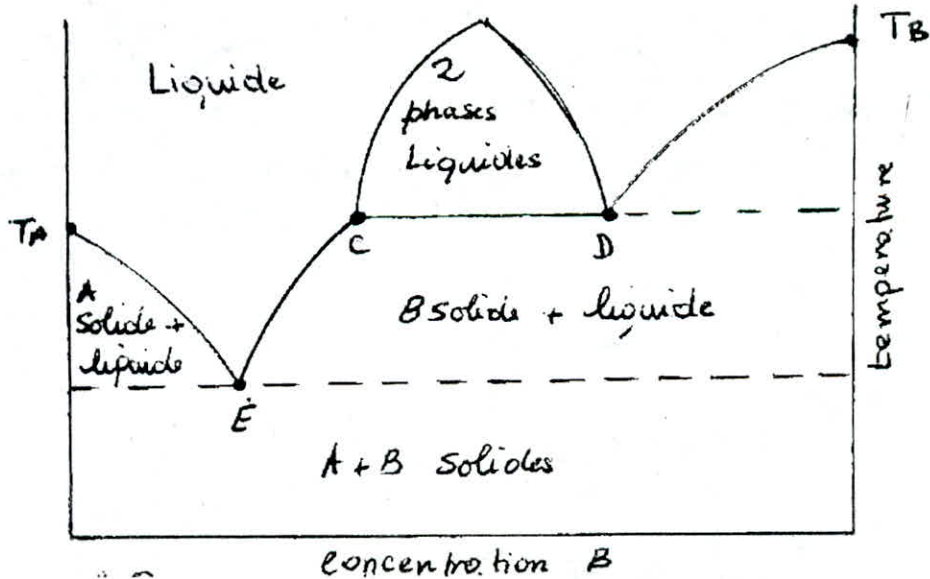


Figure N°8

« Système d'équilibre présentant une interférence des domaines de miscibilité et de cristallisation ».

### I-2-2-3 Equilibre donnant plusieurs solutions solides.

Le diagramme comporte toujours un eutectique, mais le refroidissement du liquide fait apparaître un cristal mixte comme c'est le cas pour le mélange naphthalène -acide monochloracétique dont le diagramme ressemble à celui de la figure N°6 ce diagramme est comparable à celui des équilibres donnés par les liquides partiellement miscibles au dessous de l'eutectique, on peut mettre en évidence deux solutions solides en équilibre.

Enfin, ce type d'équilibre est très courant en métallurgie et illustré par le diagramme Fer-carbone bien connu.

### I-3 Cinétique de la cristallisation

La connaissance des diagrammes d'équilibre permet de prévoir quel corps on obtiendra de la cristallisation et à quel pureté : elle donnera de même les conditions de saturation, mais elle ne renseignera pas sur la cinétique même du procédé.

Lorsqu'on refroidit un liquide avec précaution, on arrive à le maintenir à l'état de sursaturation dit métastable qu'on peut faire cesser par un choc ou l'addition d'un cristal du corps en solution ou d'un corps isomorphe. L'influence de la température sur la solubilité est donné par le diagramme de MIERS (Figure N°2).

#### I-3-1 Mécanisme de la cristallisation

Les diagrammes d'équilibre (T-X), nous renseignent sur le processus de la cristallisation et les compositions des produits obtenus, ainsi par exemple dans la Figure N°9 si nous avons un liquide de composition massique en B égale à X, refroidit à  $T_i$ , il se dépose des cristaux de la solution B. de composition  $X_i$ . A mesure que le refroidissement augmente. La quantité de la phase solide B augmente par rapport à celle du liquide, tandis que le liquide d'équilibre et la solution solide d'équilibre, s'appauvrissent tout deux en soluté B. En atteignant la température  $T_e$  d'entéxie, la composition de la solution solide B est  $X_o$ , tandis que la composition liquide devient  $X_e$ , et la masse de la solution solide B, par rapport à la masse de la solution liquide est donnée par :

$$\frac{\text{masse solution solide B}}{\text{masse solution entectique}} = \frac{X - X_e}{X_i - X} \quad \text{Eq N°10}$$



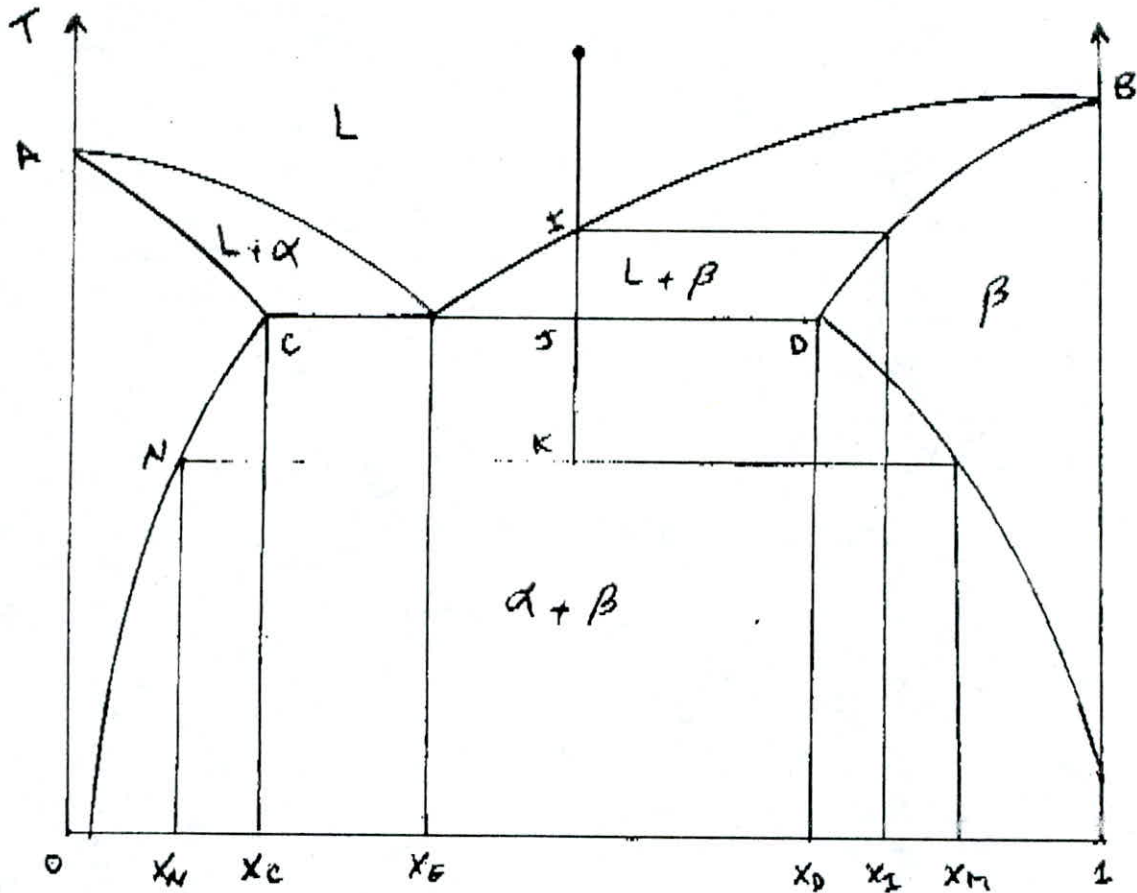


Figure N°9

Diagramme de température-composition

A la température  $T_e$  exactement, des cristaux de la solution solide  $\alpha$ , commencent à précipiter, mêlés aux cristaux B. Lors de ce processus isotherme, la solution liquide restante, de composition  $X_e$ , se solidifie pour donner les deux phases  $\alpha$  et B dans une proportion massique.

masse de la solution solide B	$X - X_e$	Eq N°11
masse de la solution solide X	$X_d - X$	

En refroidissant encore jusqu'à  $T_k$  par exemple, le système est alors formé d'une solution solide  $\alpha$  de composition  $X_n$ , en équilibre avec une solution solide B de composition  $X_m$  d'autre part, les courbes de solubilité et de sursaturation permettent de comprendre le mécanisme de la cristallisation par refroidissement, ainsi on distingue quatre cas :

-Une solution non amorcée ( $A_0$ ), refroidie brusquement. En atteignant la sursaturation ( $A_1$ ), la solution se charge de germes A ce début de cristallisation, la teneur en soluté diminue suivant ( $A_1 A_2$ ), jusqu'à atteindre  $A_2$  sur la courbe de solubilité.

-Une solution non amorcée  $A_0$  refroidie lentement : elle se comporte de manière analogue au cas précédent mais le point ( $A_2$ ) correspond à une température plus basse, du fait de l'élimination plus lente des calories dégagés par la cristallisation.

-Une solution amorcée ( $A_0$ ), refroidie brusquement la cristallisation commence dès que la solution est sursaturée ( $A_1$ ), avec diminution progressive de la teneur en soluté ( $A_1 A_2$ ) :

jusqu'à atteindre (A2)

-une solution (Ao) amorcée refroidie lentement la vitesse de nucleation est faible on n'atteint pas la courbe de sursaturation.

### I-3-2 Vitesse de grossissement des cristaux

La vitesse de grossissement  $V_g$  est représentée par une augmentation de masse  $DM$  ou de volume  $DV$  pendant un intervalle de temps  $DO$

$$V_g = \frac{DM}{D\theta} \quad \text{ou} \quad \frac{DV \rho_s}{D\theta} \quad \text{Eq N°12}$$

$\rho_s$  : est la densité du cristal

Cette vitesse est fonction d'abord du degré de sursaturation  $K_s$ . la force intermoléculaire d'attraction diminue quand  $K_s$  diminue c'est à dire quand la cristallisation poursuit sans intervention extérieure. Il existera donc une limite à la grosseur maximale des cristaux obtenus dans des conditions déterminées. Pour que le grossissement se poursuive il faut améliorer les conditions d'agitation et renouveler la phase liquide. Cas des solutions.

Il existe une concentration dans l'interface moyenne ; le cristal est comme entouré d'un film liquide dans lequel il est plongé. La vitesse de dissolution et inversement la vitesse de grossissement sont fonction de cette différence de concentration qui dépend de la constante de diffusion. La croissance d'un cristal aura lieu quand le débit de diffusion sera inférieur à celui de cristallisation dans l'interface.

D'après la loi de FICK

$$V_g = - \frac{dc}{d\theta} = K (C - C_s) \quad \text{Eq N°13}$$

$K$  : est un coefficient fonction de la diffusion

$C$  : est la concentration au temps  $\theta$

$C_s$  : concentration à la sursaturation.

Si l'on considère que  $V_g$  dépend de la vitesse de dissolution,  $V_{go}$  au temps initial  $\theta_0$  sera donnée par la relation.

$$V_{go} = K' A (C - J) \quad \text{Eq N° 14}$$

$A$  : est la surface du cristal

$K'$  : coefficient fonction de la diffusion

$C$  : est la concentration de la solution sursaturée au non

$J$  : variable dépendait de la forme cristalline du corps.

Donc la vitesse de grossissement est influencée par la variation de la vitesse de diffusion au cours de la cristallisation.

$$V_g = D.A \frac{(C - C_s)}{f} \quad \text{Eq N°15}$$

D : Coefficient de diffusion  
 f : Epaisseur du film

Si l'hypothèse de BERTOUD - VALETON est admise c'est à dire que la diffusion est une fonction de premier ordre dans les réactions interfaciales la vitesse de dépôt de substance  $V_g$  est donnée par :

$$\frac{dM}{dt} = KA (c_f - c_s) \quad \text{Eq N°16}$$

$c_f$  concentration à la surface du cristal

$$\frac{dM}{dt} = \frac{DA}{f} (c - c_s) = A \left( \frac{c - c_s}{K} + \frac{c - c_s}{D} \right) \quad \text{Eq N°17}$$

L'agitation intervient sur le coefficient de diffusion, en général  $V_g$  augmente avec l'agitation jusqu'à une certaine valeur asymptotique et bien souvent il faut faire intervenir les relations entre le coefficient de diffusion et la viscosité.

En outre un certain nombre d'autres paramètres influent sur la vitesse de grossissement. La grosseur initiale des grains, la concentration le degré de sursaturation et la température agissent simultanément.

#### I-4 Bilan de matière

Pour calculer, pour une charge donnée la quantité de cristaux formée, ayant une teneur en soluté, dans des conditions données, il faut établir et résoudre le bilan de matière de l'installation. Considérons un cristalliseur alimenté en solution I binaire, fonctionnant en continue, ou discontinu, produisant des cristaux solvates ou non une liqueur mère et des vapeurs.

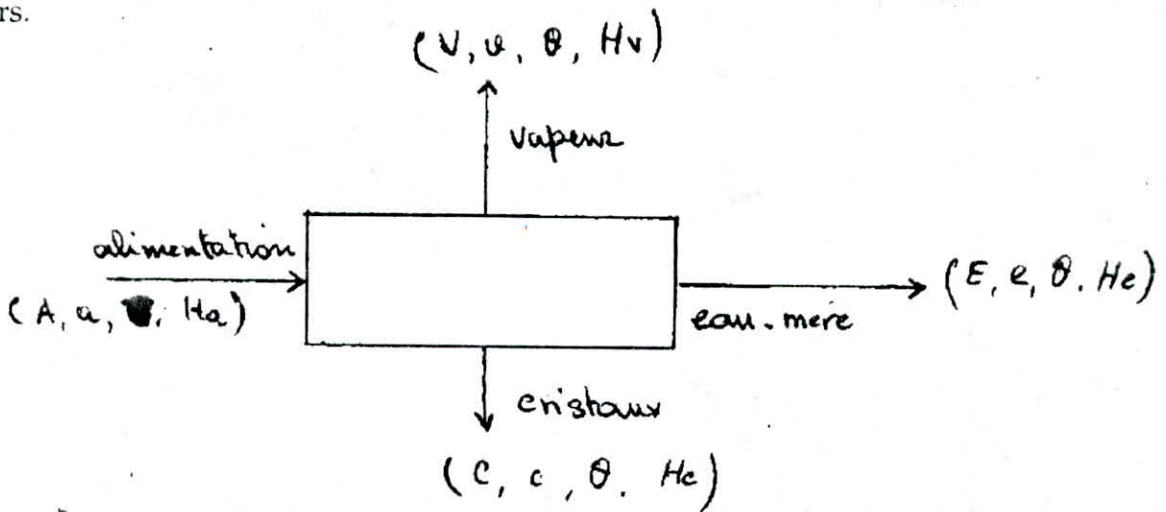


Figure N°10

où

- A : masse totale, ou débit massique de l'alimentation
- E : masse totale, ou débit massique de la liqueur mère
- V : masse totale, ou débit massique des vapeurs
- C : masse totale, ou débit massique des cristaux
- a : titre massique du soluté dans l'alimentation
- e : titre massique du soluté dans la liqueur mère
- ϕ : titre massique du soluté dans les vapeurs
- c : titre massique du soluté dans les cristaux
- M : masse molaire du soluté
- Ha : enthalpie massique de l'alimentation
- Hc : enthalpie massique des cristaux
- He : enthalpie massique de la solution saturée
- Hv : enthalpie massique de la vapeur émise
- Θ : température de cristallisation

On définit le rendement théorique de la cristallisation par la relation suivante.

$$r = \frac{\text{masse des cristaux formés}}{\text{masse totale de soluté dans la solution}} = \frac{c}{C_0} \quad \text{Eq N°18}$$

soient :

- M : masse molaire du soluté
- S : masse molaire du solvant
- n : nombre de moles de solvant de cristallisation

On a la relation

$$C = \frac{M}{(M+n).s}$$

Dans le cas où les cristaux ne contiennent pas d'eau occluses

nous avons  $C_0 = A \cdot \frac{a}{c}$

d'où

$$C_0 = A \cdot a \frac{(M+n).S}{M} \quad \text{Eq N°19}$$

Le bilan d'une manière générale écrit :

$$A = V + E + C$$
$$aA = \phi V + eE + cC$$

dans le cas simple où il n'y a pas de vapeur émise nous avons :

$$\begin{aligned} A &= E+C & ) & & a-e \\ & & ) & & C = A \frac{a-e}{c-e} \\ aA &= eE+ec & ) & & \end{aligned} \quad \text{Eq N°20}$$

et si de plus, les cristaux ne contiennent pas d'eau occluses alors

$$R = \frac{a-e}{c-e} \frac{M}{a(M+nS)} \quad \text{Eq N°21}$$

Dans le cas général, il faut résoudre le bilan de matière général, pour pouvoir trouver C et calculer R

#### I-4-2 bilan de chaleur

Le bilan permet de calculer la quantité de chaleur mise en jeu, d'où de déduire le débit du fluide réfrigérant et le dimensionnement de l'appareil;

soient :

q : quantité, ou flux de chaleur mis en jeu

t : température de l'alimentation

: température de cristallisation

(DH) cris = chaleur de cristallisation

(DH) diss : chaleur de dissolution

(DH) dil : chaleur de dilution

Pour une quantité donnée (DH) cris = -(DH) diss or par définition, (DH) diss ) quantité de chaleur adsorbée lors de la dissolution d'une masse unitaire de soluté dans un grand excès de solvant. D'où pour une dilution non infinie, il faut considérer (DH) dil : cependant, on a généralement

$$o < (DH) \text{dil} \ll (DH) \text{diss}$$

Nous pouvons donc négliger (DH) dil et dans la pratique industrielle, on a souvent (DH) cris <= -(DH) diss

Mais cet écart est un gage de sécurité dans le calcul du dimensionnement de l'appareil et des débits utilisés.

L'équation du bilan de chaleur écrit

$$A.H_a = C.H_e + E.H_e + V.H_v + q \quad \text{Eq N° 22}$$

or

$$A = V+E+H \quad \text{d'où}$$

$$q = 1(H_a - H_e) + C(H_e - H_c) + V(H_e - H_v) \quad \text{Eq N°23}$$

où

$$H_A - H_c = \bar{c} \cdot (T - \theta)$$

$\bar{c}$  : capacité thermique massique moyenne de la solution

$H_c - H_v$  : chaleur massique de dissolution

$H_v - H_c$  : variation d'enthalpie de vaporisation

$$H_v - H_c = \Delta \quad \text{Eq N°24}$$

ceci permet de calculer  $q$ , flux de chaleur à évacuer.

Calcul de la surface totale de refroidissement

$T_{ref}$  : température du fluide réfrigérant

$T_{mag}$  : température du magma de cristallisation

$K$  : coefficient global de transmission de chaleur du type du cristalliseur choisie.

$S$  : surface totale, de refroidissement

Nous avons la relation suivante

$$q = K \cdot s (T_{ref} - T_{mag}) \quad \text{Eq N°25}$$

### 1-5 PRINCIPE de la CRISTALLISATION FRACTIONNE en CASCADE

Ce procédé fonctionne à contre courant, il est à retenir pour séparer deux produits A et B dont les température de cristallisation sont très différentes caractéristiques très voisines ; B étant en petite quantité par rapport à A. La séparation par cristallisation donne deux fractions l'une riche, l'autre pauvre en B. Le rendement de séparation est le rapport entre B recueilli dans la fraction riche et le degré de l'enrichissement de cette fraction ainsi obtenue.

Il existe un degré d'appauvrissement de l'autre fraction le maximum de séparation sera obtenu en balançant ces deux rapports.

La variation d'entropie à un stade est fonction du rendement en B dans ce stade et du Log de l'enrichissement de la fraction riche en B. Ces deux facteurs étant ajoutés au rendement et à l'appauvrissement de l'autre fraction de B en tenant compte des signes. Quand l'entropie atteint son maximum, on a le maximum de séparation. La variation d'entropie dépend de l'état initial et final mais est indépendante du procédé employé pour la séparation, d'où l'efficacité de cette dernière est également indépendante du procédé.

De ce fait le mélange de fractions riches ayant un nouveau stade opératoire, ou le mélange de fractions pauvres, conduit à un accroissement de l'entropie et améliore la séparation.

Le schéma opérationnel est représenté par la figure N°11. Au départ il existe une fraction 1 de A à laquelle on fait subir une série de séparations (stades) 1,2,3... chaque stade étant représenté par une série de rectangles placés sur une ligne horizontale.

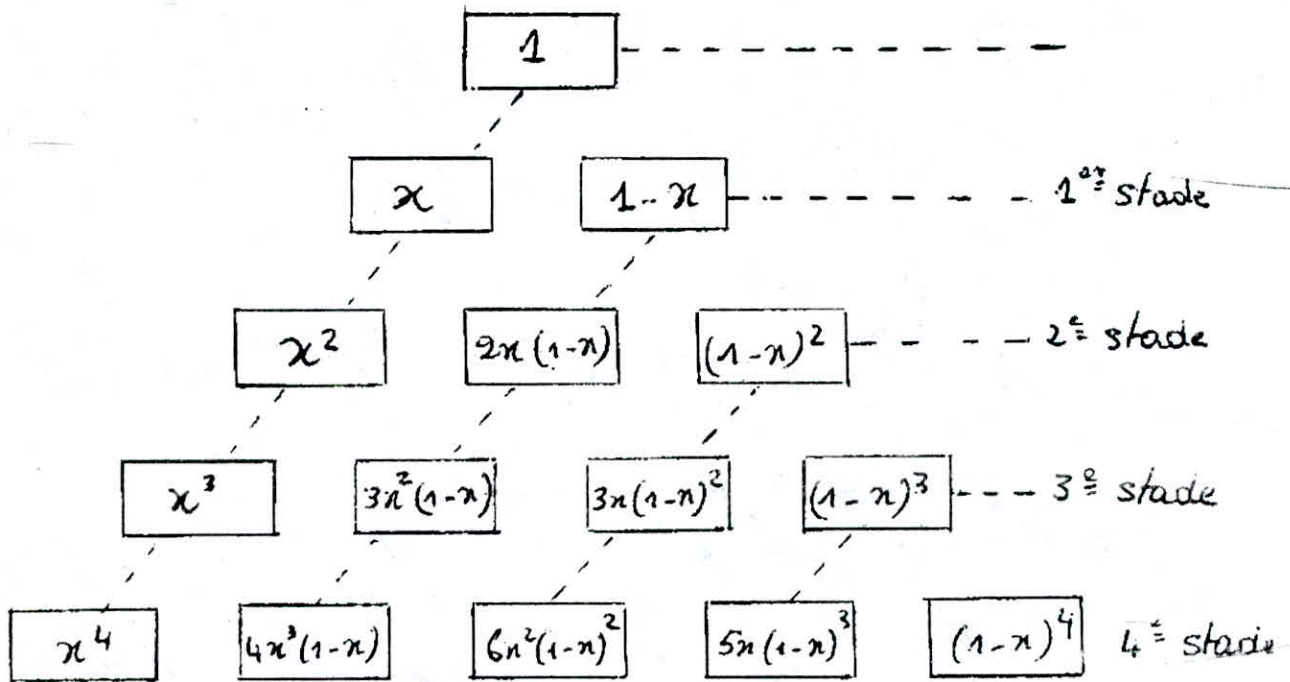


Figure N°11  
Cristallisation fractionnée en cascade

Au premier stade on a  
x et 1-x

(1)

en faisant l'addition des rectangles d'une même ligne horizontale on aura

$$x+1-x = 1$$

(2)

On suppose que le rapport de séparation des cristaux est constant dans tous les stades  
Au deuxième stade on aura donc :

$$\frac{x}{1-x} \text{ fraction riche à gauche} \quad (3)$$

$$x(1-x) \text{ fraction pauvre à droite} \quad (4)$$

mais (2-x) traité de la même façon donne une fraction riche :

$$\frac{x}{(1-x)} \text{ fraction riche} \quad (5)$$

et une fraction pauvre

$$(1-x)(1-x) = (1-x)^2 \quad (6)$$

On mélange comme indiqué les fractions pauvres et riches

$$X(1-X) + X(1-X) = 2 X(1-X) \quad (7)$$

La somme de la deuxième ligne horizontale est :

$$X^2 + 2 X(1-X) + (1-X^2) = 1 \quad (8)$$

Au troisième stade, même chose sur la troisième ligne horizontale on a

$$X^2 \cdot \frac{X}{1} = X^3 \quad (9)$$

$$X^2(1-X) + 2 X(1-X)X = 3 X^2(1-X) \quad (10)$$

En résumé au nième stade la fonction générale représentant la somme des rectangles s'écrit

$$X + (1-X) = 1 \quad (11)$$

de la même manière on peut définir un rapport de séparation relatif au constituant B que l'on supposera constant y la fonction générale s'écrit

$$y + (1-y) = 1 \quad (12)$$

Sur le schéma (figure N°11) la fraction riche sur la diagonale droite est représentée par  $X^n$  et la fraction pauvre sur la diagonale de gauche est représentée par  $(1-X)^n$ .

## I- 6 Les Procédés Industriels

### I-6-1 La Cristallisation en colonne.

En conduisant une cristallisation à l'intérieur d'une colonne, avec un écoulement à contre courant il s'établit un équilibre entre phase solide qui se forme, c'est à dire les cristaux et la phase liquide. Cet équilibre peut produire un produit de plus grande pureté que dans une cristallisation ou une distillation conventionnelle.

Le procédé concernant cette cristallisation en question consiste à former une phase solide d'une façon interne où externe, puis la transporter à travers la phase liquide, qui se déplace à contre courant et enrichit de reflux.

La difficulté dans la pratique de cette technologie réside dans le contrôle du mouvement de la phase solide, à la différence avec la distillation qui utilise les différences de densité entre les phases liquides et vapeurs. Les points de fusion impliquent le contact de la phase solide et liquide qui ont des propriétés physiques identiques.

Les densités sont fréquemment très proches les unes des autres et la formation de la phase solide par depot peut-être lente et inefficace la question de la conception de l'équipement pour réaliser une cristallisation dans une colonne à résulté d'une myriade de configuration en vue d'accomplir un mouvement de la phase solide fiable, produit de haute pureté et un ajout de chaleur efficace. La cristallisation en colonne a utilisé systématiquement des appareils dont les alimentations au point d'introduction de la charge sont soit en bout de colonne ou au milieu de la colonne dépendant en ce que le point de charge est en amont ou en aval de la section où se forme les cristaux.



### I-6-1-1 Colonne de Cristallisation avec alimentation en bout (voir figure n° 12) [12]

Les cristaux sont formés par l'intermédiaire d'un réfrigérant par grattage de la surface de l'échangeur puis le produit obtenu est introduit en haut de la colonne.

Ce type de colonne ne dispose pas d'un système mécanique interne qui puisse transporter les solides formés, mais à la place comporte sur un gradient hydraulique pour forcer les solides à circuler à travers la colonne à l'intérieur de la zone de fusion le liquide résiduel est conduit à travers un filtre directement au dessus du fondeur .

enfin un piston pulsateur améliore le produit de charge et assure l'efficacité et la fiabilité de la colonne. Cette méthode est appliquée dans la séparation des xylènes.

### I-6-1-2 Colonne de Cristallisation Horizontale avec Alimentation Centrale (Voir figure n°13) [12]

-l'alimentation est introduite dans la colonne entre la section froide ou zone de récupération et la section chaude ou zone de fusion, les cristaux sont formés intérieurement par réfrigération indirecte à travers les parois de la zone de récupération et de raffinage. Le liquide résiduel qui n'a pas été épuisé sort de la section froide de la colonne puis est conduit dans un transporteur de forme spirale qui contrôle le déplacement des solides à travers l'unité.

Cette colonne est appliqué pour la purification continue du naphthalène et du paradichlorobenzene.

### I-6-1-3 Autre Type de Cristalliseur à Alimentation Centrale (voir figure n° 14) [13]

Ce type de cristalliseur à été utilisé commercialement sur une échelle préparative et la colonne est verticale et sert de transporteur.

Dans ce cas la phase solide est formée dans la section muni d'un réfrigérant et donc est conduite vers le bas de la colonne de manière contrôlée par une rotation spirale avec ou sans oscillation verticale.

### I-6-2 Cristalliseur à tambour immergé (voir figure n°15) [14]

Actuellement, la séparation des différents mélanges est utilisée d'une manière plus large qui est la cristallisation fractionnée, une des méthodes étant la cristallisation massique utilisée pour l'obtention des sels non organiques surtout pour les incrustés sur la surface des échangeurs de chaleurs. Lors de la cristallisation des solutions acquises, on utilise des cristalliseur : avec des éléments tournant.

la particularité de ces appareils est la présence d'une rotation avec une vitesse de rotation par rapport à la surface (elle est d'environ 2m/s).

Le cylindre à refroidir peut-être soit simple soit tubulaire, partiellement où totalement immergé dans la solution.

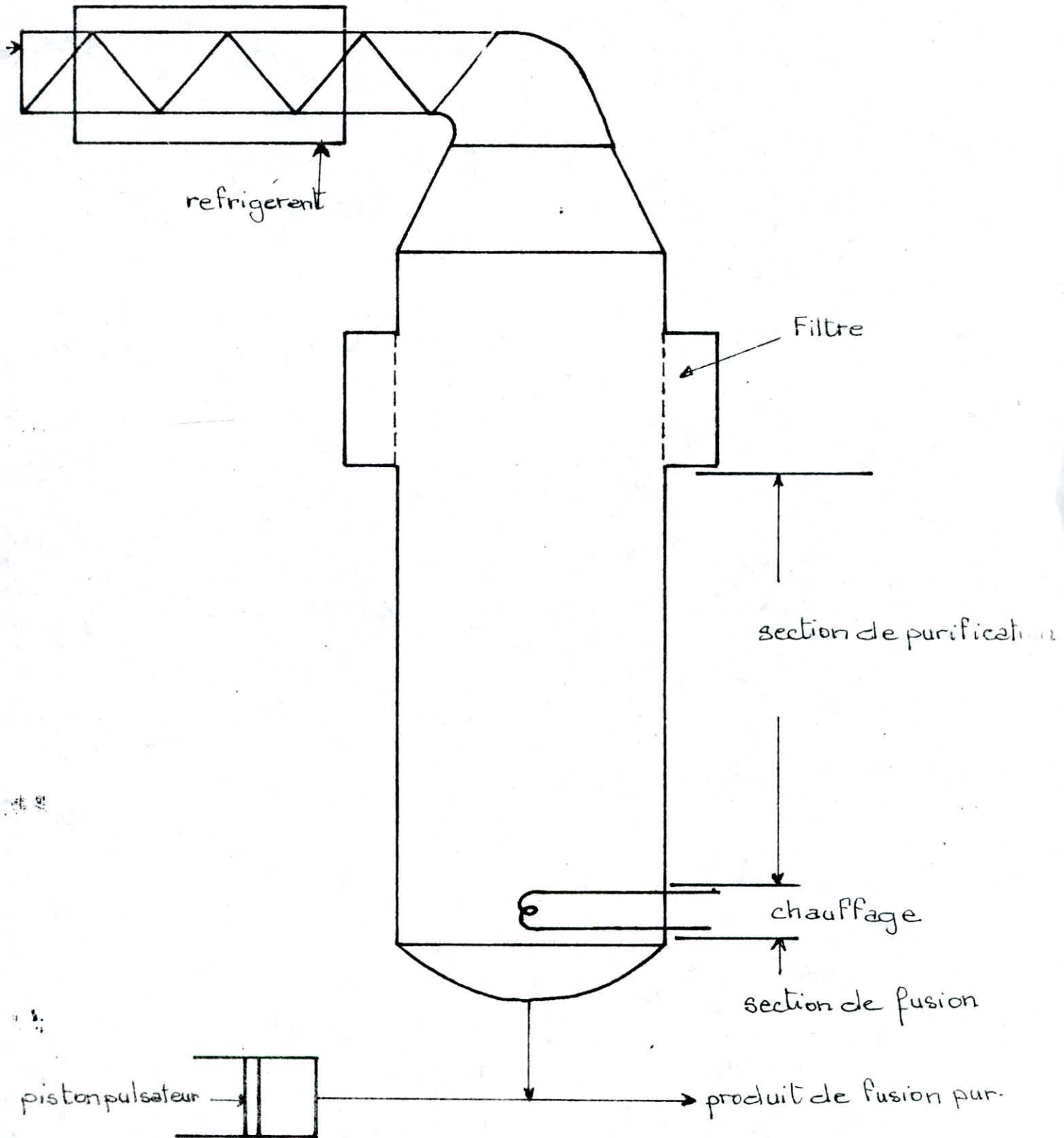
Les cristalliseurs avec des éléments cylindriques sont fabriqués industriellement et sont utilisés dans la production des acides nitrique, sels de zinc et les sels d'aluminium.

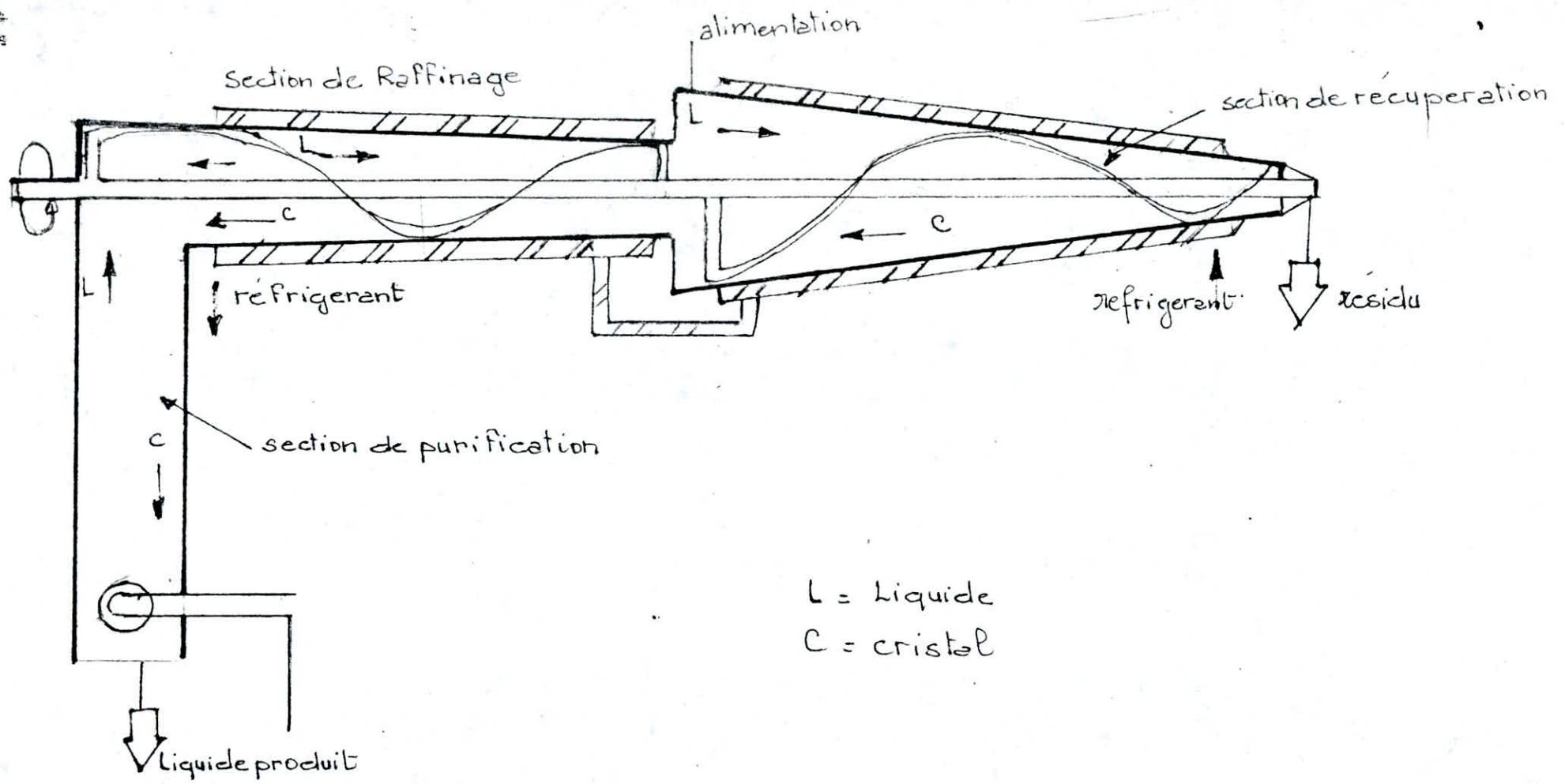
l'appareil de ce type de construction a été utilisé pour réaliser la cristallisation fractionnée à partir d'un mélange de corps organiques.

le modèle présente par la figure N°15 est constitué de :

colonne de cristallisation avec alimentation  
en bout Figure N° 12

alimentation



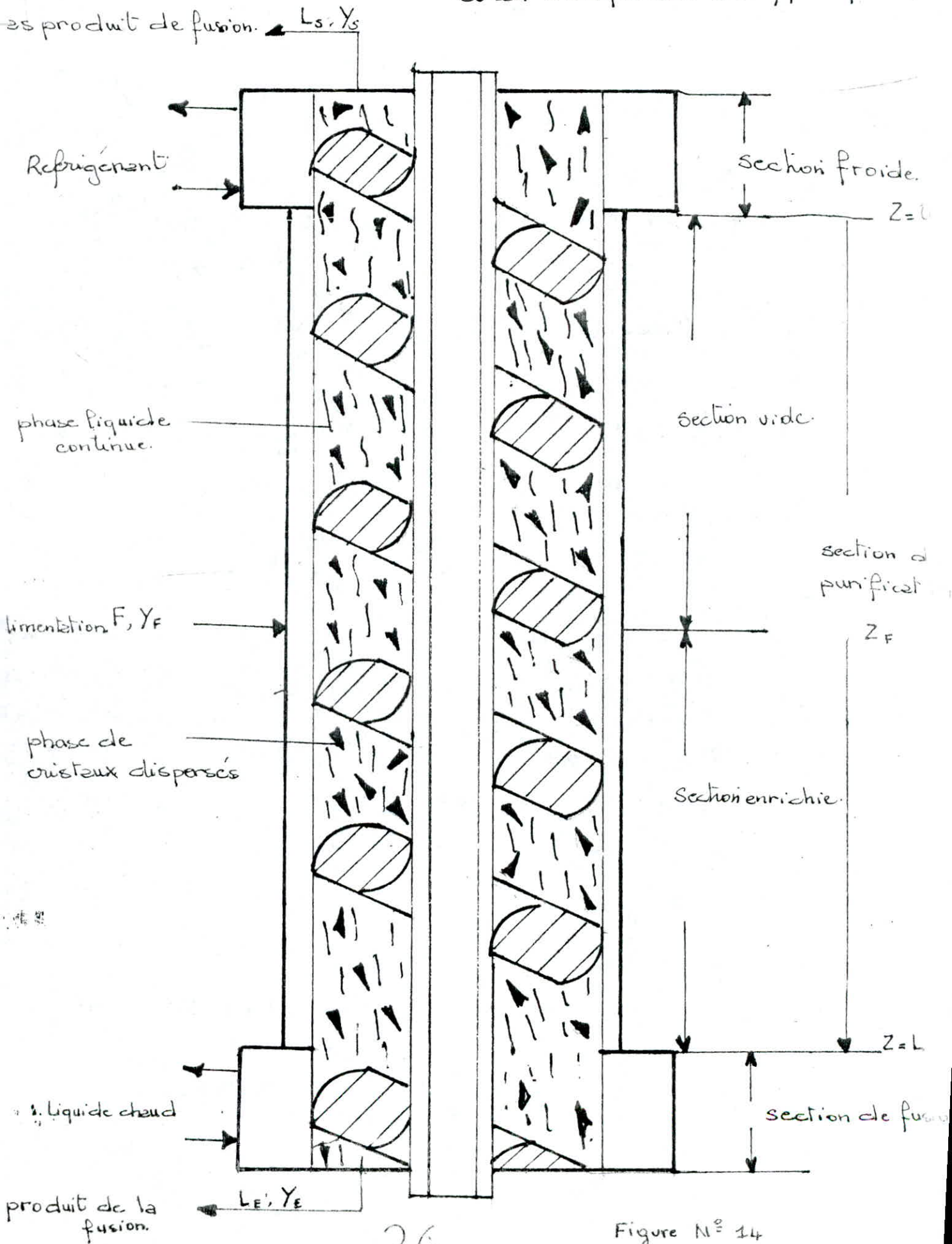


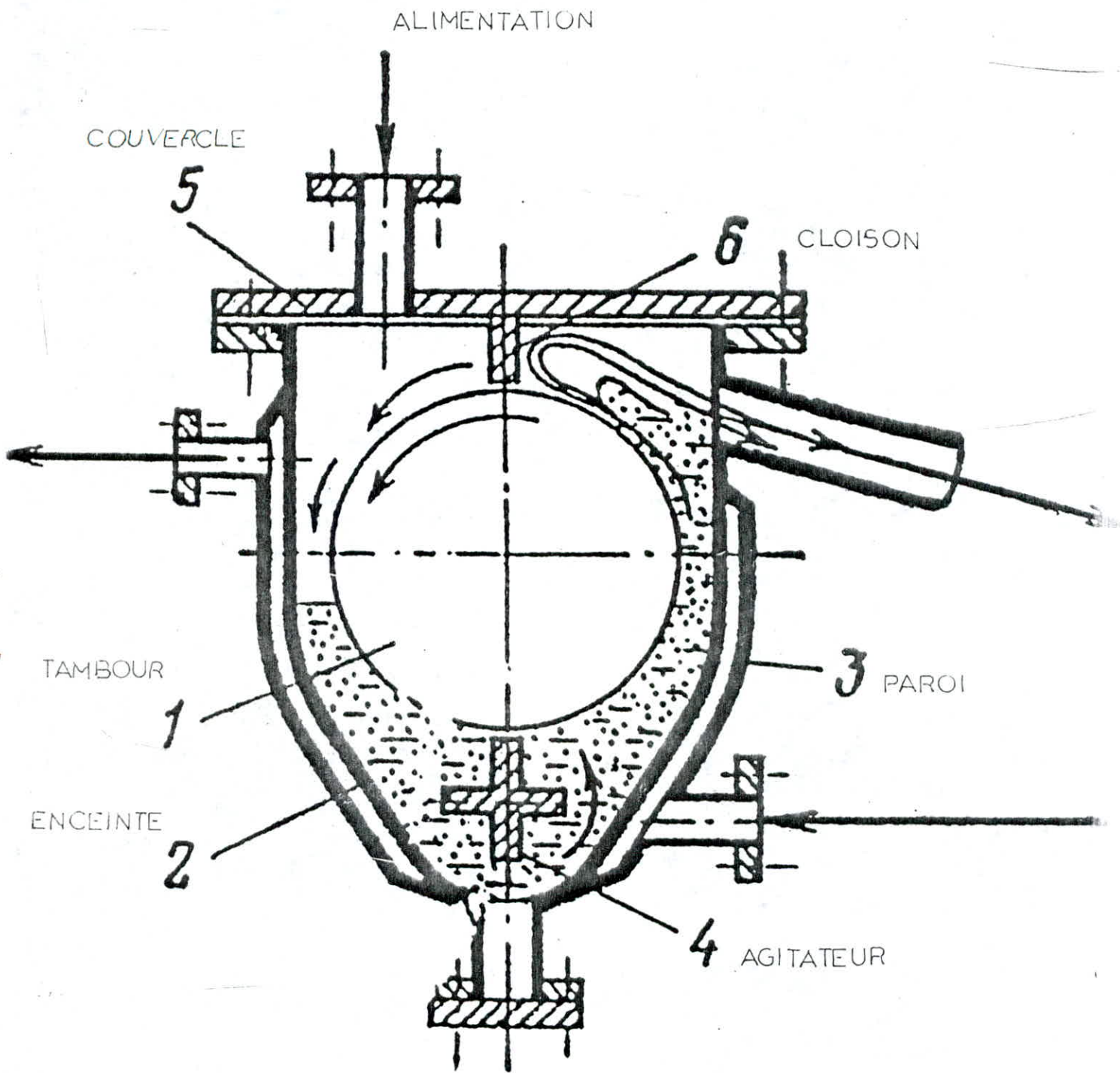
25

cristalliseurs en colonne horizontale  
avec  
alimentation centrale Figure N° 13

colonne de cristallisation avec alimentation centrale

et un transporteur de type spirale





SCHEMA DU CRISTALLISEUR A TAMBOUR

Figure N° 15

Un cylindre placé dans le corps du cristalliseur qui par l'aspect externe est muni d'une chemise pour la dissolution de la suspension au moment de l'alimentation.

L'appareil possède un agitateur à quatre palettes posé en dessous du cylindre.

Le couvercle supérieur est plat et est soudé à une cloison pour aider les cristaux à être poussés vers l'extérieur la distance qui sépare cet élément du cylindre est de 5 à 10 mm. le diamètre du cylindre est de 0,3 m, la longueur est de 0,5 m la surface d'échange de chaleur est de 0,5 m<sup>2</sup>.

Cet appareil a été utilisé pour séparer une solution de trois isomères du MDI (diphénylméthane isocyanate).

### I-7 Travaux antérieurs

l'appareil conçu dans le cadre des travaux antérieurs se compose de quatre parties.

- Une enceinte adiabatique
- Une colonne de fractionnement
- Un système électrique de fractionnement soutirage
- Un système de mesure de température.

L'enceinte adiabatique est un vase d'acier destiné à contenir la colonne de fractionnement muni du système de soutirage ainsi que le liquide réfrigérant. La colonne de fractionnement est formée par une série de tubes : chaque tube comporte un rodage intérieur dans sa partie supérieure et un rodage extérieur dans sa partie inférieure les rodages permettent les jonctions successives des tubes, chaque tube comporte une tubulure de soutirage, le tube inférieur de la colonne est fermé par le bas.

Le système électrique est formé d'une résistance chauffante constituée par un filament à forte résistivité, à travers lequel passe le courant électrique et isolée électriquement de l'extérieur par une gaine spéciale.

Le système de mesure de température est assuré par un thermocouple (fer-constantan) relié par un commutateur à un enregistreur de tension la conversion est assurée par une courbe d'étalonnage établie au préalable.

(voir figures n° 16 et 17)

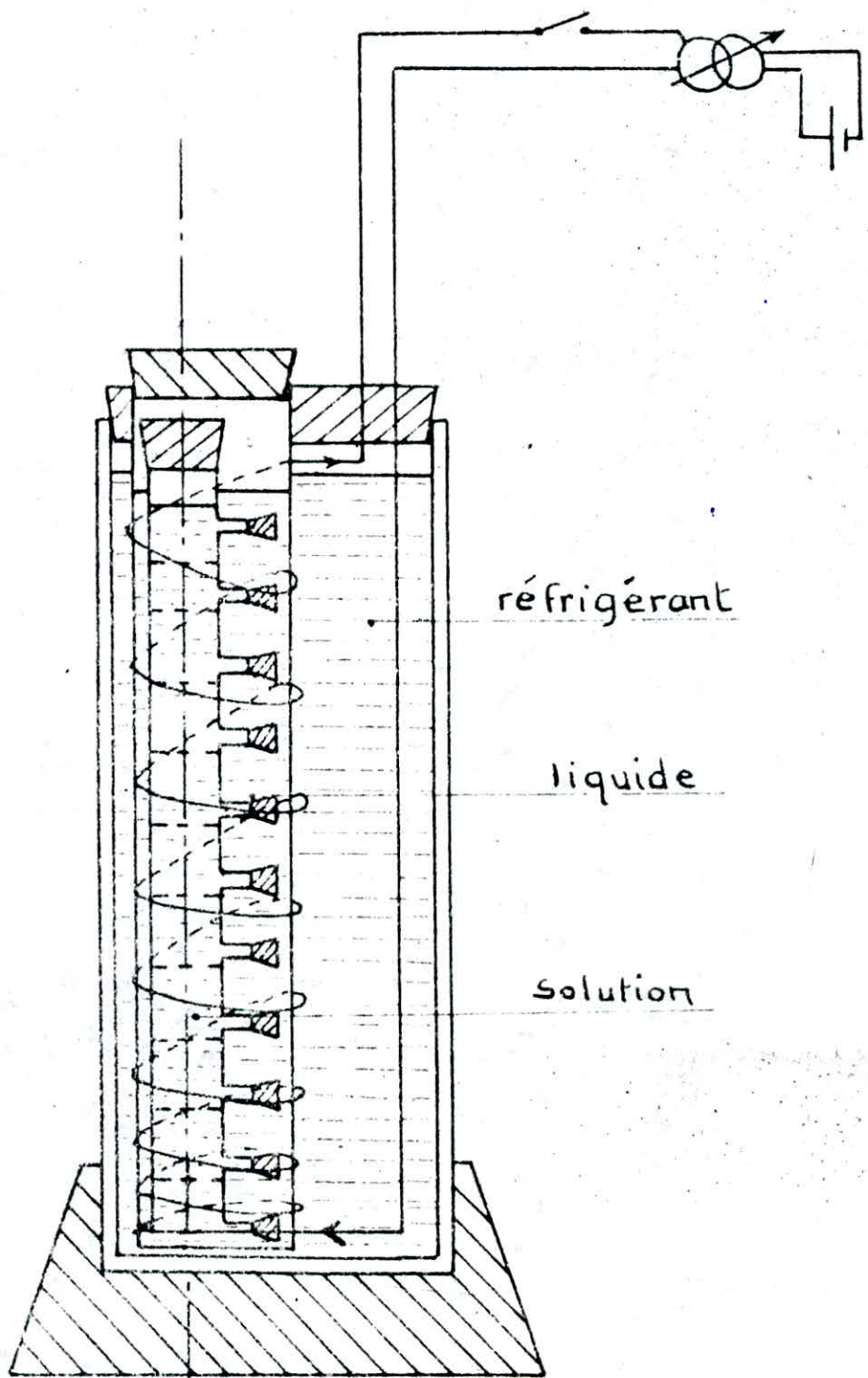
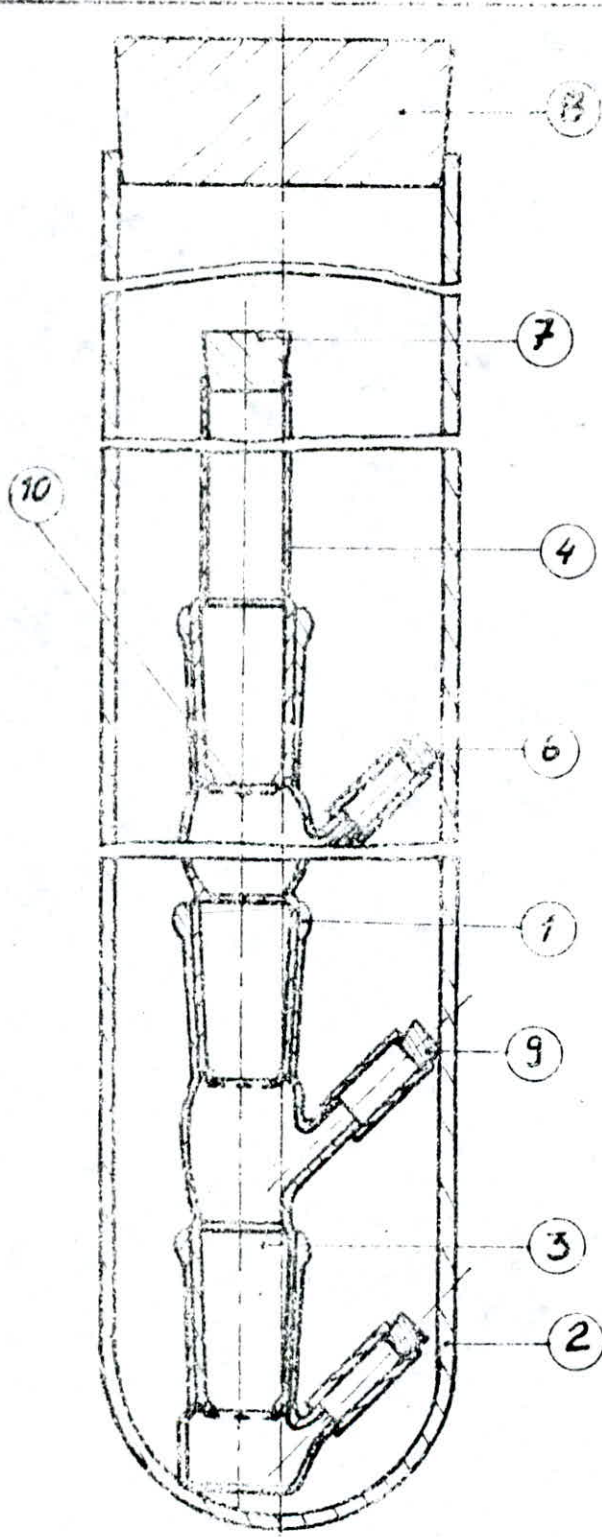


Figure N° 16

Schema de l'appareil de cristallisation fractionnée



10	9	tamis (200µm)	acier
9	10	bouchon	polystyrène
8	1	" "	" "
7	1	" "	" "
6	10	tubulure	" "
4	1	" "	pyrex
3	1	" "	"
2	1	" "	"
1	8	" "	"
n°	nb	Désignation	matière

Figure N° 17



 **CONCEPTION  
ET REALISATION**

# CHAPITRE II

## CONCEPTION ET REALISATION D'UN APPAREIL DE CRISTALLISATION FRACTIONNEE

### II-1 Introduction

Nous nous proposons, dans le cadre de cette étude de concevoir un appareil de cristallisation fractionnée en cascade, susceptible de séparer un mélange de corps organiques, en des fractions plus ou moins étroites et contenant le minimum de constituants.

En nous basant sur le principe de la distillation fractionnée des mélanges d'hydrocarbures, basé sur l'existence d'un gradient de température le long d'une colonne de séparation à étages, nous avons appliqué cette méthode mais pour réaliser une cristallisation fractionnée.

Un gradient de température est distribué le long d'une série d'étages de cristalliseur, chaque étage sera relatif à un intervalle de température donné ainsi on réalise un gradient de température décroissant du 1er vers le nième étage.

### II-2 Description de l'appareil

L'appareil de cristallisation fractionnée est composé essentiellement de deux parties la première étant le système réfrigérant et la seconde c'est la colonne de séparation

#### II-2-1 le système réfrigérant

C'est une enceinte adiabatique en verre composé de deux cylindres coaxiaux, séparé entre eux par un espace d'épaisseur 5mm, la partie supérieure du vase est munie d'un robinet à vide qui permet de chasser l'air entre les deux parois des cylindres., chaque fois que le vide est rompu. La partie inférieure du cylindre est solidaire à un tube support qui permet de retenir la colonne de séparation, enfin le système réfrigérant se termine par un robinet d'arrêt permettant l'évacuation du liquide dans la colonne de séparation.

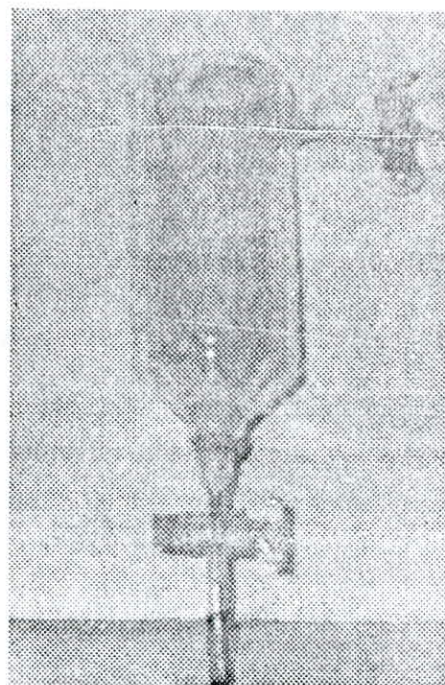


photo du système réfrigérant.

## II-2-2 la colonne de séparation

La colonne de séparation est un tube en verre de 3ème de diamètre et de 15 cm de longueur, cette colonne est munie dans la partie inférieure d'un rodage type (29-32) qui lui permet d'être encastrée dans l'enceinte adiabatique.

La colonne est traversée au centre par une tige rigide en air supportant des étages formés par des trames qui servent à récupérer les cristaux formés lors de l'opération de cristallisation.

Cette tige a aussi le rôle d'un agitateur elle permet de secouer chaque fois que cela sera nécessaire le système solide liquide dans la colonne (voir figure n° 18)

## II-3 Dimensions de l'appareil de cristallisation

Nous avons conçu un appareil d'une capacité de 100 cm<sup>3</sup> de solution pour cela on a choisi pour la colonne et le système de réfrigération les dimensions suivantes.

- diamètre de la colonne 3 cm
- Hauteur de la colonne 15 cm
- Diamètre du cylindre 8 cm
- Hauteur du cylindre 15 cm
- Nombre de tamis par étage 6
- Distance de séparation des tamis 1 cm
- Nombre d'étage 3

## II-4 Mode opératoire

L'opération de cristallisation consiste à introduire différents réfrigérants dans chacune des enceintes adiabatiques par ordre décroissant des températures c'est-à-dire que le système réfrigérant du premier étage contiendra le réfrigérant qui aura la température la plus élevée et le dernier le réfrigérant ayant la plus basse température et ou pour permettre à la solution de se cristalliser progressivement ainsi nous pouvons maintenir dans chaque étage une température fixe qui sera celle du réfrigérant en question et dont les produits qui cristallisent à ces différentes températures seront connus.

Nous introduisons notre solution à cristalliser à l'intérieur de la colonne du premier étage au contact du réfrigérant il y a formation de deux phases.

- Une phase solide
- Une phase liquide

La phase solide sera constituée essentiellement de cristaux issus de la cristallisation de substances à la température du réfrigérant considéré.

La phase liquide sera par contre formée des substances qui au contraire ne cristallisent pas à la température du réfrigérant en question.

Les cristaux formés sont supportés par les tamis se trouvant sur la tige de la colonne.

La phase liquide passera à travers le tamis collé au fond de la colonne de séparation pour être évacuée par l'intermédiaire du robinet d'arrêt vers l'étage suivant pour subir la même opération mais à une température plus basse que la précédente.

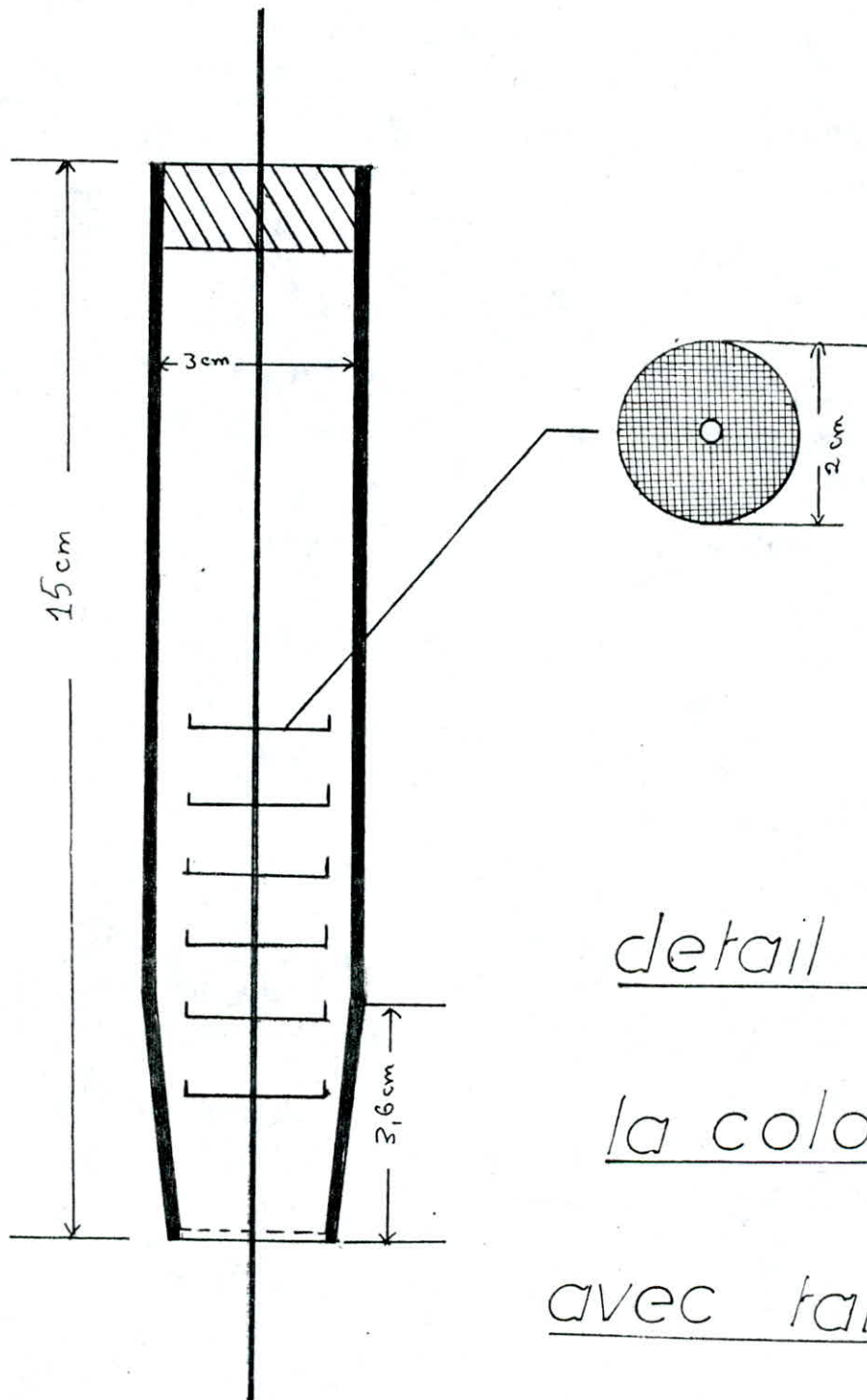
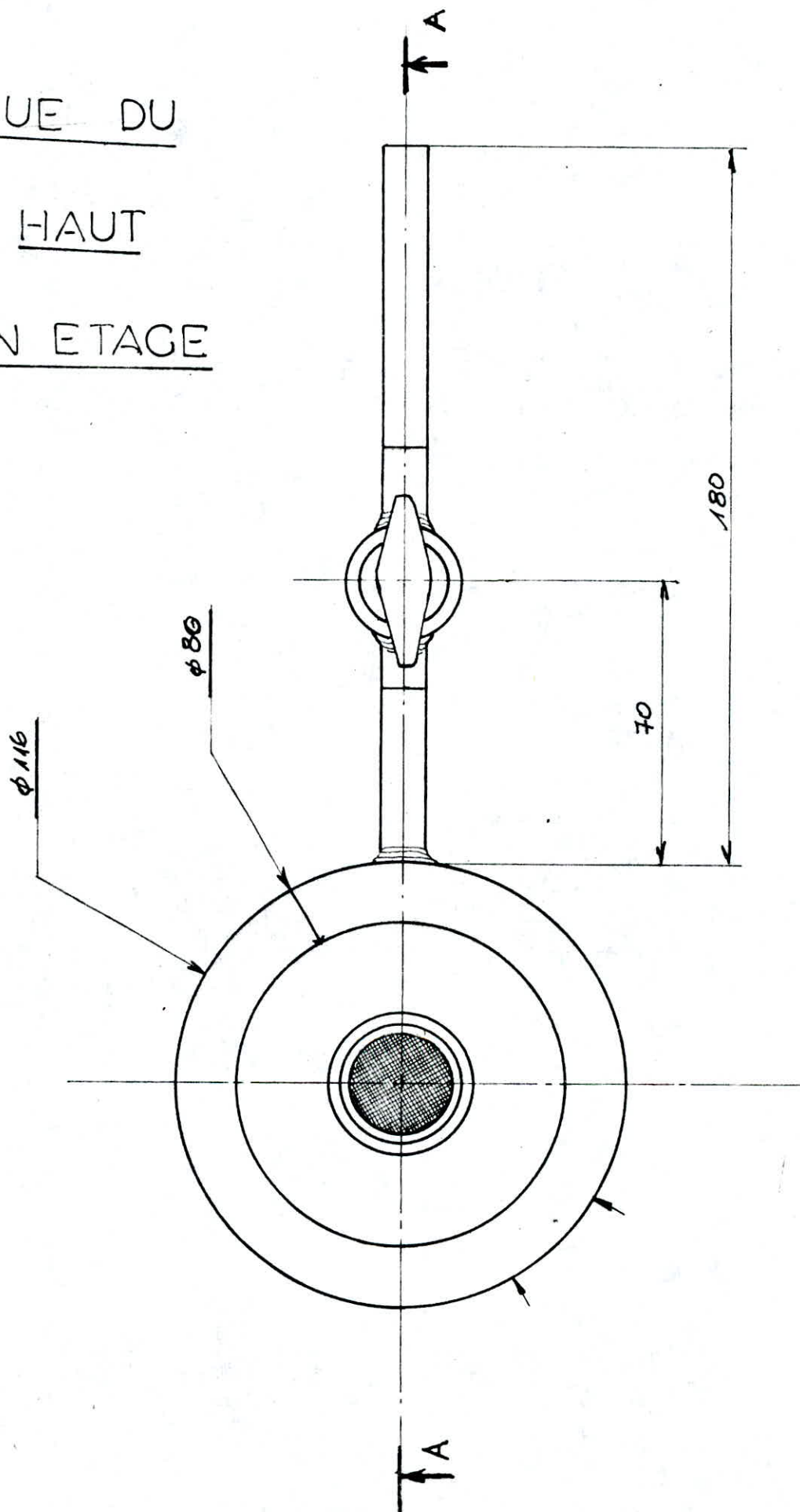
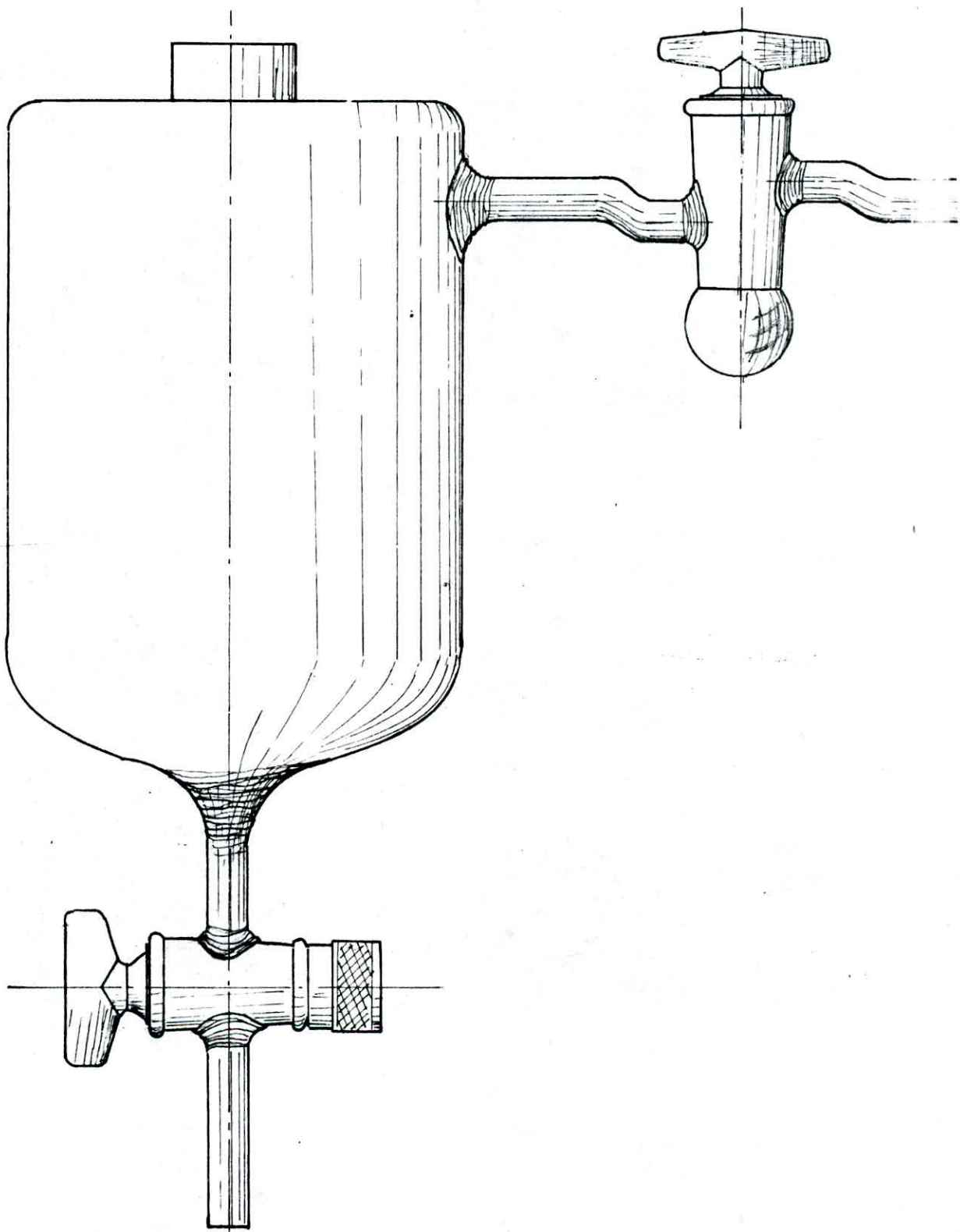


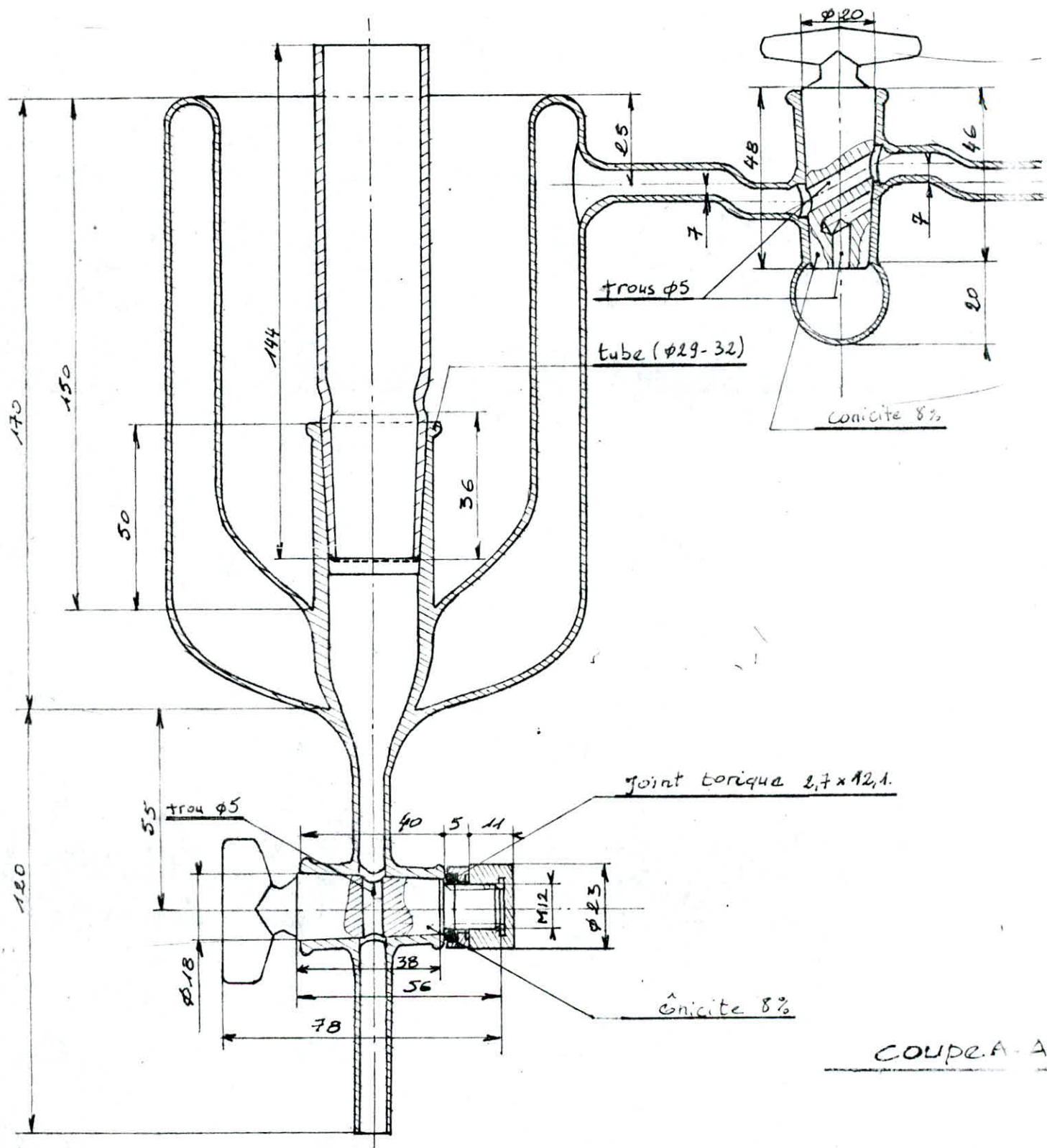
Figure N° 18

VUE DU  
HAUT  
D'UN ETAGE

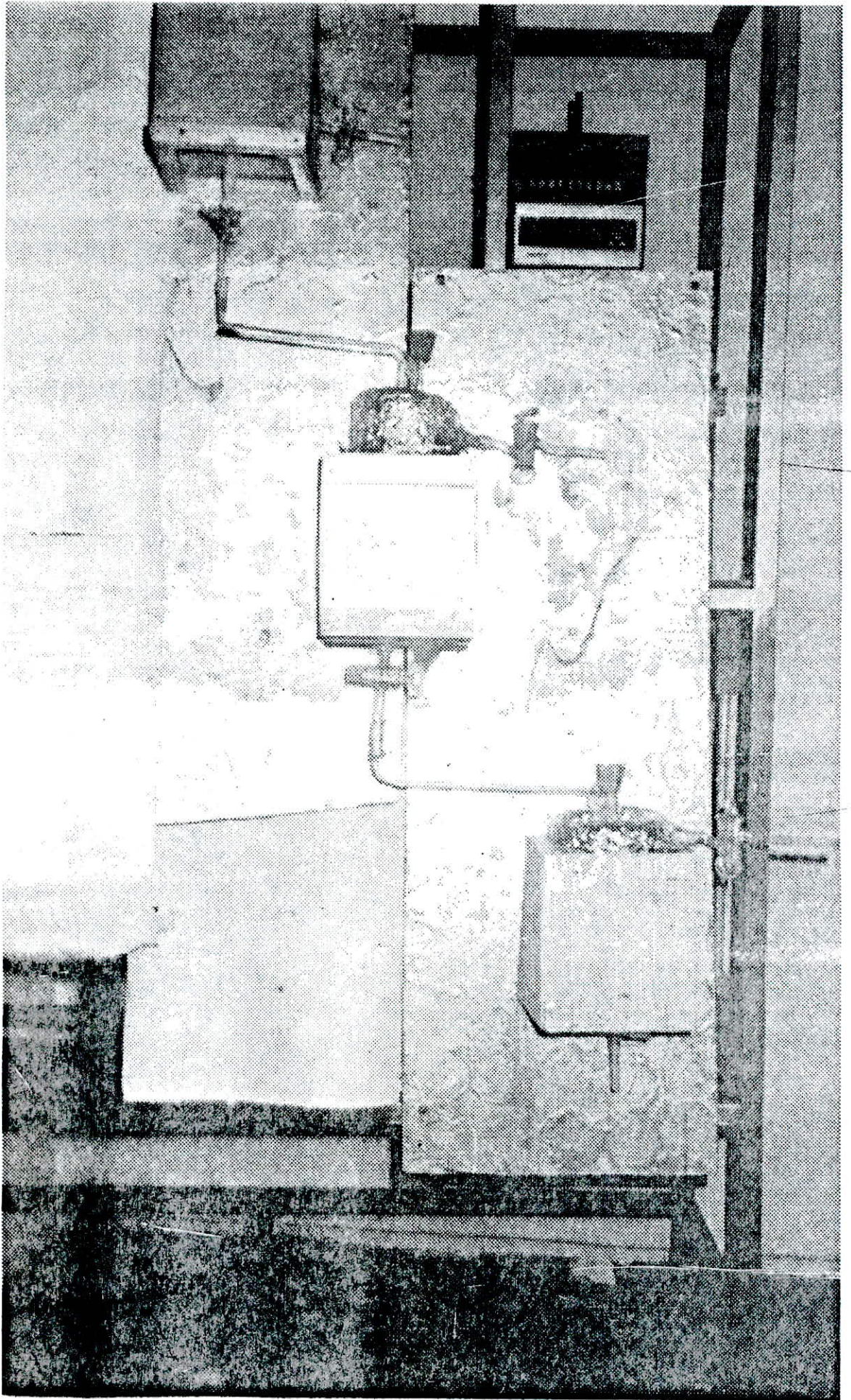




VUE D'ENSEMBLE D'UN ETAGE DU  
CRISTALLISEUR



COUPE D'UN ETAGE DU  
CRISTALLISEUR





Ainsi se fait le déroulement de l'opération de cristallisation à travers les différents étages afin de fractionnée au maximum la charge de départ.

### II-5 Les solutions réfrigérantes :

Nous avons choisis pour notre appareil le fonctionnement avec des paliers de température de façon à réaliser une cristallisation progressive, pour cela nous proposons les mélanges suivants avec leur température respectives>.

Mélanges	Températures
glace -eau	0° C
glace (3) - kcl (1)	-11° C
glace (4) - NH <sub>4</sub> No <sub>3</sub> (1)	-18° C
glace (3) -NqCl (1)	-21° C
glace (1) -KCl (1)	-33° C
glace (1,2) - NaCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O (2)	-39° C
glace (1,4) -NaCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O (2)	-55° C
neige carbonique	-77° C
neige carbonique- acétone	-100° C
azote liquide	-196° C
hélium liquide	-269° C

Les chiffres entre parenthèses représentent les rapports massiques.

 ***PARTIE EXPERIMENTALE***

# CHAPITRE III

## PARTIE EXPERIMENTALE

### III-1 Approche méthodologique

Dans cette partie du travail nous nous intéressons à tester l'appareil pour différentes familles d'hydrocarbures.

Le but final consiste en un fractionnement d'un mélange complexe dont la nature et les proportions des constituants ne sont pas connus pour cela la démarche suivante est adoptée, nous commencerons d'abord avec un mélange simple d'hydrocarbures simples ce qui nous permettra d'une part de nous rendre compte des proportions relatives d'hydrocarbures récupérés et d'autre part d'expérimenter des mélanges d'hydrocarbures appartenant à des familles différentes ensuite des mélanges complexes tel que les normales paraffines et les fraction pétrolières.

Les mélanges binaires suivants ont été expérimentés.

aromatiques - aromatiques

paraffines - naphtenes

naphtenes - aromatiques

aromatiques - paraffines

naphtenes - naphtenes

paraffines - paraffines.

#### III-1-1 calcul de la performance du Vase Dewar

Nous avons rempli le vase Dewar avec de la glace pilée et mesuré la température au sein de la glace à deux instants différents et nous obtenons les résultats suivants :

Température initiale

$T_i = 0 \text{ (}^\circ\text{C)}$

Température finale

$T_f = 3 \text{ (}^\circ\text{C)}$

Intervalle de temps

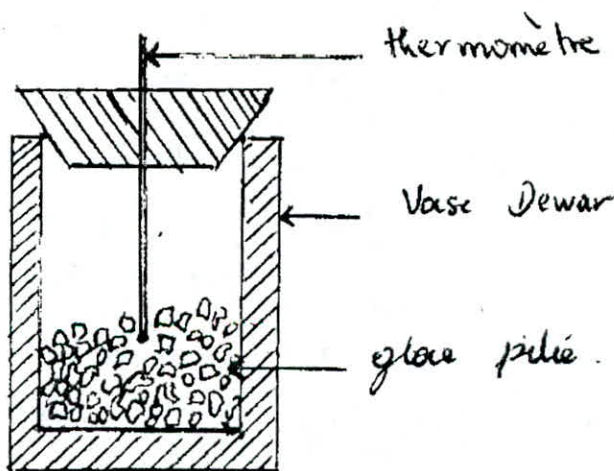
$Dt = 5 \text{ heures}$

La variation moyenne de température est

$$DT = \frac{T_f - T_i}{Dt} \quad DT = 0,6 \text{ (}^\circ\text{C/h)}$$

Conclusion :

Pour une opération de cristallisation fractionnée durant en moyenne 40 - 50 (mn) ; les pertes de chaleur, par le vase Dewar sont négligeables (à l'échelle laboratoire).



### III-2 Propriétés physiques des produits purs, utilisés

#### III-2-1 les normales paraffines :

Substances	d 20 4	Tf °C	Teb °C	n 20 D
hexane	0,659	-94	69	1,3748
heptane	0,684	-90,6	98,4	1,3876
octane	0,703	-56,5	125,7	1,3974
nonane	0,718	-53,7	150,5	1,4054
décane	0,741	-29,7	174	1,4118
undécane	0,741	-25,6	194,5	1,4150
dodécane	0,751	-9,6	214,5	1,4194
tridecane	0,757	-6,2	234	1,4234
tetradecane	0,765	+5,5	252,5	1,4268
pentadecane	0,770	+10	270,5	1,4297

- d 20 : densité du produit à la température de 20°C

4

- Tf : Température de fusion en degré Celsius

- Teb : Température d'ébullition en degré Celsius

- n20 : Indice de réfraction à la température de 20° C

D

### III-2-2 Les aromatiques.

Substances	d <sub>20</sub> 4	Tf °C	Teb °C	n <sub>20</sub> D
benzène	0,879	5,5	80,1	1,5011
éthyl benzène	0,867	-94,4	134,2	1,4920
propyl.benzène	0,862	-99,5	159,2	1,4959
toluène	0,866	-95	110,8	1,4969
nitro toluène o	1,163	-4,1	222,3	1,5474
nitro toluène m	1,160	15	230,1	1,5470
nitro toluène p	1,139	51,9	237,7	1,5346
xylène o	0,25,2	-25,2	144,4	
xylène m	0,864	-47,9	139,1	
xylène p	0,861	13,3	138,4	

### III-2-3 les naphtènes

substances	d 20 4	Tf °C	Teb	n 20 D
cyclo butane	0,703	-50	11-12	1,3752
cyclo pentane	0,745	-93,3	49-50	1,4065
cyclo hexane	0,779	6,5	80	1,4262
cyclo heptane	0,810	-12	118-120	1,4440
cyclo octane	0,839	14,4	149	1,45586
cyclo hexanone	0,947	-31,2	155,7	1,4503

### III-3 Etablissement des Courbes d'étalonnage des systèmes binaires.

Nous nous intéressons dans cette partie d'établir des courbes d'étalonnage des systèmes binaires choisis, dans un premier lieu on s'intéresse à des binaires de la même famille, puis on passera à des systèmes de famille différentes : pour cela nous avons choisi une propriété physique facilement mesurable, qui est l'indice de réfraction.

Afin d'obtenir des courbes standards nous avons corrigé l'indice de réfraction et nous l'avons ramené à 20°C à l'aide de la formule suivante.

$$n_{20} = n_t \left[ 1 - \frac{D_t}{10000} \right]$$

Dt : étant la différence de température

t : est la température à laquelle la mesure a été faite

-Nous faisons varier la composition du mélange et nous calculons l'indice de réfraction, on obtient les tableaux 1 à 6 suivants ainsi que les courbes respectives (fig.19 à 24).

#### 1- Système Benzene - propyl benzene

Benzène	10	09	08	07	06	05
propyl Benzene	00	01	02	03	04	05
n	1,4913	1,4916	1,4920	1,4925	1,4928	1,4940
Benzène	04	03	02	01	00	
Propyl	06	07	08	09	10	
n	1,4950	1,4958	1,4972	1,4978	1,500	

Tableau N° 1

La courbe expérimentale est donnée figure n°19

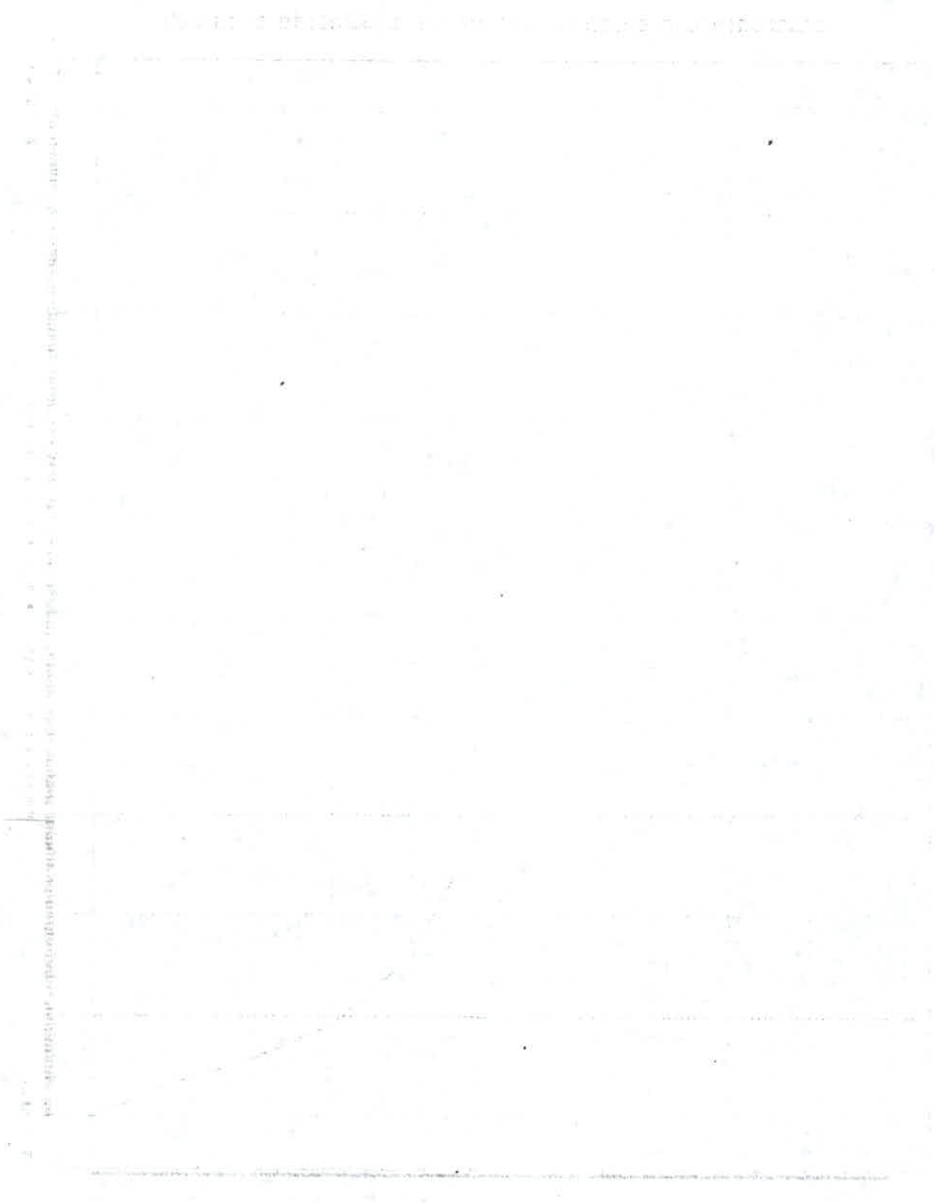


Figure № 19

2- système n decane - dodecane

n decane	00	01	02	03	04	05
dodecane	10	09	08	07	06	05
n	1,4292	1,4224	1,4236	1,4184	1,4172	1,4158
n decane (ml)	06	07	08	09	10	
dodecane	04	03	02	01	00	
n	1,4150	1,4142	1,41242	1,4115	1,4100	

Courbe expérimentale est donnée en figure n°20

Tableau N° 2

3- Système cyclohexane - cyclohexanone

benzène	00	01	02	03	04	05
cyclo hexanone	10	09	08	07	06	05
n	1,4242	1,4248	1,4272	1,4304	1,4324	1,4356
cyclo hexane	06	07	08	09	10	
cyclo hexanone	04	03	02	01	00	
n	1,4393	1,4400	1,4434	1,4463	1,4483	

Courbe expérimentale est donnée en figure 21

Tableau N° 3



Course of restoration of system in various sections

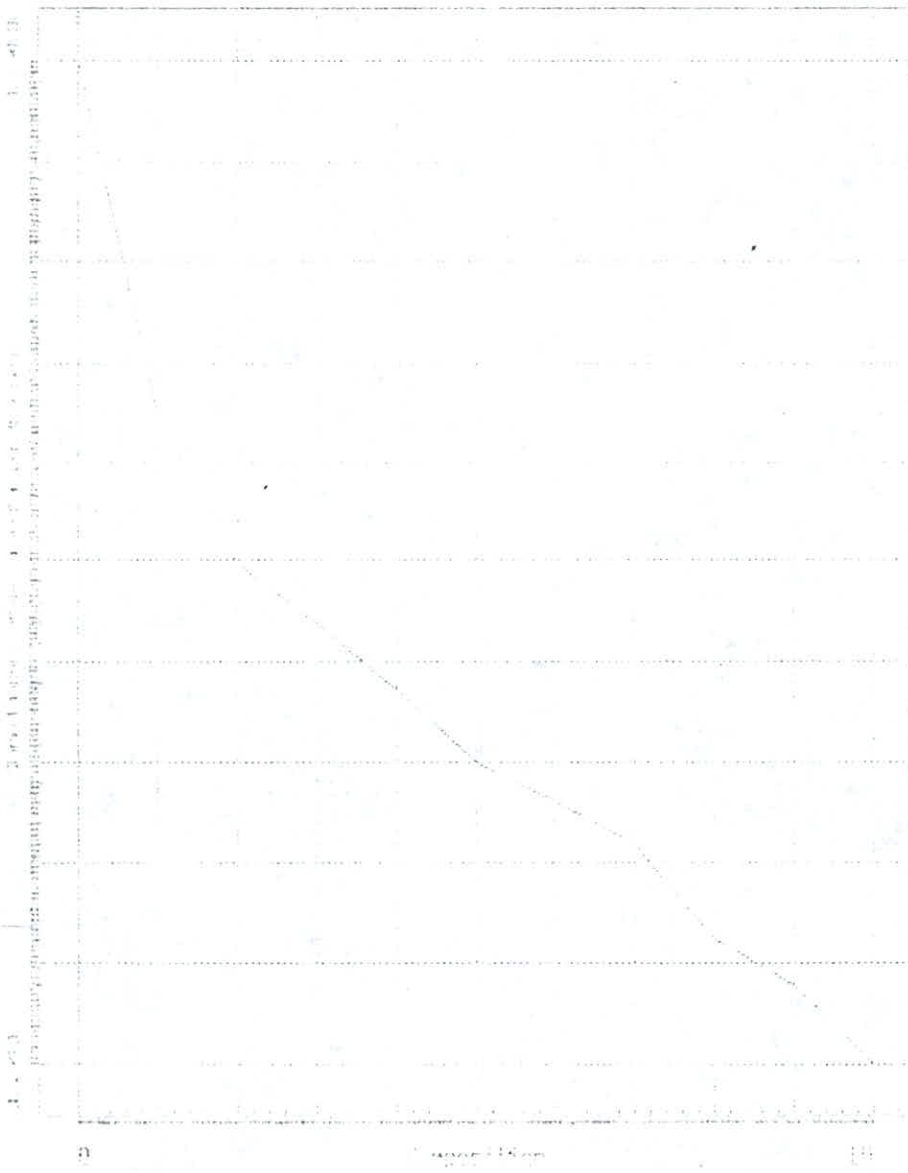


Figure N° 20

Source d'étalonnage du système (pyridoxane-pyridoxanone)

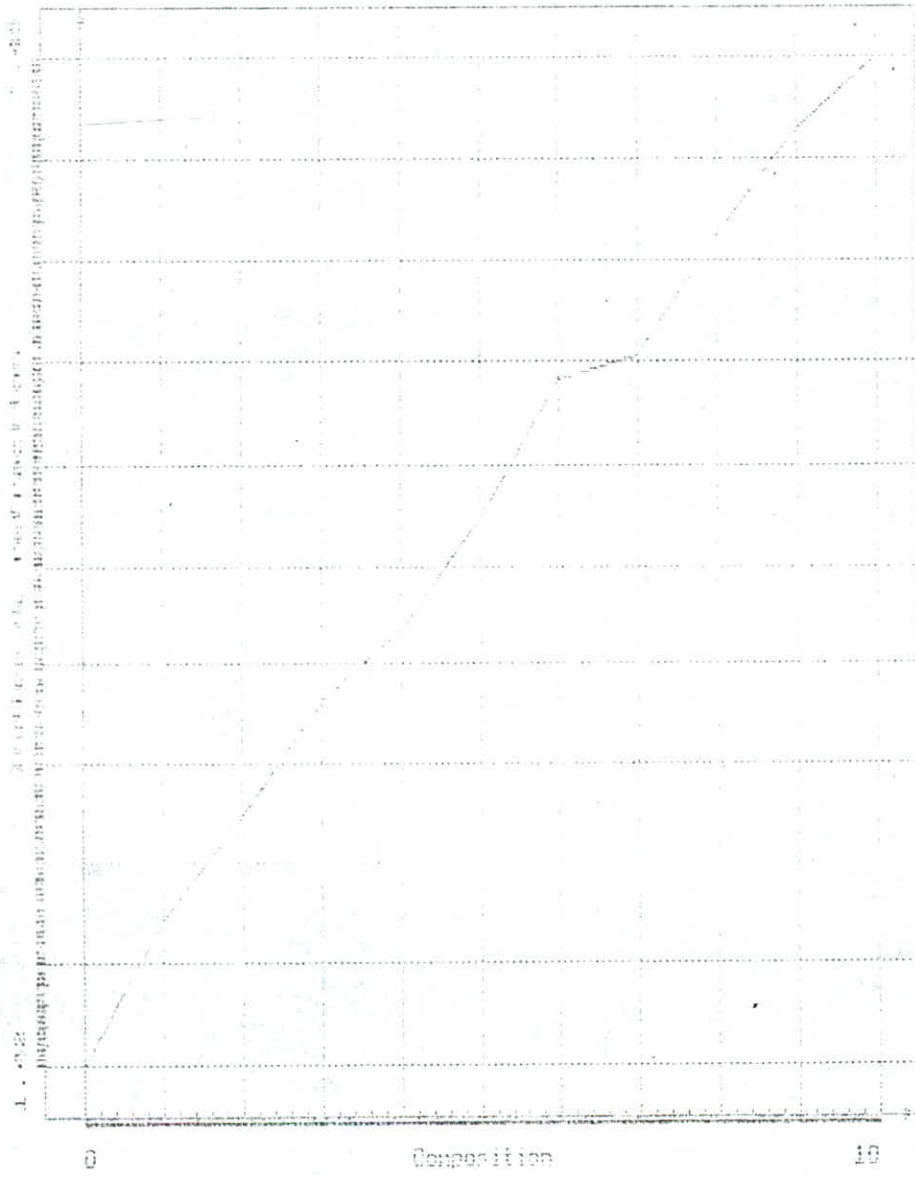


Figure N° 21

#### 4 Système Benzène - heptane

benzène	00	01	02	03	04	05
heptane	10	09	08	07	06	05
n	1,3748	1,4060	1,415	1,4237	1,4340	1,4360
benzène	06	07	08	09	10	
heptane	04	03	02	01	00	
n	1,4475	1,4548	1,4759	1,4850	1,4913	

Tableau N°4

Courbe expérimentale est donnée en figure 22

#### 5 Système Benzène - Cyclohexanone

benzène	00	01	02	03	04	05
cyclo he- xanone	10	09	08	07	06	05
n	1,4448	1,4542	1,4614	1,4665	1,4713	1,4745
benzène	06	07	08	09	10	
cyclo hexanone	04	03	02	01	00	
n	1,4814	1,4846	1,4900	1,4936	1,4970	

Tableau N° 5

courbe expérimentale est donnée en figure 23

Courbe d'etalonnage du système benzène-heptane

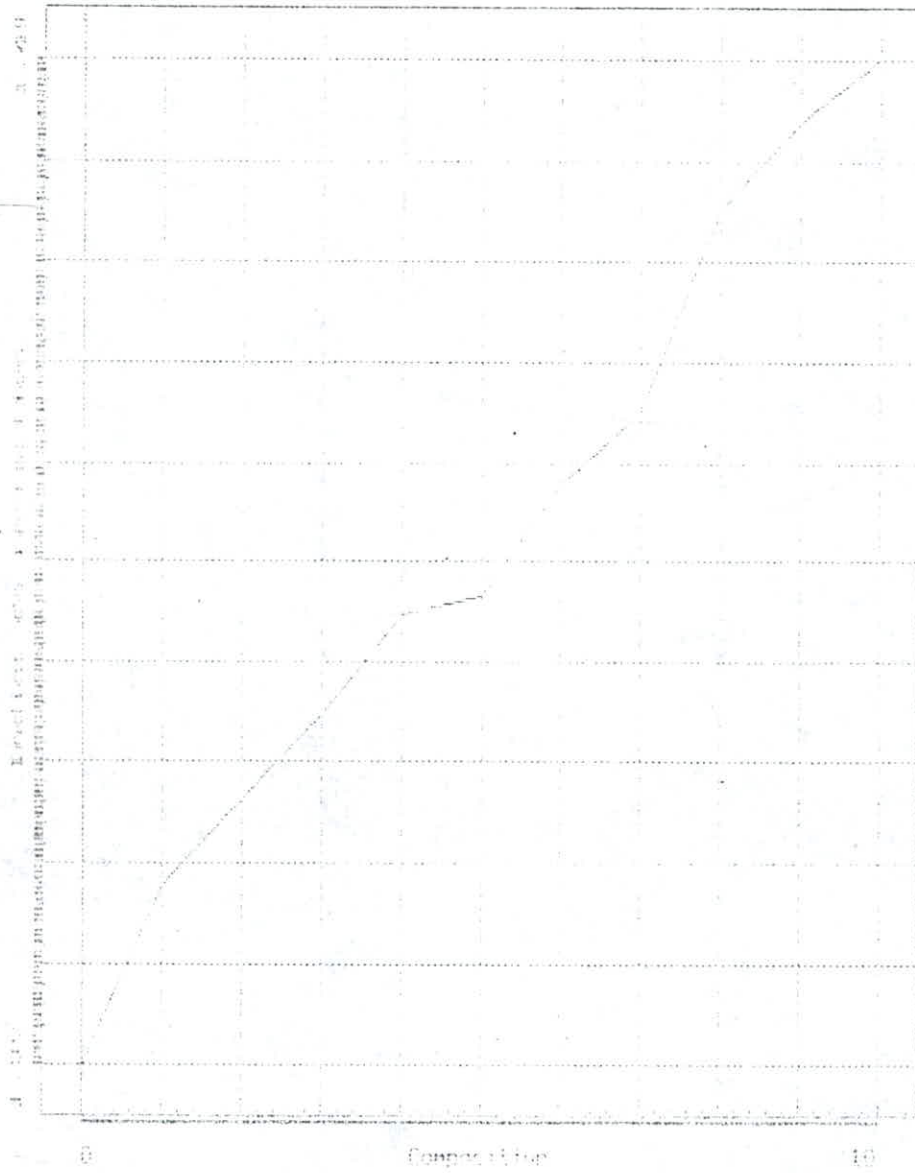


Figure 22

## 6 Système heptane - cyclohexanone

heptane	00	01	02	03	04	05
cyclo hexanone	10	09	08	07	06	05
n	1,4448	1,4443	1,4394	1,4242	1,4282	1,4203
heptane	06	07	08	09	10	
cyclo hexanone	04	03	02	01	00	
n	1,4127	1,4082	1,4053	1,4050	1,3902	

Tableau N° 6

courbe expérimentale est donnée en figure N°24

### III -4 Préparation du mélange de normales paraffines [17]

Dans cette partie du travail nous nous intéressons à récupérer les normales paraffines à partir d'une coupe pétrolière en l'occurrence le gas-oil et ce par la méthode de l'urée. Dans cette méthode nous chauffons un mélange de gas-oil et d'urée dans un système à reflux en présence d'un activant qui est l'éthanol et d'un catalyseur, le benzène. La température du mélange réactionnel est maintenue constante et égale à 80° C.

Les proportions utilisées sont les suivantes :

- 100 g d'urée
- 200 ml de Gas-oil
- 100 ml d'éthanol
- 100 ml de benzène

Le montage utilise pour cette réaction est donnée sur la figure N°25.

Après une durée de 20 mn de contact dans le système agité, on procéda à une filtration sous vide de façon à recueillir le "gâteau" solide formé après une réaction de complexation, après quoi nous introduisons ce gâteau dans de l'eau à 90° C et on procéda à une clathration, puis nous introduisons le mélange dans une ampoule à décanter, enfin nous séparons la phase organique de la phase minérale et nous recueillons le mélange de normales paraffines.

Figure 24: A line graph showing the relationship between 'competition' (x-axis) and 'J. J. J.' (y-axis). The graph features a grid and a single data series that starts at a high value for low competition and decreases as competition increases, leveling off near the end of the x-axis.

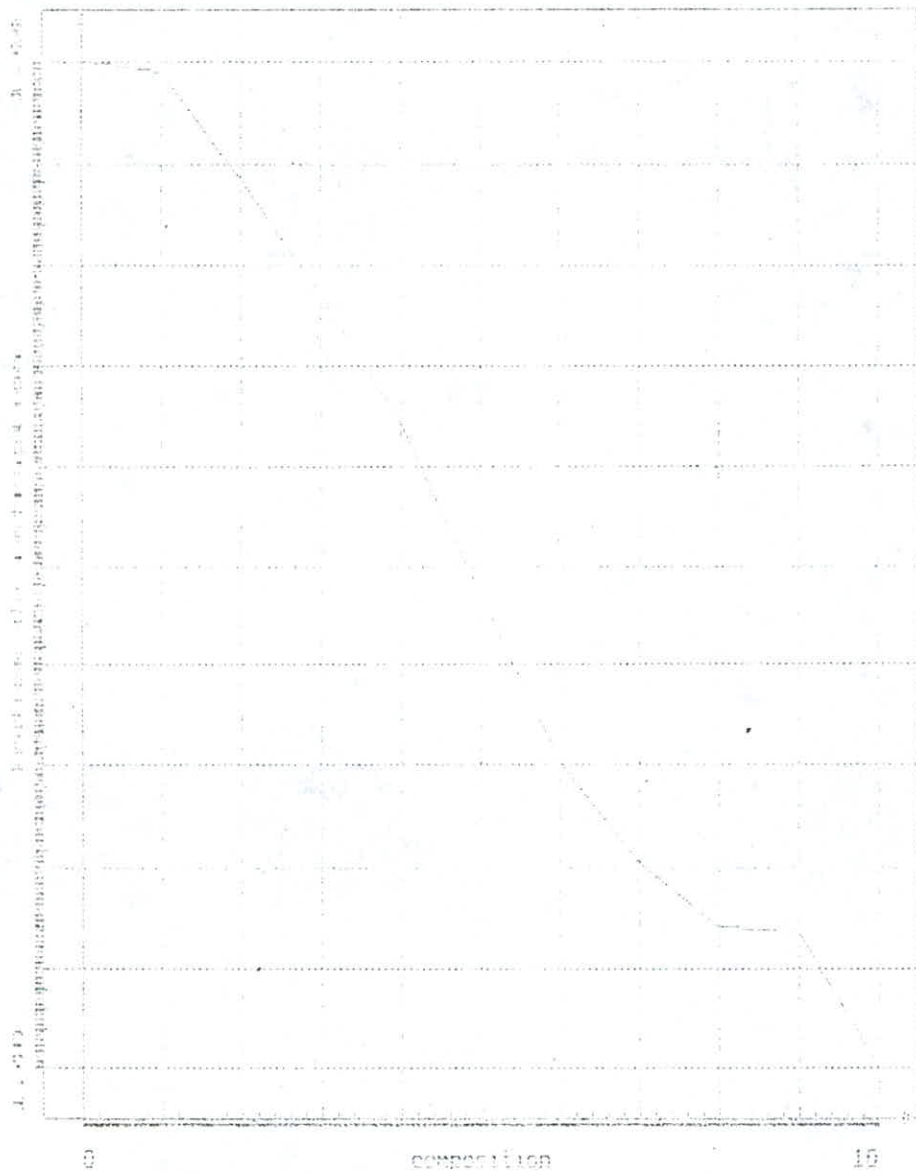


Figure 24

### LEGENDE

- 1, Plaque chauffante munie d'une agitation magnétique.
- 2, Ballon contenant, le mélange de solvants, la charge et le barreau aimanté
- 3, Thermomètre
- 4, Réfrigérant
- 5, Support avec noix et statifs
- 6, Cristallisateur contenant de l'eau

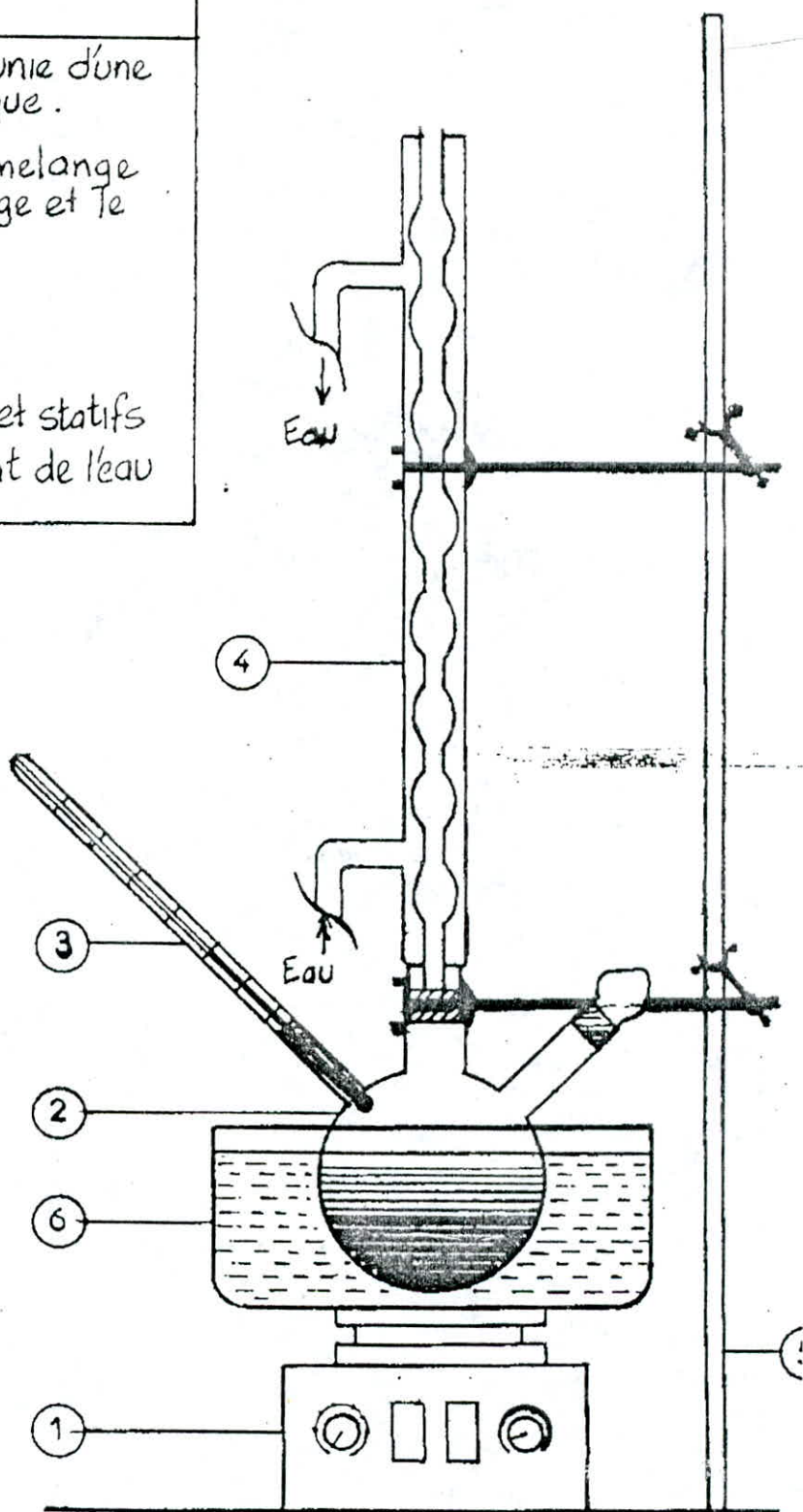


Fig N°25 : Montage de l'extraction des normales paraffines

### Caractéristique du gas-oil utilisé

Indice de réfraction	$n_{20} = 1,4669$
	d
densité	$d_{20} = 0,8380$
	4
point d'aniline	PA = 84° C
point de congélation	Pc = -18° C
viscosité unglers	U = 4,2 m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
distillation ASTM	
	Pi = 174° C
	Pf = 370° C

V ml	05	10	15	20	25	30
T° C	194	204	222	232	240	248
V ml	40	50	60	65	70	75
T° C	262	278	295	302	312	320
V ml	80	85	90	93		
T° C	332	340	362	368		

La composition de ce gas-oil est : (méthode NDPA)

% CA = 9,74

% CN = 19,57

% CP = 70,69

Nous concluons que notre gas-oil est à tendance paraffinique

#### -Caractéristique des normales paraffines

Indice de réfraction	$n_{20} = 1,4644$
	d
densité	$d_{20} = 0,8318$
	4
point d'aniline	PA = 96° C
point de congélation	PC = -4° C
viscosité unglers	U = 4,47 m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>

Nous avons procédé à une analyse par chromatographie en phase gazeuse et GC/MS les résultats sont donnés dans la partie annexe.

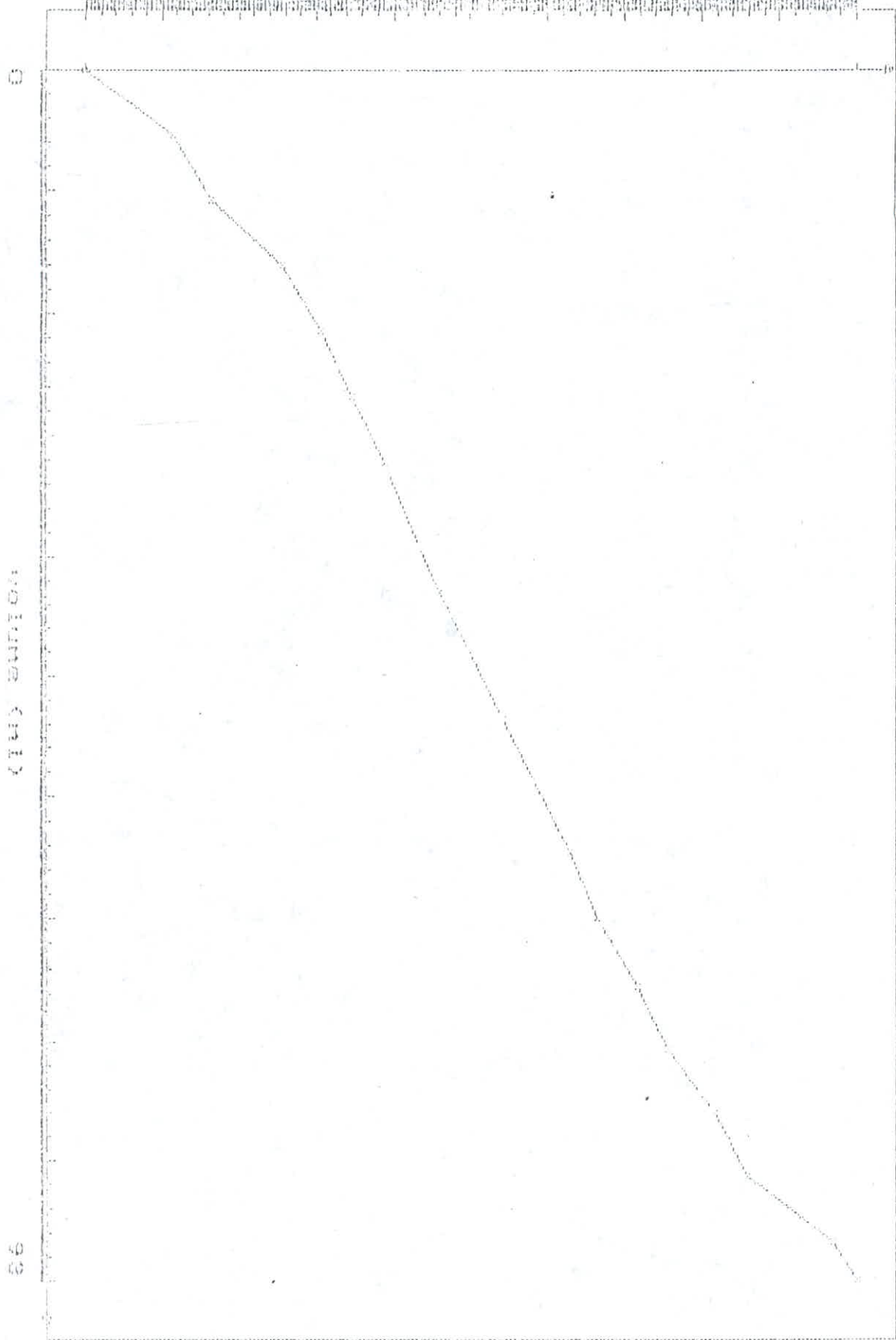
### III-5 séparation des binaires par cristallisation.

#### III-5-1 séparation du mélange benzène-heptane

-Mode opératoire.

Nous avons introduit dans la colonne de séparation un mélange benzène-heptane dont la composition est de 60 % en heptane ; dans le vase Dewar nous avons mis un mélange glace-Nail les conditions de l'expérience sont :





DISTILLATION CURVE (172-368)

- Température du réfrigérant :  $-10^{\circ}\text{C}$
- Temps de séjour : 30 mn
- Composition initiale : 60 % heptane 40 % Bb en volume ?
- Quantité introduite : 30 ml

### Résultats

Après séparation nous avons obtenu les cristaux de benzène sur les plateaux et nous avons évacuer.

Le liquide restant (heptane) par le robinet inférieure.

Nous avons procédé à l'analyse des produits obtenu et nous avons trouvé les résultats suivants :

Indice de réfraction des cristaux

$$n_{20} = 1,4848 : \\ d$$

Indice de réfraction du résidu :

$$n_{20} = 1,4042 \\ d$$

Nous referons au courbe d'étalonnage pour déterminer les composition relatives aux deux constituants et on trouve.

Pour les cristaux on trouve 90 % benzène

Pour le résidu on trouve 89 % heptane.

Pour une meilleure précision des résultats nous avons procédé à une analyse par chromatographie en phase gazeuse. (voir chr :1° les condition d'analyse sont les suivantes

- Chromatographe type UNICAM série 304
- Détecteur à ionisation de flamme FID
- Injecteur sans diviseur type pge UNICAM
- colonne OV 101 en silice fondu gainée d'aluminium
- Longueur 25 m -Øoint 0,22mm -Ext 0,33 mm
- Phase stationnaire 100 % silicone méthylé
- épaisseur du film 0,25  $\mu\text{m}$
- gaz vecteur hélium 4,6
- Débit du gaz vecteur 1 ml/mn
- Pression d'entrée 8 psi
- Sensibilité 10
- Température injecteur  $200^{\circ}\text{C}$
- Température colonne  $50^{\circ}\text{C}$
- Température détecteur  $300^{\circ}\text{C}$

L'analyse à donné les pourcentages de séparation suivants (voir chr :2 : chr : 3)

93 % heptane  
68 % benzène

Nous pouvons dire que les pourcentages confirment une assez bonne séparation, par contre l'écart des pourcentages peut être attribué aux volatilités des produits qui sont relativement élevés.

### III-5-2 séparation du mélange cyclohexane cyclohexanone

les conditions de l'expérience sont

température	-10°C
temps de l'expérience	25 mn
composition initiale	60 %

les résultats sont :

nous procédons à l'analyse par indice de réfraction et par C.P.G (voir chr 4.5.6)

indice de réfraction des cristaux

$n_{20} = 1,4464$

D

indice de réfraction du résidu

$n_{20} = 1,4246$

4

les pourcentages donnés par les courbes d'étalonnage sont

90 % en cyclohexanone

92 % en cyclohexane

ceux donnés par la C.P.G sont

93 % en cyclohexane

96 % en cyclohexanone

#### Interprétation

la séparation du mélange cyclohexane cyclohexanone a donné des résultats satisfaisants ceci est bien confirmé par les analyses dans ces conditions nous pouvons dire que les conditions de l'expérience à savoir la température et le temps de séjour sont proches des conditions optimales ce qui donne une bonne orientation pour la séparation d'un mélange de même famille.

### III-5-3 séparation du mélange heptane cyclohexanone

les conditions de l'expérience sont:

température	-12° C
temps de séjour	20 mn
composition initiale	50 %

les résultats:

nous avons obtenus deux phases ,une solide l'autre liquide que nous avons séparé et analysé

indice de réfraction des cristaux

$n_{20} = 1,4462$

d

le pourcentage donné par les courbes d'étalonnage fournit une pureté de 91 % en cyclohexanone

indice de réfraction du résidu

$n_{20} = 1,4049$

d

de la même manière on trouve un pourcentage de 85 % en heptane

pour des analyses plus précise nous avons procédé à une analyse par C.P.G et les résultats ont donné:

96 % de cristaux

68,8 % de résidu

( voir chr 7 8 9 )

## Interprétation

Sur le plan de séparation nous pouvons dire que nous avons obtenus une bonne séparation du mélange et ceci sans tenir compte des conditions optimales qui restent encore à déterminer, notamment le temps de manipulation et la composition initiale du mélange. Quand à l'écart des pourcentages obtenus nous pouvons donner l'explication suivante:

l'analyse chromatographique n'a pas eu lieu le même jour de l'expérience ce qui a pu entraîner une évaporation possible de l'heptane vue sa volatilité relativement élevée, par contre l'indice de réfraction a été mesuré juste après l'opération. Ceci d'une part, d'autre part on peut dire que le liquide évacué a pu entraîner avec lui une quantité de substance qui n'a pas cristallisé par contre les cristaux récupérés sont d'une pureté appréciable.

### III-5-4 séparation des normales paraffines

les conditions de l'expérience sont:

température                    0° C  
temps de contact            15 mn

résultats:

nous procédons à l'analyse des produits obtenus par l'indice de réfraction et par C.P.G

indice de réfraction des cristaux

n<sub>20</sub> = 1,4620

D

indice de réfraction du résidu

n<sub>20</sub> = 1,4612

D

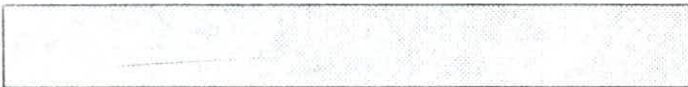
l'analyse par C.P.G est par les chromatogrammes 10 11 (voir annexe)

Interprétation des résultats

tout d'abord on doit signaler que la température de cristallisation du mélange de normales paraffines est assez élevée (-4 °C), par conséquent la séparation est très difficile, toutefois nous pouvons remarquer dans le tableau qui suit une diminution du pourcentage des produits légers (C9 C10 C11 C12 C13) et une augmentation est observée à partir du C14 ceci est toute à fait prévisible compte tenu des températures de congélation de ces hydrocarbures, nous signalons par contre l'existence d'un point erratique au niveau du C15 ceci est dû à la redistribution des produits dans les deux phases.

constituants	% dans la F M	% dans la F R
C9	0,561	0,460
C10	1,846	0,547
C11	5,054	4,241
C12	4,890	4,810
C13	9,160	5,582
C14	5,179	5,878
C15	5,500	4,910
C16	2,810	3,037
C17	0,04	1,608
C18	1,200	1,448
C19	0,049	0,268

FR : Fraction recuperée ; FM : Fraction mère



**CONCLUSION**

## CONCLUSION

Lors de ce travail , nous avons d'abord utilisé un appareil élaboré par une équipe précédente et nous avons conçu et réalisé un nouvel appareil de cristallisation fractionnée en cascade ,susceptible de séparer un mélange complexe de corps organiques en des fractions plus ou moins purs en leurs constituants,et réaliser une séparation poussée des mélanges simples de corps purs, notamment ceux pour lesquels il n'est pas possible de mettre en oeuvre la distillation à cause du faible écart de température d'ébullition entre ces corps purs.

les premières expériences ne sont pas complètes pour ce faire une idée exacte des performances de cet appareil ,toutefois il est possible à notre sens de réaliser de meilleures expériences si on maîtrise le gradient de température par étage, en essayant d'avoir des températures fixes suffisamment longtemps pour permettre la séparation des produits désirés.

les utilisations de cet appareil sont multiples et variées et les performances peuvent être accrues par la maîtrise de ce gradient et par un nombre d'étages plus élevé.



***BIBLIOGRAPHIE***

# BIBLIOGRAPHIE

- 1 WHUITIER P. - NORMAND X. - TREIL J.  
" Le pétrole, raffinage et génie chimique"
- 2 PERRY H. - CHILTON H.  
"Chemical engineers handbook"  
Mc GRAW HILL, 5<sup>ème</sup> Edition 1973
- 3 Mc CABE, SMITH C., HARRIOTT P.  
"Unit operation chemical engineering"  
Mc GRAW HILL 1985
- 4 BARNFORTH A.W.  
Cristallisation étude pratique  
Techniques de l'ingénieur J2680 (1-14)
- 5 ETIENNE A.  
Cristallisation étude théorique  
Technique de l'ingénieur J2870 (1-8)
- 6 DOUCET Y.  
Cristallisation  
Techniques de l'ingénieur K632
- 7 DJABALI D. et ATBA BENATBA D.  
"Contribution à l'analyse des fractions pétrolières issues de la distillation du brut algérien par différentes méthodes" Juin 87, *Projet de fin d'Etudes E.N.P.*
- 8 LALEM et LALOUÍ  
"Conception et réalisation d'un appareil de cristallisation fractionnée" Janvier 1988  
*Projet de fin d'Etudes E.N.P.*
- 9 CHITOUR S.E.  
"Raffinage du pétrole" tome 1 Edition 1983
- 10 BOURON L.A.  
"Calcul et disposition des appareils de cristallisation"  
Edition 1962
- 11 Mc KAY ETAL  
(Chem. Eng. Prog. Sump. ser n°25, 55, 163 ) 1969



12 BRODIE

(Aust. Mech. Chem. Eng. Trans., 37) May 1979

13 SCHILDKNECHT

(Angew. Chem, 73, 612) 1961

14 NA POGODINE, IOA AVDOMINE, VM OLEFSKY

(Him, Prom, Sun - Pascal Folio) ref 141314

1988 N°10 p240

15 Design of crytasllizers ref 132969

Chem. Eng. Process Février 1988

16 GROMLICH R. - KARWORTH R.

Modelling of crystallizer cascades 1988

17 M.K. BOUAMOUD

Contribution à la récupération des normales paraffines à partir du gas-oil 1986

Thèse de Magister · E.N.P.

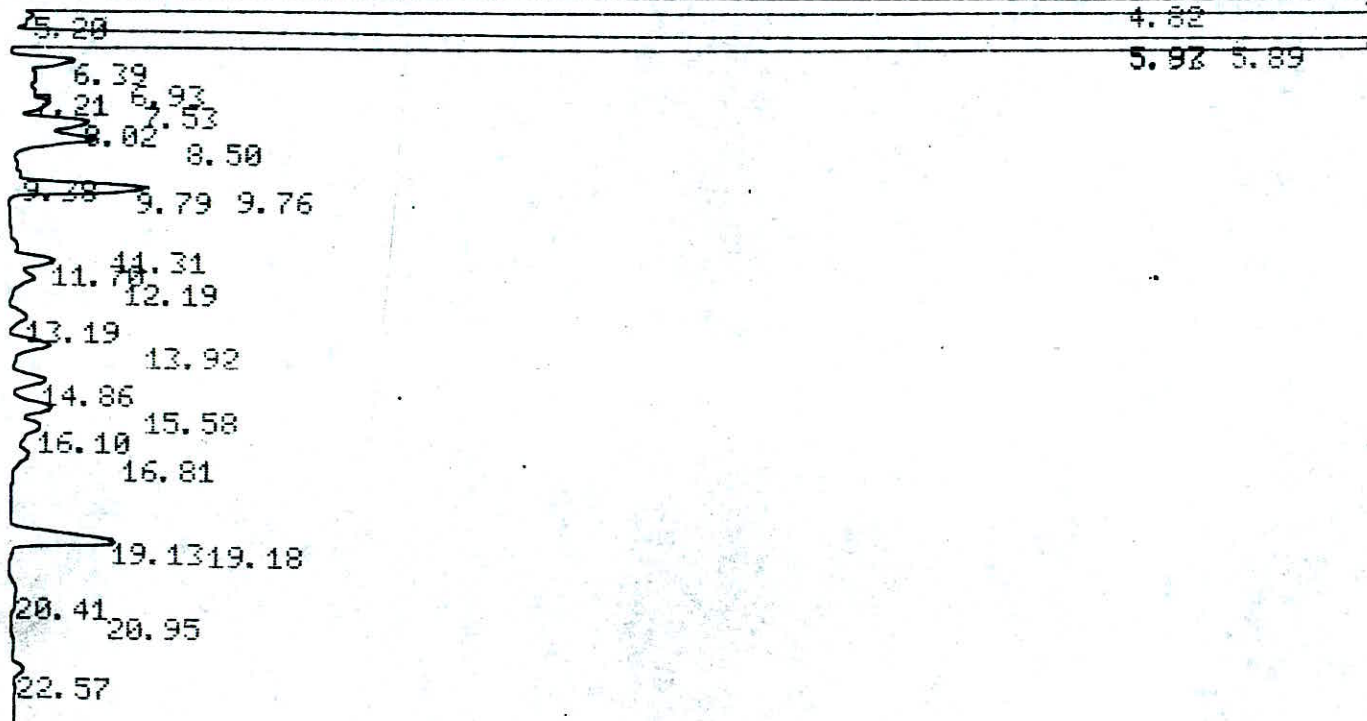
ANNEXES

RT= 64

CHANNEL A

INJECT 09/06/90 16:02:15

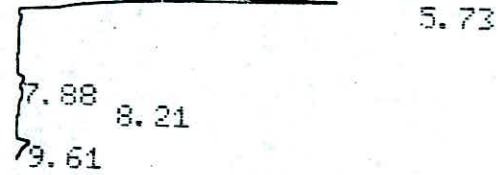
Chr:1 Melange Benzene-Heptane



Chr: 2 Heptane

CHANNEL A

INJECT 09/06/90 18:14:34



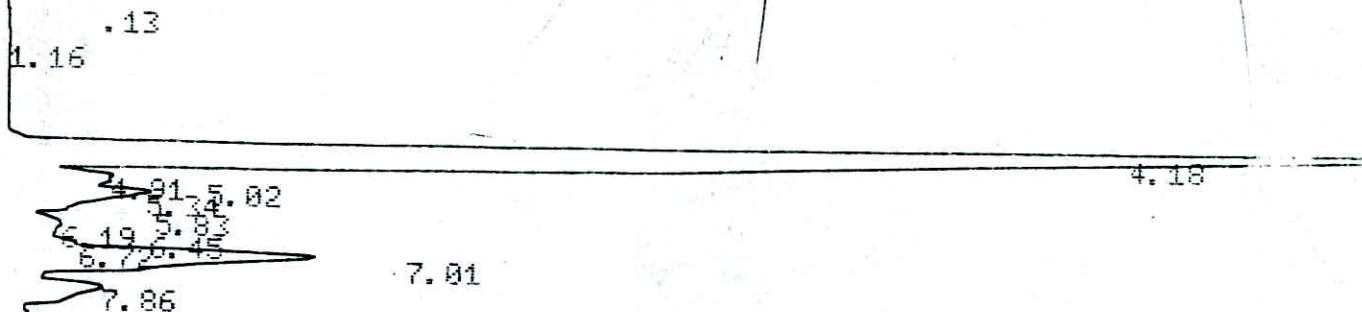
09/06/90 18:14:34

CH= "A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 17	INDEX 17
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	93.27	5.73	2391750 01
2	1.522	7.88	39033 01
3	1.793	8.21	45984 01
4	3.414	9.61	87558 01
TOTAL	100.		2564325

Chr:3 Benzene

CHANNEL A INJECT 12.06.90 11:49:28



12.06.90 11:49:28 CH= "A" PS= 1.

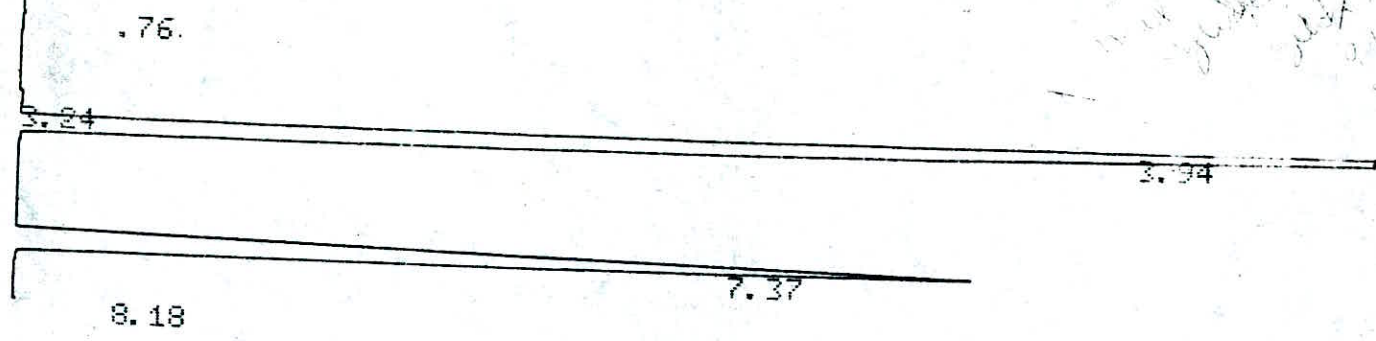
FILE 1. METHOD 0. RUN 5 INDEX 5

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.05	0.13	5510	01
2	0.077	1.16	8519	01
3	68.798	4.18	7644169	02
4	2.098	4.91	233056	02
5	1.905	5.02	211642	02
6	5.762	5.34	640178	02
7	0.482	5.83	53583	02
8	1.913	6.19	212516	02
9	0.223	6.45	24821	02
10	1.157	6.72	128600	02
11	13.777	7.01	1530722	02
12	3.759	7.86	417681	03

TOTAL 100. 11110997

Chr: 4 Melange Cyclohexane-Cyclohexanone

CHANNEL A INJECT 12.06.90 12:11:42



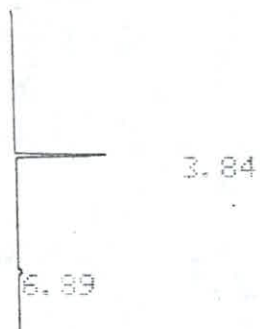
*Handwritten notes:*  
12.06.90  
12:11:42  
12:11:42

12.06.90 12:11:42 CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	RUN	INDEX
1.	0.	7	7
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.25	0.76	22308 01
2	0.139	3.24	12345 02
3	62.882	3.94	5601271 03
4	36.698	7.37	3268955 01
5	0.031	8.18	2744 01
TOTAL	100.		8907623

Chn: 5 Cyclohexanone

CHANNEL A INJECT 12.06.90 12:32:52

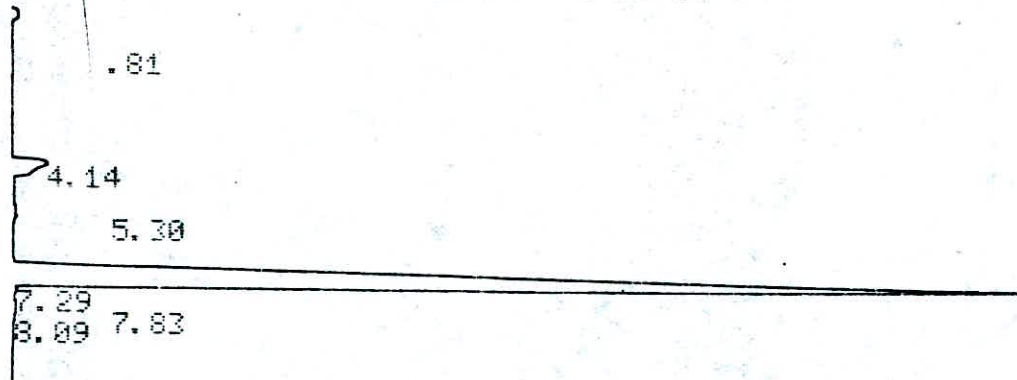


12.06.90 12:32:52 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	9	INDEX	9
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC
	1	93.937		3.84		24540	01
	2	6.063		6.89		1584	01
TOTAL		100.				26124	

Chr: 6 Cyclohexane

CHANNEL A INJECT 12.06.90 11:37:51



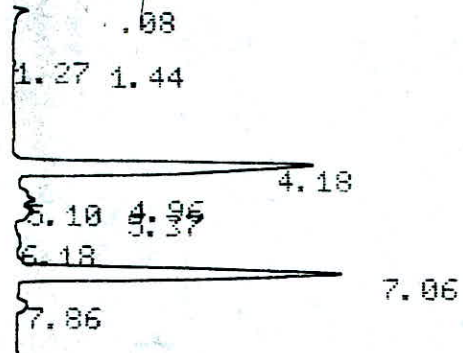
12.06.90 11:37:51 CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	RT	AREA	BC
1.	0.	4	4	
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.121	0.81	4488	01
2	3.156	4.14	116868	01
3	0.232	5.3	8574	01
4	96.149	7.29	3559979	02
5	0.241	7.83	8935	02
6	0.1	8.09	3719	03
TOTAL	100.		3702563	



Chr: 7 Melange Heptane-CyC]ohexanone

CHANNEL A INJECT 12.06.90 11:25:11

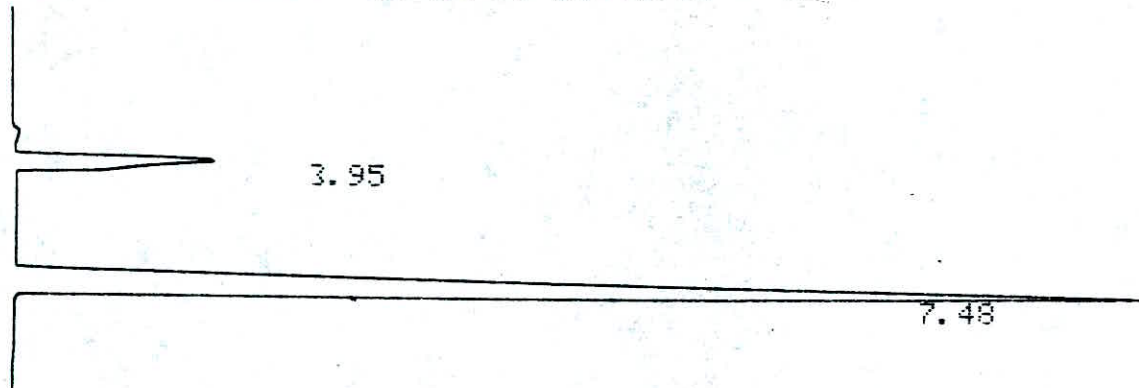


12.06.90 11:25:11 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	3	INDEX	3
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC			
1	0.524	0.98	11593	01			
2	0.073	1.27	1620	02			
3	0.107	1.44	2368	03			
4	44.495	4.18	985121	02			
5	1.459	4.96	32293	02			
6	1.731	5.1	38320	02			
7	2.623	5.37	58067	02			
8	0.932	6.18	20633	02			
9	46.653	7.06	1032893	03			
10	1.405	7.86	31096	01			
TOTAL	100.		2214004				

Chr: 8 Cyclohexanone

CHANNEL A INJECT 12.06.90 12:43:10



12.06.90 12:43:10 CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	RUN	INDEX
1.	0.	10	10
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	12.177	3.95	630342 01
2	87.823	7.48	4545980 01
TOTAL	100.		5176322

Chr:9 Heptane

RT= 128

CHANNEL A INJECT 09/06/90 16:27:32

0.37  
1.14 1.54  
2.77 3.24  
3.69

4.79

5.77  
6.34  
7.19  
8.12  
9.17

09/06/90 16:27:32 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 11 INDEX .11

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.122	0.37	13769	02
2	0.187	1.14	21194	02
3	0.139	1.54	15695	03
4	0.169	2.77	19185	02
5	0.124	3.24	14077	02
6	0.063	3.69	7166	03
7	87.752	4.79	9940446	02
8	9.868	5.77	1117781	02
9	0.289	6.34	32736	02
10	0.251	7.19	28425	02
11	1.028	8.12	116439	02
12	0.008	9.17	920	03

TOTAL 100. 11327883

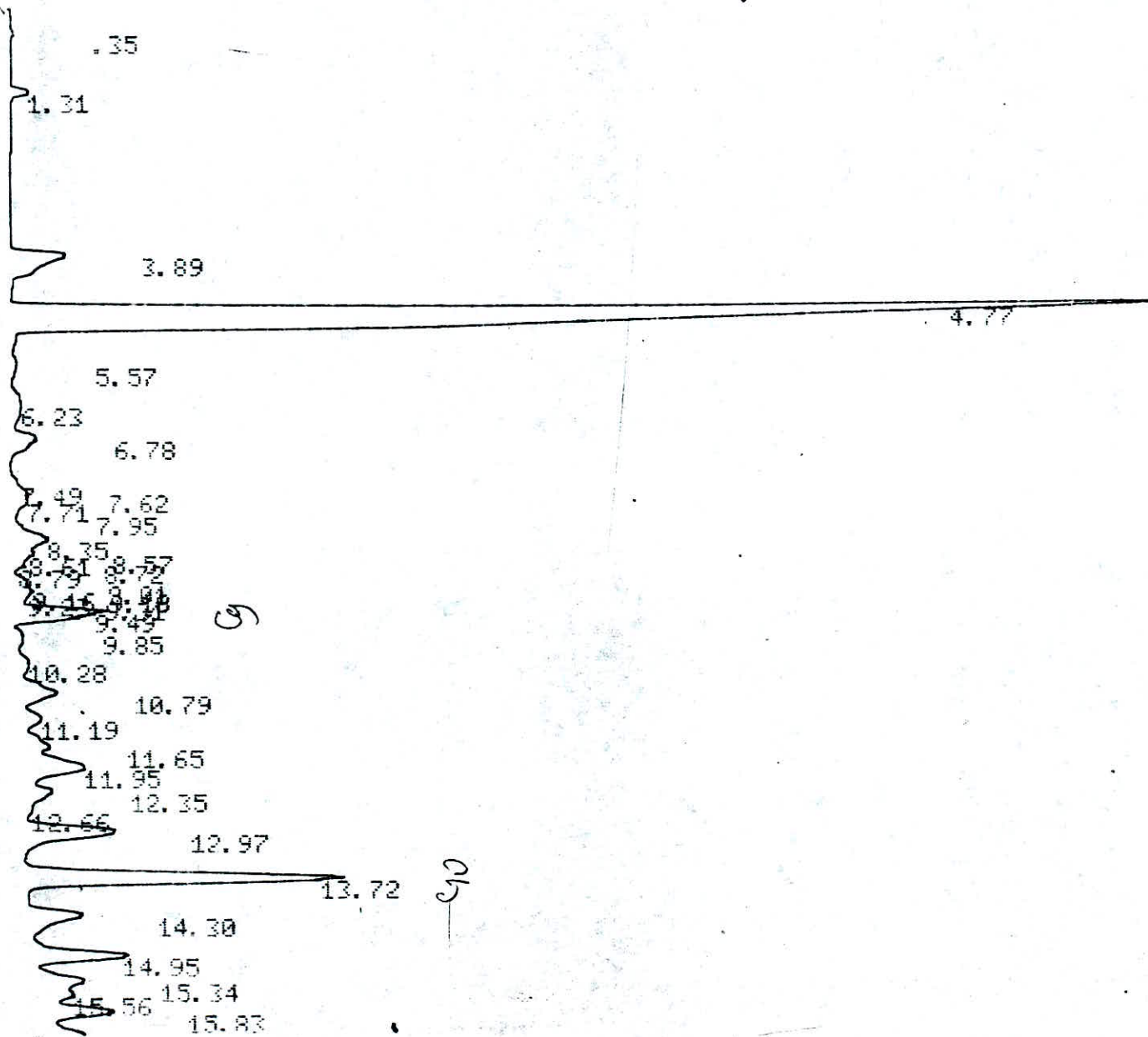
Chr:10 Melange de normales paraffines ( Fraction Mere )

CHANNEL A

INJECT

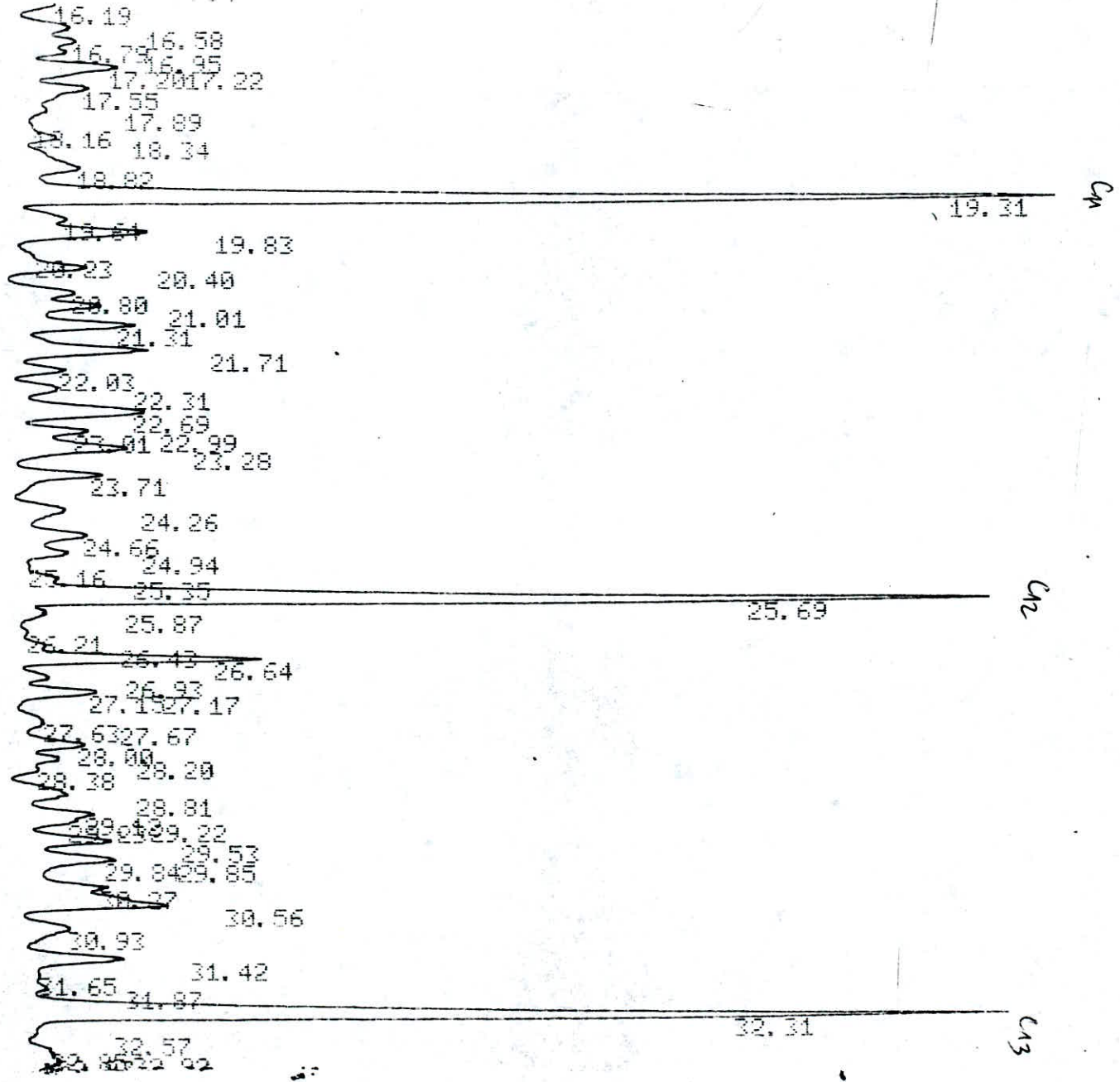
13:06:90 02:28:03

melange de 2 paraffines



6

13



FM

33.47  
33.97  
34.02  
34.59  
34.84  
34.82  
35.35  
35.77  
35.78  
36.07  
36.43  
36.86  
37.38  
37.74  
38.13

38.54

38.87

CM

39.33  
39.55  
39.82  
40.34  
40.32  
40.51  
40.93  
41.49  
41.24  
41.62  
41.91  
42.13  
42.50

42.86

43.26  
43.53  
43.51  
43.70  
44.27  
44.58  
44.64

45.19

2

45.93  
45.97  
45.97  
46.15  
46.30  
46.59  
47.03  
47.11  
47.31  
47.65  
48.07  
48.30  
48.61  
48.97  
49.33  
49.42  
49.80

50.13  
50.46  
50.88

51.23 C<sub>16</sub>

51.41 51.52  
51.60  
51.91  
52.23  
52.54  
52.75 52.89  
53.18 53.27  
53.43 53.47  
53.83

54.20

54.56 54.56  
54.89

55.29

55.56 55.71  
55.99  
56.35 56.49

56.99 C<sub>17</sub>

57.23  
57.47  
57.67  
57.96 58.03  
58.27  
58.47  
58.97

59.42

60.04

60.49 60.52  
60.88

62.50 C<sub>18</sub>

62.81  
63.15

64.55

65.08

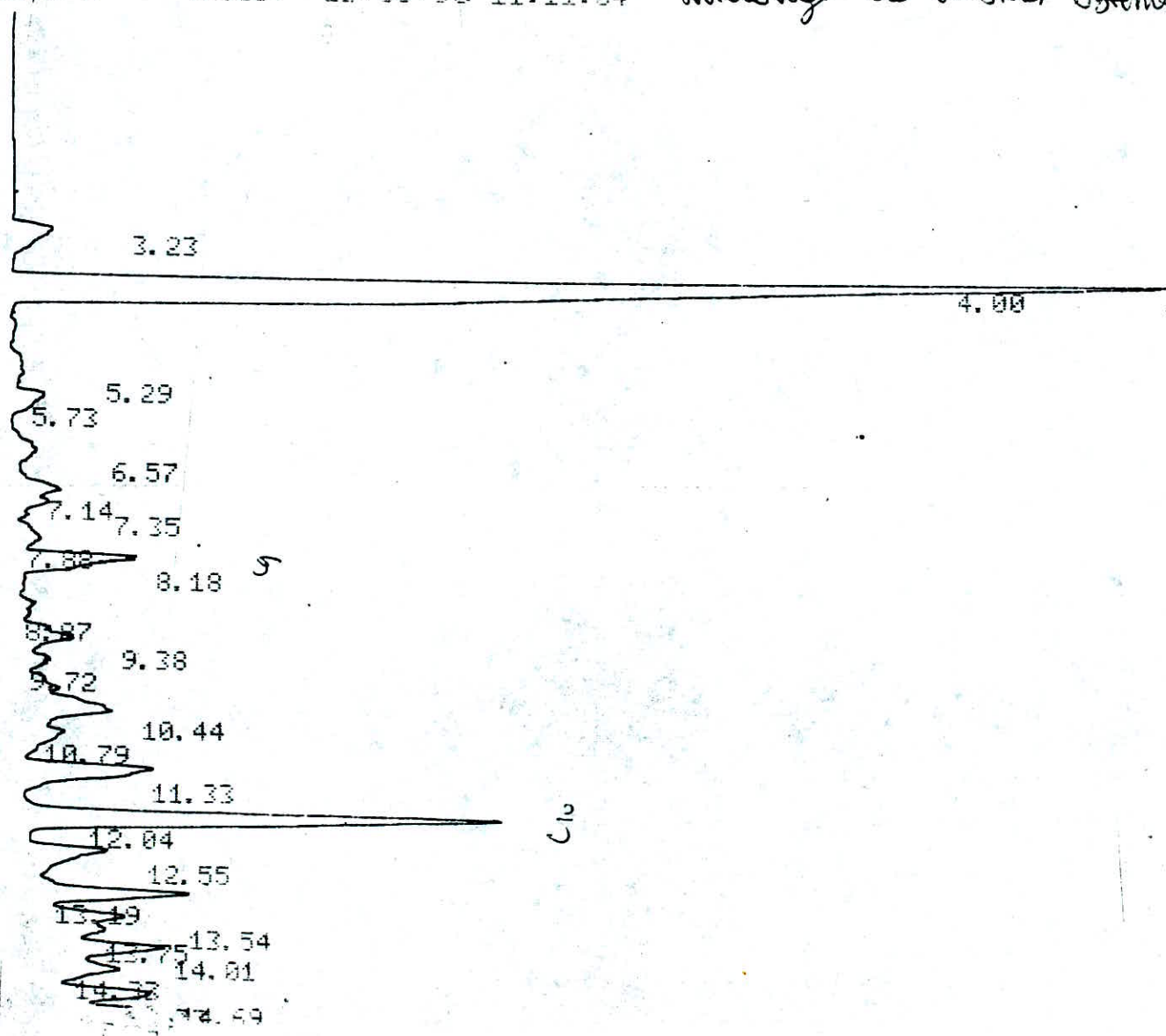
Chr:11 Mélange de normales paraffines ( Cristaux recuperés )

CHANNEL A

INJECT

13:06:90 11:11:04

mélange de cristaux obtenus





15.30  
15.67  
15.94  
16.35  
16.82

17.33  
17.80  
17.57

18.37  
18.71  
18.97  
19.23  
19.57  
19.91  
20.47

20.58  
20.92  
21.16  
21.57  
21.84  
22.45  
22.69  
22.11

23.49  
24.12  
24.17  
24.87  
24.63

25.37  
25.69  
25.91  
26.10  
26.57  
26.97  
27.57

27.99  
28.28  
28.52  
28.97  
29.37

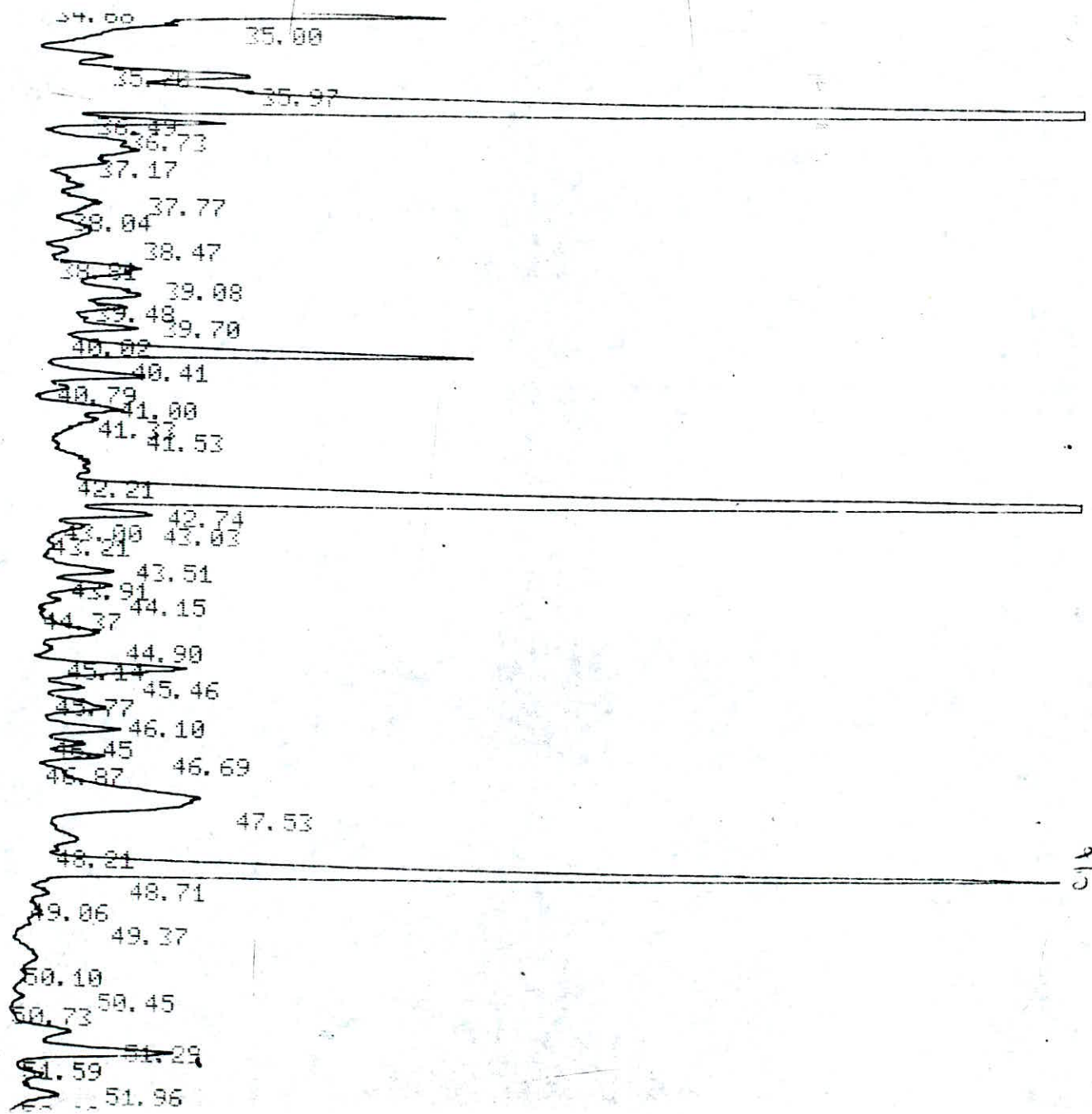
30.91  
30.55  
31.13  
31.65  
32.12  
32.41  
32.58  
33.19  
33.70

C1

FR

C2

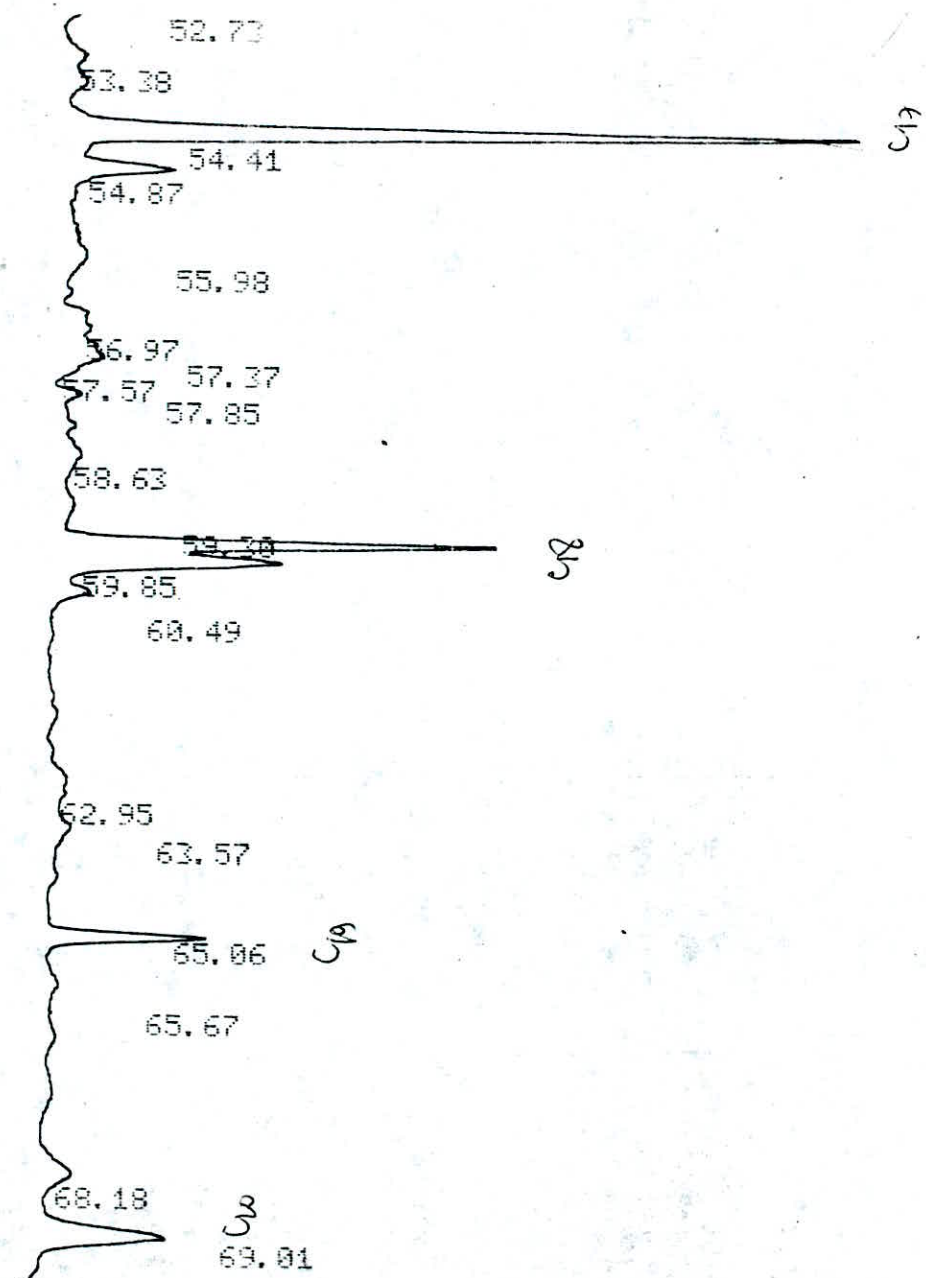
C3

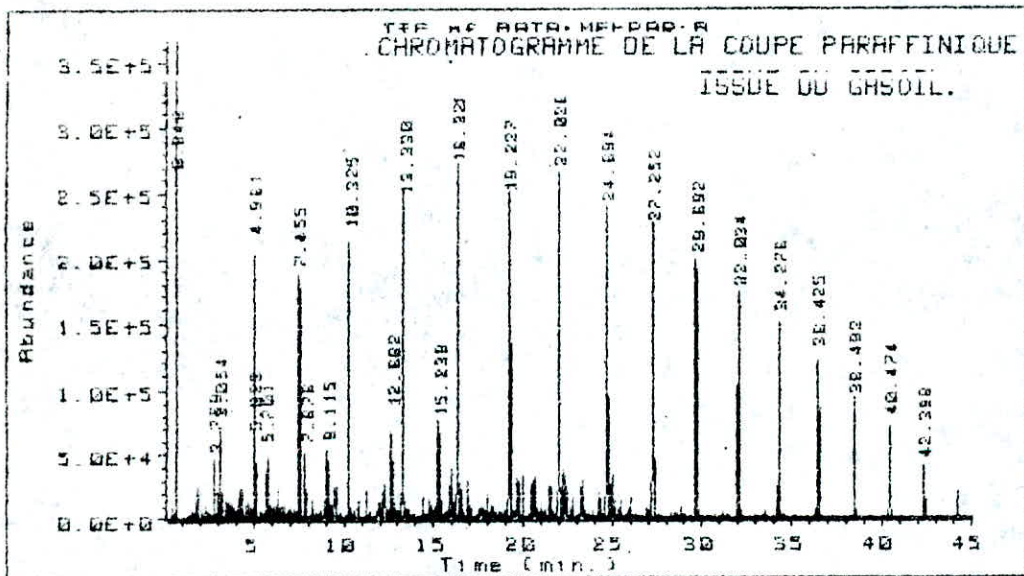


c4 156

c5

c16





TIC of DATA: MELPAR.D

ADDING NEW LABELS TO WINDOW: 3

Text: ISSUE DU GASOIL.

Font: Stick

Position: (0.0, 0.853), window units Color: 1 Size: 1.0 Rotation: 0

Enter the lower-left corner of the text box (or use 'Position Label' key)

Report by Signal

Operator: TOUDERT

5 Jun 90 2:42 pm

Sample Info: MELANGE DE N-PARAFFINES

Misc Info: P.F. E/OUZZANE/70-280/4 O/MIN.

Integration File Name: DATA:MELPAR.I

Bottle Number: 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
0.646	BH	5134549.1281	327766.40467	4.008	45.76
2.759	BH	795563.59967	44134.340205	0.621	7.09
3.054	PH	1318716.8008	71932.762481	1.029	11.75
4.961	BH	5124919.9353	198484.85571	4.001	45.67
5.022	BH	1144899.6279	48178.642099	0.894	10.20
5.701	BH	1134916.9872	46265.062388	0.886	10.11
7.455	PH	5552706.9442	187846.93795	4.334	49.48
7.876	PH	1383694.1309	51514.655058	1.080	12.33
9.115	BH	1984707.5204	51368.571207	1.549	17.69
10.325	BH	6958646.5324	210128.20676	5.432	62.01
12.682	BH	3167374.5266	67204.623392	2.472	28.23
13.330	BH	9190764.5010	238795.57701	7.174	81.90
15.239	BH	2530250.6257	72055.607673	1.975	22.55
16.321	BH	11221539.254	261987.83460	8.760	100.00
19.227	BH	10271618.468	243490.55833	8.018	91.53
22.026	BH	10146446.636	263897.35760	7.920	90.42
24.694	BH	9566499.8400	236112.88419	7.458	85.25
27.252	BH	9047694.7034	221354.07024	7.063	80.63
29.692	BH	8205285.2055	197062.42192	6.405	73.12
32.034	BH	6979541.8330	170395.90028	5.448	62.20
34.276	BH	5707528.9738	150301.56908	4.455	50.86
36.425	BH	4534360.1061	123345.07143	3.540	40.41
38.492	BH	3255579.5516	89198.300817	2.541	29.01
40.474	BH	2406483.1736	71323.813942	1.879	21.45
42.398	BH	1342182.0782	37942.341363	1.048	11.96

END OF REPORT for file: DATA:MELPAR.I 4:49 pm 10 Jun 90

## RESULTATS DE L'IDENTIFICATION DES N PARAFFINES

PIC	CONSTITUANTS
1	Benzene
2	Non identifié
3	Décane
4	Undécane
5	1,2,3,5 tetraméthyl-benzène
6	1-méthyl-3-(1-méthyl éthyl)
7	Dodécane
8	Triméthyl-décane
9	1 méthyl-phthalène
10	Tridécane
11	1,3 triméthyl-naphtalène
12	Tétradécane

PIC	CONSTITUANTS
13	4,8 dimethyl-naphtalene
14	Pentadecane
15	Hexadecane
16	Heptadecane
17	Octadecane
18	Nonadecane
19	Eicosane
20	Unecicosane
21	Docosane
22	Tricosane
23	Tetracosane
24	Pentacosane
25	Hexacosane

## Introduction à la modélisation des cristalliseurs en cascade

le design des cristalliseurs dépend des questions fondamentales à la manière de laquelle le processus de cristallisation se déroule, soit en continu ou en discontinu et si la sursaturation se produit par refroidissement de la solution ou par évaporation du solvant par absorption ou par une réaction de cristallisation.

L'intérêt de l'article se limite sur le design d'une opération de cristallisation en continu. Premièrement, les bilans de matière d'énergie et la densité (répartition) de la population doivent être formulés. Cette dernière caractéristique suppose l'étude de l'agitation des mécaniques des fluides et de cristallisation ainsi que la cinétique.

En cinétique, l'étude porte essentiellement sur la germination et la nucléation en tenant compte des effets de friction causés par le stress mécanique appliqué sur les cristaux.

La combinaison de tout ces aspects influençant sur la méthode de design des cristalliseurs d'une manière efficace.

Malheureusement, jusqu'à maintenant les paramètres cinétiques recherchés ne sont pas utilisés.

D'après la figure 1, la modélisation des cristalliseurs est basée sur des spécifications d'équilibre du système, des données physiques et de la capacité productive.

L'échange de masse et d'énergie sont calculés à partir des bilans respectifs.

La capacité productive et le mode opératoire des réacteurs et des appareils dans le processus entier de la production sont des critères décisifs pour la détermination du processus de cristallisation (en continu ou en discontinu).

Généralement la forme de la courbe de solubilité ou d'équilibre détermine si l'un des deux processus de cristallisation, le refroidissement ou l'évaporation est le plus économique.

Le type de cristalliseurs (agité, circulation forcée, lit fluidisé) est sélectionné suivant les processus cinétiques, comme la germination et spécialement de la seconde nucléation (qui est influencée aussi par la géométrie du cristalliseur).

La distribution ou la répartition de la densité de population détermine la taille moyenne des cristaux.

L'équilibre de la densité de la population détermine la distribution de la taille, la pureté du produit cristallin est souvent dépendante de la germination.

Finalement, après une étude générale de ces différents paramètres, il est possible de calculer les dimensions du cristalliseur.



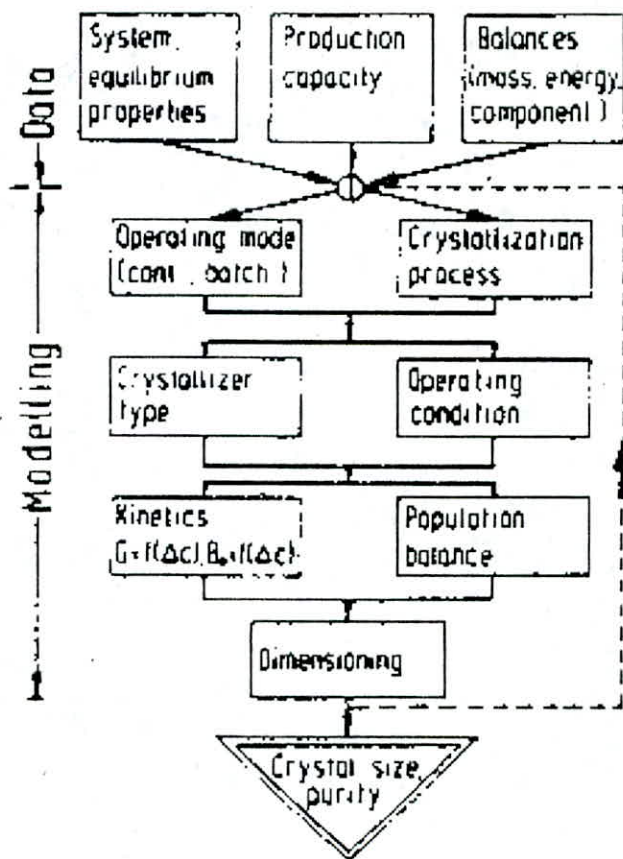
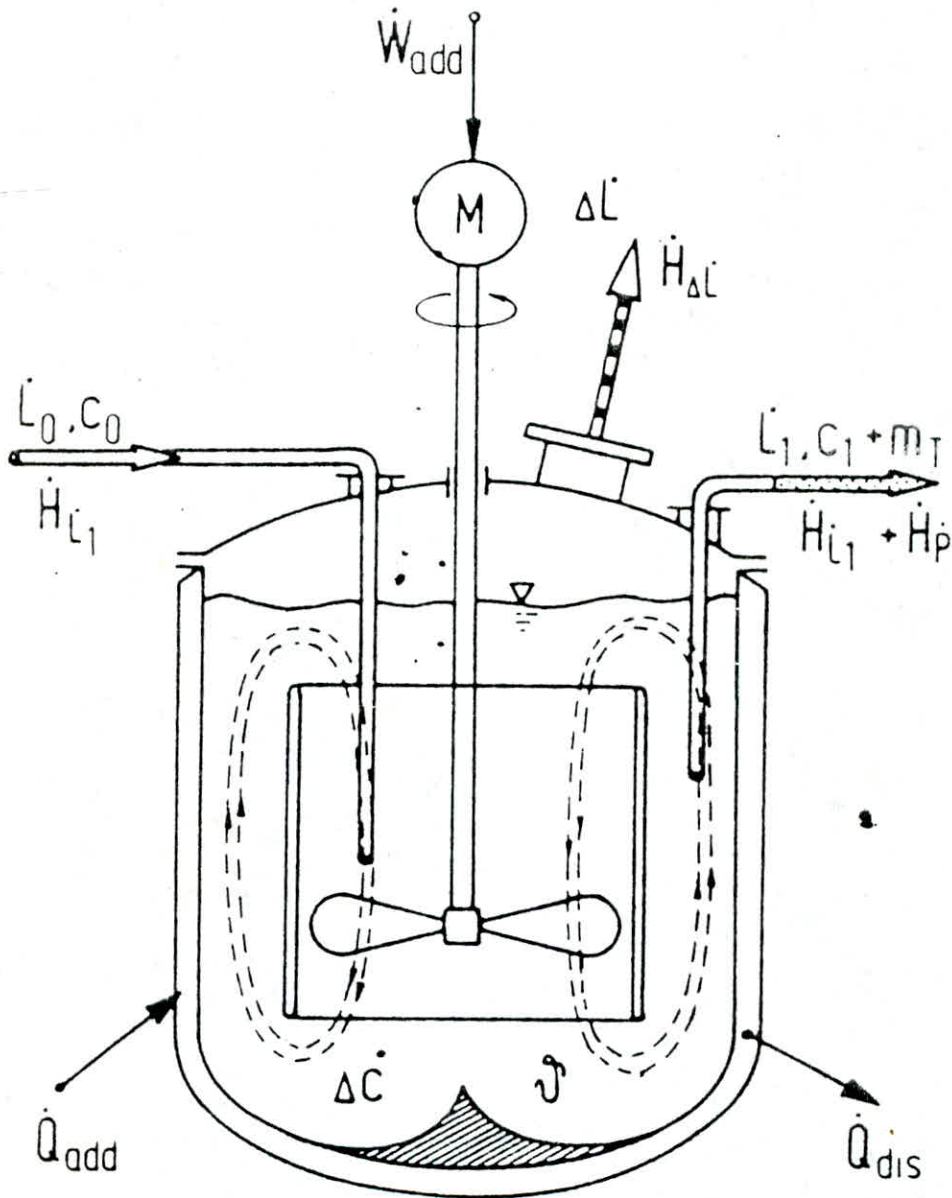


Fig. 1. Modelling of crystallizers.



Liquid      Vapour      Suspension      Energy

(add = added ; dis = discharge)

