

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

THESE

PRÉSENTÉE PAR M. MOHAMED KHALED BOUAMOU
INGÉNIEUR E.N.P.

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN GÉNIE - CHIMIQUE

SUJET

Contribution à la Récupération
des normales paraffines
ex-fractions pétrolières par la
méthode de l'urée

SOUTENUE LE 26 MAI 1986 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

- Monsieur Ramdan BELABBES : Professeur E.N.P Président
- Madame Ratiba DERRICHE chargée de cours E.N.P Examinatrice
- Monsieur Abdelaziz OUABDESSELAM chargé de cours E.N.P. Examineur
- Monsieur Saïd RAHAL Professeur U.S.T.H.B. Examineur
- Monsieur Semche-Eddine CHITOUR Professeur E.N.P. Rapporteur

وزارة التعليم العالي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

THESE

PRÉSENTÉE PAR M. MOHAMED KHALED BOUAMOUD
INGÉNIEUR E.N.P.

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN GÉNIE - CHIMIQUE

SUJET

Contribution à la Récupération
des normales paraffines
ex-fractions pétrolières par la
méthode de l'urée

SOUTENUE LE 26 MAI 1986 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Monsieur Ramdan BÉLABBES : Professeur E.N.P Président
Madame Ratiba DERRICHE chargée de cours E.N.P Examinatrice
Monsieur Abdelaziz OUABDESSELAM chargé de cours E.N.P. Examineur
Monsieur Saïd RAHAL Professeur U.S.T.H.B. Examineur
Monsieur Semche-Eddine CHITOUR Professeur E.N.P. Rapporteur

Ce travail a été effectué au Laboratoire du
Département Génie chimique de l'Ecole Nationale
Polytechnique (E N P).

Je prie Monsieur le Professeur S.E. CHITOUR
de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude
pour les conseils avisés qu'il m'a prodigués pour
l'aide constante qu'il m'a apportée pendant ces
années de recherche.

Je remercie vivement Monsieur R. BELABBES,
Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour
les conseils qu'il m'a prodigués et d'avoir bien
bien voulu accepter de présider ce Jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur
S. RAHAL, Professeur à l'Université des Sciences et
de la Technologie Houari Boumédiène, pour avoir
bien voulu juger ce travail.

Au terme de ce travail, qu'il me soit permis de
remercier très respectueusement et très chaleureusement
Monsieur A. OUABDESSELAM, Chargé de cours à l'Ecole
Nationale Polytechnique, pour l'aide et les encouragements
qu'il n'a cessé de me prodiguer et d'avoir bien voulu
accepter de faire partie du Jury.

J'adresse également mes sincères remerciements à
Madame R. DERRICHE, Chargée de cours à l'Ecole Nationale
Polytechnique, pour ses encouragements et d'avoir accepté
de juger ce travail.

Que tous mes collègues du Laboratoire du Département
Génie Chimique à Polytechnique trouvent l'expression de
mes remerciements pour leur collaboration, leur confiance
et leur amitié.

à mes parents,
à ma femme,
à ma fille Zeineb,
à mon fils Amor,
et, à celles et ceux
qui se donneront la peine de me lire.

S O M M A I R E

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| INTRODUCTION | P. 1 |
| ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | P. 3 |
| ETUDE EXPERIMENTALE | P.22 |
| A./ Partie analytique | P.23 |
| 1) Etude des normales paraffines de n-décane (n-C ₁₀) à n-eicosane (n-C ₂₀). | P.23 |
| a: Seules | P.23 |
| b: En mélange | P.44 |
| 2) Etude de la fraction pétrolière: | |
| Gas oil | P.57 |
| a: Analyse physique de la fraction pétrolière | P.57 |
| b: Analyse par chromatographie en phase gazeuse | P.57 |
| 3) Optimisation des paramètres | P.58 |
| a: Influence de la température réac- tionnelle et du temps de contact | P.61 |
| b: Influence de la quantité et de la qualité de l'activateur | P.69 |
| c: Influence de la quantité d'urée | P.69 |
| B./ Partie semi-pilote | P.73 |
| CONCLUSION | P.79 |

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

La séparation des hydrocarbures a de tout temps une des préoccupations de l'industrie chimique et pétrochimique.

Le but de ce travail est d'extraire et séparer les normales paraffines, qui constituent entre-autres la matière de base pour la fabrication des dérivés tensio-actifs biodégradables, des acides gras de synthèse et des protides pour l'alimentation du bétail et des volailles et même l'amélioration de la qualité des combustibles (très bas point d'écoulement).

Des techniques classiques telle 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 sont penchés alors sur d'autres méthodes de séparation telle que l'extraction des normales paraffines sur tamis moléculaire 5A ou encore la séparation par clathration par l'urée.

C'est cette deuxième méthode qui fait l'objet d'une étude particulière dans le cadre de ce travail.

La première partie de ce travail consiste à évaluer et optimiser les conditions de séparation des normales paraffines prises séparément par l'urée cristallisée sur des mélanges connus qualitativement et quantitativement et ne contenant qu'une seule normale paraffine.

L'influence de plusieurs paramètres a ainsi été étudié (masse d'urée, quantité et qualité de l'activateur, température réactionnelle et temps de contact).

Dans un second temps , nous étudions la compétition possible entre deux ou plusieurs normales paraffines se trouvant dans un mélange, lui aussi, connu qualitativement et quantitativement à former des clathrates avec l'urée (les conditions de séparation sont là optimisées).

Enfin dans une troisième partie, nous faisons une tentative d'extraction des normales paraffines à partir des mélanges complexes telles que les fractions pétrolières: Gas oil.

A partir des résultats expérimentaux, nous avons proposé des corrélations permettant de déterminer théoriquement les quantités possibles récupérables en fonction de différents paramètres.

Le passage à des quantités traitées plus importantes (2 litres de gas oil a posé plusieurs inconvénients néanmoins cinq manipulations ont été faites; et nous avons conçu une installation qui nous a permis de récupérer les normales paraffines désirées.

E T U D E
- - - - -

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

Généralités:

La cristallisation est un procédé mis en oeuvre, lorsqu'il s'agit de séparer d'un mélange le ou les composants qui ont les points de fusion différents. Il est possible d'isoler certains hydrocarbures individuels (p-xylène de ses mélanges avec d'autres xylènes isomères et avec l'éthyl-benzène).

Outre la cristallisation ordinaire, on utilise industriellement et dans l'analyse des fractions pétrolières la cristallisation extractive: procédé qui inclut l'emploi de solvants.

La cristallisation extractive est appliquée au déparaffinage des fractions des huiles de graissage.

On élimine les alcanes normaux dont le point de cristallisation est assez élevé afin d'assurer une bonne fluidité des huiles afin d'éviter la précipitation des paraffines solides.

Il existe une autre forme de cette technique, la cristallisation adductive, où l'additif forme avec certains composants du mélange des produits d'addition (adducts) complexes solides.

Un exemple de ce procédé est le déparaffinage au carbamide utilisant la propriété du carbamide de former des complexes solides avec les n-alcanes.

Souvent la formation des produits d'addition résulte de la faculté qu'ont certains composants du mélange à séparer de pénétrer dans les vides du réseau cristallin de l'additif. On distingue les composés d'insertion, dont les vides ont la forme de canaux et ceux qui possèdent des cages fermées: ces derniers ont reçu le nom de clathrates.

La formation des clathrates fut observée pour la première fois en 1886 par MYLIUS (1) qui remarqua que l'hydroquinone formait des complexes avec quelques corps fugitifs, comme le sulfure d'hydrogène et les gaz inertes: azote, argon et xénon.

Aucune liaison chimique ne pouvait exister entre ces gaz inertes et l'hydroquinone.

Plus tard, cette hypothèse fut confirmée par l'étude aux rayons X. Sur la proposition de POWELL (1) ces composés d'insertion furent appelés clathrates du latin CLATHRATUS, ce qui veut dire "inséré" ou "mis en cage".

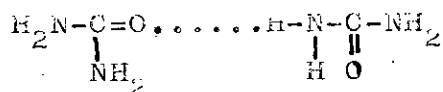
Les molécules étrangères peuvent être liées en clathrate si leur taille et forme répondent aux dimensions et à la forme de la cellule du réseau cristallin de l'hôte.

Complexes uréïques:

Le chercheur allemand BINGEN a établi en 1940 que les composés aliphatiques de structure linéaire particulièrement les alcanes à plus de 6 carbones, forment avec l'urée (carbamide) des complexes cristallins. Les alcanes ramifiés et les hydrocarbures cycliques (cyclo-alcane, arènes) ne sont généralement pas aptes à la formation de tels complexes.

Il a été démontré par la suite que le carbamide peut également former des complexes avec des alcanes ramifiés à condition que leur molécule comporte une partie non ramifiée de la chaîne ne contenant pas moins de neuf carbones (exemple: le méthyl-2 undécane) ainsi qu'avec les hydrocarbures cycliques porteurs d'une chaîne latérale non ramifiée à 18 et plus carbones.

L'étude aux rayons X a permis de mettre en évidence la structure de ces complexes. Cette structure est hexagonale, telle que les molécules d'urée sont disposées en spirale sur les faces d'un prisme hexagonal régulier (figure:1). La spirale est retenue par des liaisons hydrogènes inter-moléculaires du type:



Les spires-cellules élémentaires constituées de 6 molécules de carbamide-sont mutuellement parallèles et séparées par une distance de 0,37 nm. L'intérieur de la spirale est un hexagonal de diamètre effectif égal à 0,49 nm.

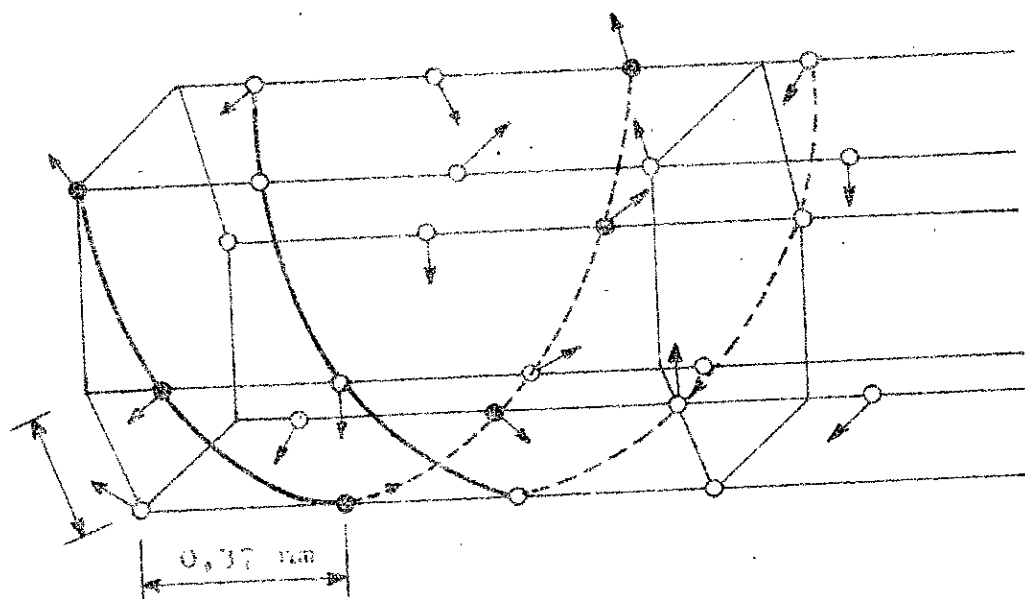


Figure 1: Schéma du réseau cristallin du complexe carbamidique.

○ atomes d'oxygène des molécules de carbamide.

● atomes d'oxygène d'une cellule élémentaire.

La section transversale des molécules d'alcanes normaux variant entre 0,38 et 0,42 nm, elles s'inscrivent bien dans le canal et y sont retenues par les forces de Vander-Waals. Les diamètres critiques des alcanes ramifiés, des cyclanes et des arènes sont supérieurs à 0,49 nm - diamètre effectif du canal-, aussi ces composés ne peuvent-ils se fixer sur le carbamide⁽¹⁾.

Stabilité:

La stabilité des complexes augmente avec la longueur de chaîne des alcanes normaux. Cela est dû au fait que les molécules d'hydrocarbures qui se trouvent dans le canal restent écartées les unes des autres de quelques 0,24 nm. Plus les molécules d'alcanes normaux sont courtes, plus la proportion des vides-zones vacantes du canal est importante, la formation de complexes uréiques, exothermique, est d'autant moins favorisée sur le plan énergétique. Si l'on passe de l'hexadécane ($n-C_{16}$) à l'octane ($n-C_8$), la chaleur de formation des complexes diminue de 88 jusqu'au 33,1 kJ.mole⁻¹.

La formation des produits d'addition avec l'hexane et les alcanes normaux à point d'ébullition encore plus bas est énergétiquement défavorisée: il n'est pas facile d'isoler les complexes correspondants dans les conditions normales de température et de pression.

D'autre part, bien que la stabilité des complexes augmente parallèlement à l'allongement des molécules d'alcanes normaux, c'est le déparaffinage au carbamide des fractions moyennes (distillant au dessous de 350°C) qui s'avère le plus efficace. Dans les fractions à ébullition plus élevée, la proportion des hydrocarbures à structure hybride devient prépondérante, la sélectivité de la séparation baisse et un déparaffinage plus efficace est alors obtenu par le procédé de cristallisation extractive par solvants sélectifs.

Les complexes alcanes normaux-carbamides sont des composés d'insertion non stoechiométriques: le rapport molaire entre les composants du complexe n'est pas un nombre entier. On a proposé diverses formules empiriques pour déterminer le rapport molaire carbamide/hydrocarbure. Elles donnent environ 0,7 mole de carbamide par groupe CH_2 de la molécule d'hydrocarbure. (21)

Le procédé de déparaffinage au carbamide sert à obtenir

des huiles diesel pour l'hiver (à bas point de congélation), des huiles pour transformateur et des alcanes normaux liquides, produits départ de la fabrication de concentrés protéïques vitaminés, d'acides gras et d'alcools synthétiques, de détergents.

Il est souhaitable que la matière première destinée au déparaffinage au carbamide ne renferme pas de résines et de composés sulfurés qui inhibent la formation des complexes. C'est pourquoi, en règle générale, on procède à un hydroraffinage préalable de la matière première.

La commerciabilité des normales paraffines dérive de leurs diverses utilisations en pétrochimie. Leur principal débouché est fourni par la tensio-activité car les détergents qui en découlent sont biodégradables.

"Les hydrocarbures linéaires de C_{10} à C_{18} de faible point d'ébullition constituent une bonne charge pour la production des mouillants et des détergents alkylés. Ceux de C_{12} à C_{20} peuvent aussi être fermentés pour fournir des protéïnes. Alors que les hydrocarbures plus lourds jusqu'à C_{27} peuvent être oxydés pour produire des acides gras.

- Les normales paraffines.

* Etat naturel.

Les hydrocarbures saturés (paraffines) se présentent à l'état naturel dans les pétroles et le gaz naturel ainsi que dans la cire minérale (ozokérite).

- Obtention

Les hydrocarbures saturés (paraffines) peuvent être extraits industriellement du gaz naturel pour les chaînes courtes et des pétroles ou être synthétisés au moyen du procédé de Fischer-Tropsch.

Le pétrole brut est essentiellement un mélange d'hydrocarbures dont la composition varie dans une large mesure suivant son origine.

Les hydrocarbures paraffiniques et les hydrocarbures naph-téniques sont, dans, l'ordre, ceux qui participent principalement à la constitution des huiles lourdes .

Les hydrocarbures aromatiques, toujours présents, ne s'y rencontrent habituellement que dans des proportions faibles de

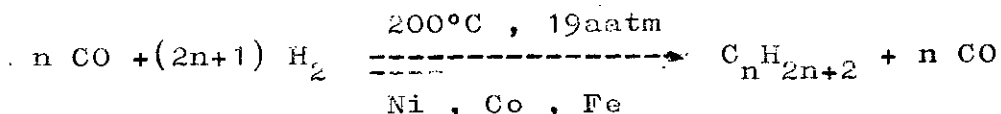
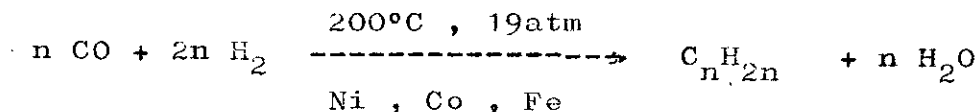
de l'ordre de 10 à 15 % . - 9 -

Les huiles brutes sont généralement classées d'après la nature des hydrocarbures qui prédominent dans leur constitution.

Au point de vue statistique, les huiles paraffiniques (huiles de Pensylvanie "USA"; huiles de Beryslow "URSS") constituent environ 9 % du total des huiles connues dans le monde.

Synthèse de Fischer-Tropsch (2) 1925

L'hydrogénation de l'oxyde de carbone, réalisé dans un domaine de température bien déterminé sur des catalyseurs à base de cobalt de fer ou de nickel permet d'obtenir des hydrocarbures.



Cette méthode fournit un mélange d'hydrocarbures paraffiniques et oleïfiniques à chaîne normale.

Voies utilisées pour l'extraction des normales paraffines
(autre que celle à l'urée)

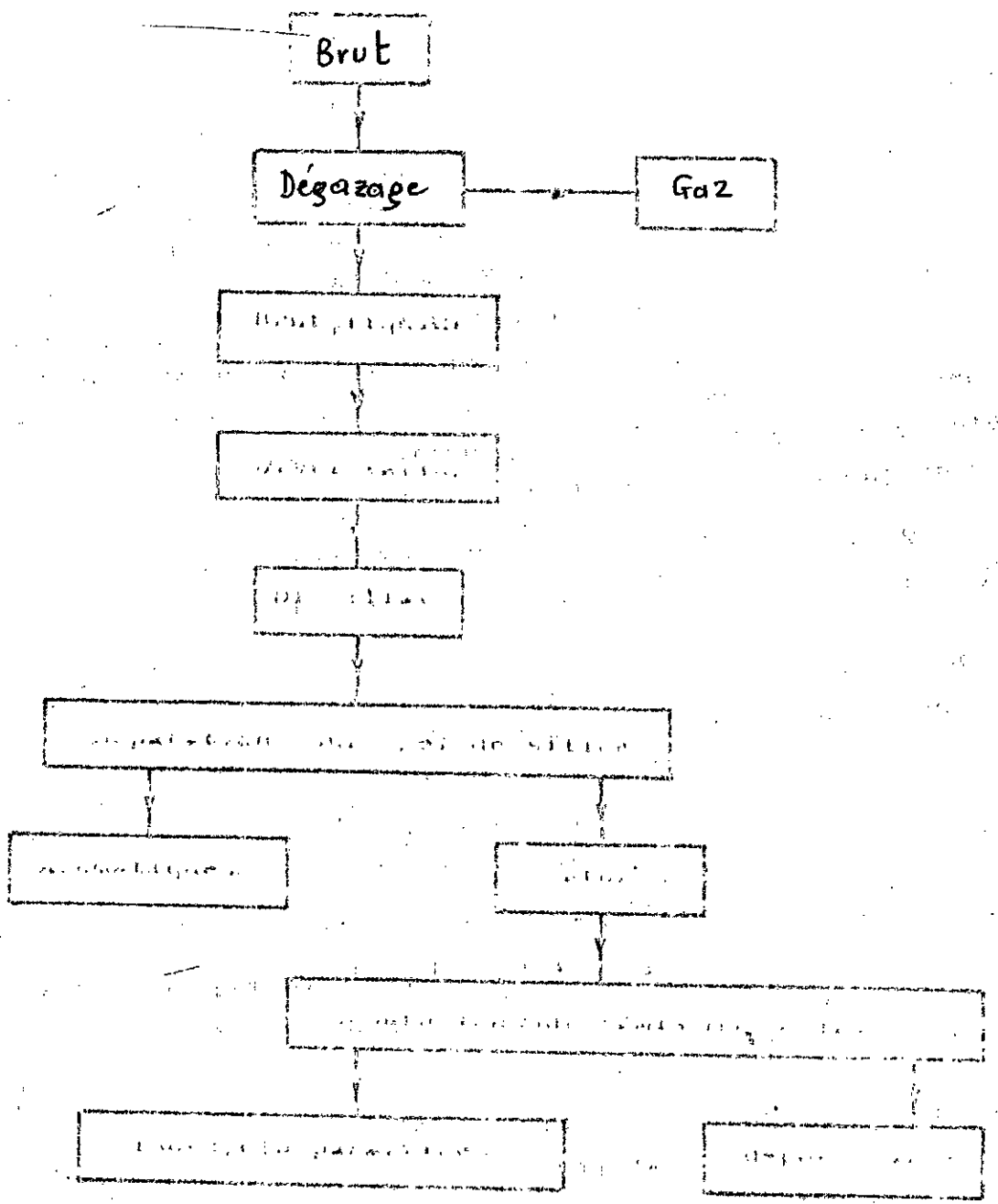
A/ Séparation des hydrocarbures saturés.

1/ Séparation par chromatographie liquide sur gel de silice.

Un pétrole brut doit subir un certain nombre d'opération avant de pouvoir déterminer la teneur en paraffines normales.

La figure (2) décrit les différentes opérations subies par le pétrole brut

Ce type de séparation sur gel de silice est décrit par BOULET et ses collaborateurs (3) .



Document de travail - Confidential

2/Séparation des paraffines par cristallisation.

La fraction d'hydrocarbure est dissoute dans du chlorure de méthylène chaud dans un rapport

$$\frac{\text{solvant}}{\text{échantillon}} = \frac{10}{1}$$

Le mélange est maintenu dans un bain cryogénique à la température -35°C pour une durée de 30 minutes. Les paraffines cristallisent, sont filtrées et lavées avec du chlorure de méthylène.

Les paraffines sont ensuite dissoutes dans du tétrachlorure de carbone chaud et isolées par distillation (4) & (5).

B/ Séparation des normales paraffines par tamis moléculaire

Définition (tamis moléculaire)

Les tamis moléculaires sont des cristaux poreux de silico-aluminates alcalins ou alcalino-terreux. Leur système cristallin est tel qu'après élimination de leur eau de cristallisation à température élevée, il conserve une structure constituée par un réseau de cavités de même diamètre reliées entre-elles par des pores de taille uniforme. Le diamètre effectif des pores varie suivant le type de tamis.

Leur séparation se fait par cristallisation hydrothermique, à partir de gels d'alumino-silicates entre 20 et 175°C . (6)

Les cristaux obtenus sont desséchés dans le même intervalle de température. L'activation (élimination de l'eau contenue dans les cavités) s'effectue entre 400 et 650°C .

Ils se présentent sous forme de poudre cristalline ou de granulés obtenus en agglomérant la poudre avec un liant inerte (environ 20% en poids).

Différents types de tamis .

Le nom de ces tamis vient de ce qu'ils sont susceptibles de séparer des molécules suivant leur taille: les molécules trop grosses pour avoir accès aux cavités à travers les pores sont exclues. C'est ainsi que les tamis 5A absorbent les normales paraffines (de diamètre $4,9 \text{ \AA}$), mais non les iso-paraffines. Même les hydrocarbures à longue chaîne non ramifiée, liée à un groupement cyclique tel que, le n-décyl-cyclohexane ne sont pas retenus (7) .

Il existe différents types de tamis selon les diamètres effectifs des pores .

| Désignation | Nature des cations | Diamètre effectif des pores | Molécules absorbées |
|-------------|--------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3 A | K | 3 | H ₂ O |
| 4 A | Na | 4,2 | H ₂ O, CO ₂ , H ₂ , SO ₂ , NH ₃ et les alcools |
| 5 A | Ca | 5 | n-paraffines, alcools supérieurs oleifines lineaires |
| 10X | Ca | 8 | aromatiques iso-paraffines |
| 13X | Na | 10 | naphténiques iso-alcools |

Tableau:1 Différents types de tamis moléculaires.

Application à la séparation des hydrocarbures.

Les tamis moléculaires (type 5A) permettent de séparer des hydrocarbures à chaîne droite ou n-paraffines des hydrocarbures à chaîne ramifiée ou cyclique.

L'échantillon de pétrole doit subir préalablement un fractionnement pour le séparer en une coupe d'aromatiques et une coupe de saturés, et c'est cette dernière qui est soumise à l'action des tamis moléculaires.

L'adsorption de ces normales paraffines peut avoir lieu en phase liquide ou en phase gazeuse.

1) phase liquide

Deux méthodes de travail sont soumises en oeuvre.

i/ Séparation par contact et filtration.

L'insertion des normales paraffines sur des tamis moléculaires 5A s'effectue à reflux en présence d'un solvant (iso-octane ou benzène), et la récupération de ces normales paraffines se fait par destruction des tamis par HF; soit par déplacement des normales paraffines par le n-pentane.

Les normales paraffines récupérées sont ensuite analysées par chromatographie en phase gazeuse.

ii/ Séparation par percolation.

La méthode consiste à faire passer un échantillon de pétrole (généralement une coupe d'hydrocarbure saturé) à travers

une colonne de tamis moléculaire type 5A et ceci en présence d'un éluant qui entrainerait les hydrocarbures non absorbés (8).

O'Connor et Norris (8) ont étudié une coupe 100-600 °F et ont utilisé comme éluant de l'isopentane.

L'éluion a duré deux(02)heures.La teneur en normales paraffines est déterminée par pesée de la colonne avant et après adsorption.

Pour la récupération de ces normales paraffines,ils ont effectué

iii/Séparation des normales paraffines par chromatographie en phase gazeuse avec comme phase stationnaire des tamis moléculaires 5A .

Cette méthode a été développée par BARALL et BAUMANN pour l'analyse des hydrocarbures normaux de C₇ à C₂₀ en présence d'hydrocarbures ramifiés dont la concentration varie de 0 à 99%(9).

C / Séparation par l'urée . (15) (20).

Elle est le produit principal du catabolisme des protéines chez les carnivores.L'homme en élimine environ 25 à 30 g.h⁻¹.

1) Elle se prépare par tous les procédés qui donnent naissance aux amides,par exemple:l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de carbonyle,sur le chlorure de carbamyle et sur les esters carboniques et chloro-carboniques.

2) Déshydratation du carbamate ammonique

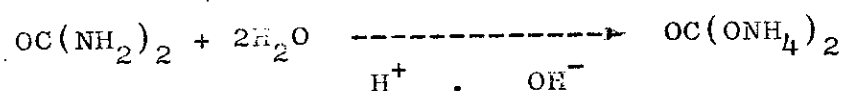
3) Hydratation de la cyanamide

4) Evaporation de l'urine.

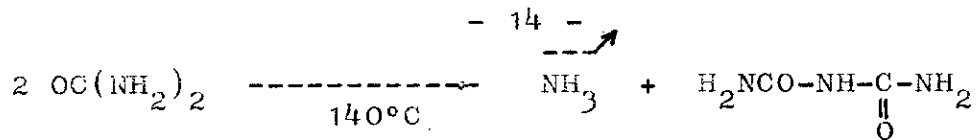
Propriétés

L'urée cristallise en grands prismes incolores,elle est soluble dans son poids d'eau et dans cinq parties d'alcool,elle est aussi soluble dans l'ether.

Sous l'action d'agents d'hydratation et même de l'eau,elle se transforme en carbonate ammonique.



Sous l'action de la chaleur,l'urée fond d'abord à 132,7°C, puis dégage de l'ammoniaque en donnant du biuret

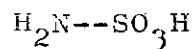


Usages

En raison de sa teneur élevée en azote ammoniacal, l'urée est consommée comme engrais chimiques.

Des quantités considérables d'urée sont utilisées dans la fabrication des résines synthétiques (résines urée-formol:aminoplastes) dans celle des vernis et des couleurs.

Elle est utilisée pour fabriquer l'acide sulfamique:



dont le sel ammoniacal rend le papier ininflammable. elle est utilisée pour prévenir l'éclatement du bois au cours du séchage.

COMPLEXE

Définition

Le complexe est une substance, habituellement cristalline, constituée par la combinaison de deux ou plusieurs composés tous capables d'exister séparément.

Structure du complexe d'urée.

Presque tous les complexes qui ont été observés, avaient été cristallisés dans de longs prismes hexagonaux ou des assiettes planes à bas fonds hexagonaux.

Il y a 6 molécules d'urée dans la cellule unitaire, elles forment des spires en la constituant. Cet arrangement est montré dans la figure (3) avec les 6 molécules de la cellule élémentaire représentées par des points, les autres molécules qui sont représentées par des cercles appartiennent aux six prismes environnants. Les molécules d'urée superposées sont orientées à 120° dans le sens des aiguilles d'une montre.

Des études aux rayons X du cristal d'urée pure ont montré que la structure est tétragonale avec les faces renvoyées aux axes comme le montre la figure (4).

Ainsi, il y a une transformation du cristal du système tétragonale en système hexagonal quand le complexe est formé.

Dans le complexe: les molécules d'urée sont maintenues ensemble par des spires de liens d'hydrogène entre les atomes d'oxygène et les groupes amides.

Théorie de SHLENK

D'après cette théorie, si la section de contact ou l'extrémité d'une longue molécule a une dimension plus grande que les dimensions limites du canal, le complexe ne se forme pas. Mais si les dimensions sont telles que l'enmanchement forcé est prévu; le complexe se forme.

Un exemple qui illustre cette théorie est cité:

a) Le méthyl-3 heptane qui les dimensions prévoient un accès étroit réagit aisément quand il est mixé avec les normales paraffines ayant plus de 6 atomes de carbones.

b) Le benzène avec son accès étroit ne forme pas de complexe, mais l'octadécyl-benzène réagit rapidement.

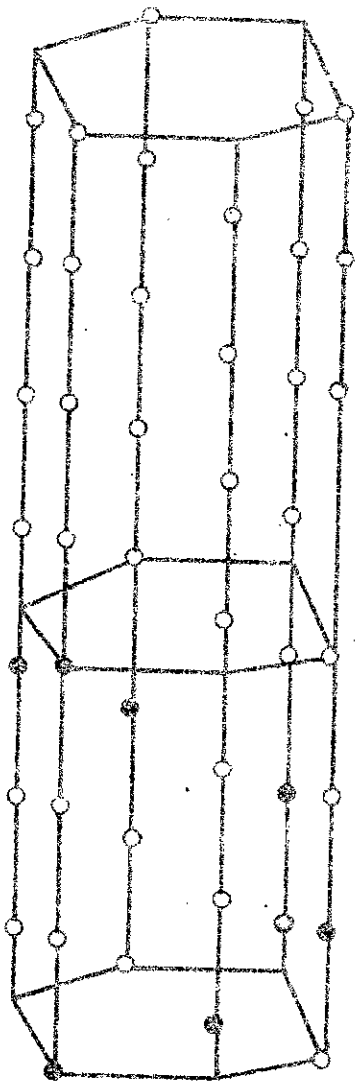


Fig. 3. Arrangement treille-
lic du système hexagonal du
composé de l'urée.

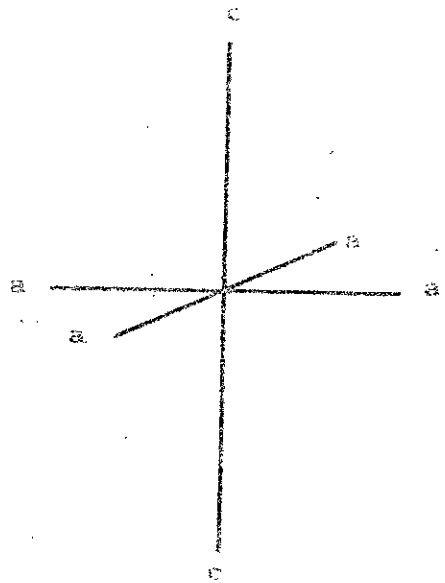


Fig. 4. Système tétragonal
du cristal de l'urée pure.

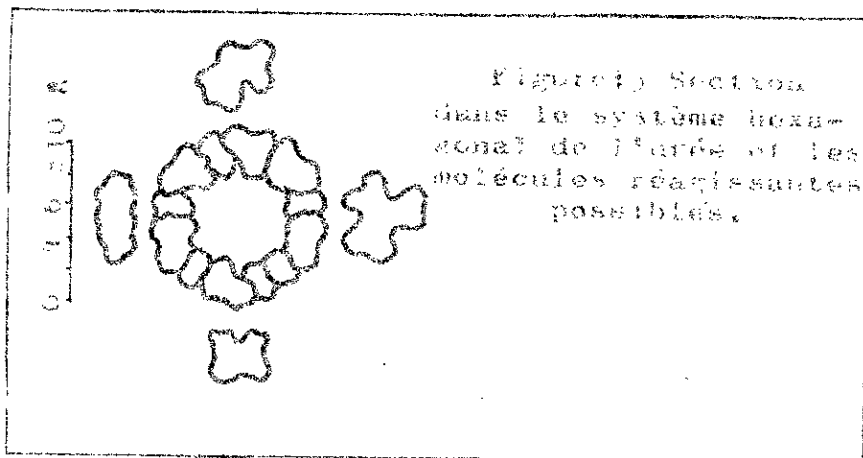
$$a = 8,20 \text{ \AA}$$

$$c = 11,1 \text{ \AA}$$

c) Similairement le methyl-3 eicosane avec sa zone longue d'embranchement réagit lui aussi rapidement.

d) D'un autre côté l'iso-octane avec sa surcote à la section d'attaque ne réagit pas avec l'urée sous aucune condition.

La figure (5) montre la section d'attaque du canal d'urée et de plusieurs molécules réagissantes possibles.



-au dessous du canal figure la section d'attaque d'une normale paraffine.

-à gauche c'est le benzène.

-au dessus c'est le methyl-3 heptane.

-à droite du canal figure la section d'attaque de l'iso-octane (2.2.4 trimethyl-pentane) qui a des dimensions plus grande que celle du canal ainsi il ne peut former de complexe.

Théorie de FETTERLY

Il a considéré ultérieurement la structure de ces complexes et a énoncé que le canal produit par le treillis hexagonal d'urée laisse accéder juste les normales paraffines avec un tassement de 5,25A unités environ.

Quand les extrémités de différentes molécules sont comparées avec cette dimension, comme les représentées Fetterly et montrées dans la figure (6); quelques observations de réactivité deviennent apparentes.

D'un autre côté, en plus des acides linéaires, tel que l'acide stéarique, il y a formation des complexes stables.

Les molécules ioniques, tel que le n-octadecyl acide sulfonique et son savon de sodium ne forment pas de complexe d'urée.

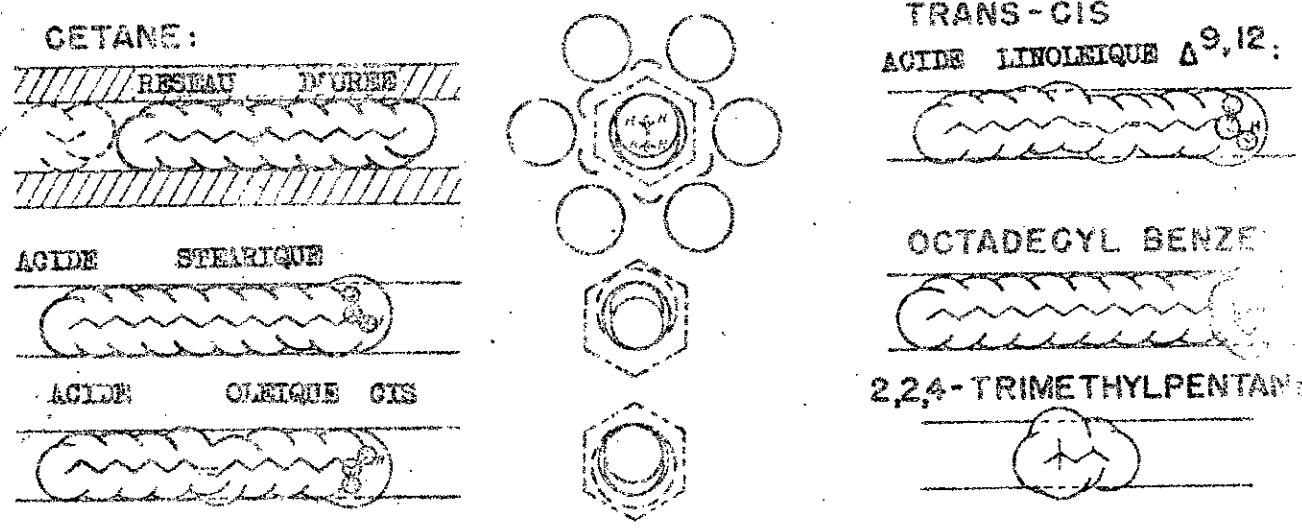


Figure: 6 Comparaison de configuration moléculaire avec le canal de l'urée.

Utilisation de la pression

Très peu ont été reportés concernant l'usage de la pression pour les complexes d'urée, mais Fetterly a fait quelques observations favorables.

Le liquide n-pentane pure qui ne forme pas de complexe à la pression atmosphérique, réagit à 0°C avec une solution saturée d'urée dans l'eau en appliquant 3-15kg.cm⁻² de pression de CO₂.

La réaction était indiquée par une large croissance dans les solides quand la solution était semée avec quelques cristaux de complexe d'urée-cétane (10) .

En général, la stabilité des complexes varie avec la longueur de chaîne de la normale paraffine. Le complexe ne peut avoir lieu pour des réactions ayant des températures à 133°C (point de fusion de l'urée) et exige une pression différente que la pression atmosphérique pour des normales paraffines ayant un nombre d'atome de carbone inférieur à 8 (pression de vapeur rentre en jeu).

Formation des complexes

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

Influence du solvant

Le meilleur solvant est celui qui ne présente pas beaucoup de difficultés lors de sa manipulation , car la décomposition du complexe et la régénération de l'urée sont très importantes.

Son utilisation est exigée quand la quantité en normales paraffines est appréciable et le mélange d'huile avec l'urée conduit très rapidement à une pâte . Le mélange devient trop épais ne peut pas être facilement pompé et même agité.

Une solution d'urée permet d'avoir un contact intime entre les différents constituants , une bonne initiation et un temps limité pour la formation du complexe.

| Solvants | Rendement (% poids) | | Point d'écoulement (°C) | |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------|-------------------------|-----------|
| | raffinat | paraffine | raffinat | paraffine |
| Benzène | 85,8 | 14,2 | -7 | 39,5 |
| CCl ₄ | 87,5 | 12,5 | 7 | 37,0 |
| CH ₂ Cl ₂ | 85,6 | 14,4 | -16 | 40,0 |
| CH ₂ =CCl ₂ | 85,0 | 15,0 | -16 | 40,00 |
| $\frac{\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 50}{\text{CH}_2=\text{CCl}_2 = 50}$ | 85,0 | 15,0 | -15 | 40,0 |

Tableau: 2

Effets des différents solvants.

La matière première a une densité $d_4^{20} = 0,842$ et un point d'écoulement de 17°C.(11)

Influence de l'activateur

Très souvent, en plus du solvant, on utilise un activateur, surtout quand l'urée est impure. Comme activateurs on peut citer: l'acétone, le méthyl-éthyl cétone et les alcools (spécialement le méthanol).

Pour obtenir un complexe d'urée, on utilise le plus souvent le méthanol : CH₃OH.

Martirossof et ses collaborateurs se sont intéressés à l'effet d'activation d'un certain nombre d'alcools allant du méthanol CH₃OH au nonanol C₉H₁₉OH et même à l'isopropanol sur la formation des complexes normales paraffines solides/urée (Rappel les normales paraffines utilisées étaient impures). Ils ont conclu que le méthanol et l'éthanol restent les bons activateurs quand ils sont exempts en eau (12) & (13)

Procédés de séparation des normales paraffines par l'urée

Il existe 4 procédés de séparation des normales paraffines par l'urée dont les informations sont disponibles.

Procédé EDELEANU

Il est utilisé depuis 1955 et fut développé dans le but de produire des distillats pétroliers ayant de bas points d'écoulement ensuite quelques améliorations ont été rapportées afin de produire des normales paraffines .

Ce procédé est basé sur l'utilisation d'une forte saturation de solution aqueuse d'urée avec pour solvant et activateur le chlorure de méthylène.

Procédé NUREX (18)

Il est développé par Nippon Co of Japon; il est utilisé depuis 1967 , il emploie de l'urée solide et sépare les normales paraffines des distillats moyens.

Procédé U.F.A. (17), (19)

Il est développé en URSS depuis 1964, extrait les normales paraffines des gas oils.

Procédé MAFKI

Il a été développé par l'Institut MAFKI Wezpren en Hongrie.

La comparaison des quatres procédés est donnée dans le tableau ci-après.(3).

| | Edeleanu (1Mt/yr) | U.F.A. (0,3 Mt/yr) | Nurex (0,35 Mt/yr) | MAFKI (10mt/yr) |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------|
| vapeur (t) | 0,75 | 0,38 | 0,06 | 0,50 |
| Fuel (t) | - | - | 0,11 | - |
| Eau chaude(m ³) | 31 | 34 | 74 | 20 |
| Puissance(kW.h) | 14 | 61 | 90 | 19 |
| Urée (kg) | 2 | 4,6 | - | 3 |
| Solvant | CH ₂ Cl ₂ | alcool iso- propylique | Toluène+ Méthanol | Gazoline |
| Quantité de solvant(kg) | 2 | 8,4 | - | - |
| Pureté de production (%) | 94-95 | 80-90 | 98 | 98-99 |

Tableau:3 Production des normales paraffines par la voie de l'urée
par tonne de charge

(Concentration paraffinique de la charge à 20 %

Pétrole brut(22)

Il y a en général trois (03) sortes de pétrole brut.

a) Les pétroles brut extrêmement riches en normales paraffines. Ils constituent une source attrayante comme matière première pour la production des détergents , acides gras et pétro-proteïnes.

b) Les pétroles brut moyennement riches en normales paraffines. Ils peuvent être comme source de détergents.

c) Les pétroles brut riches en paraffines lourdes et cire. Ils sont utilisés pour la production d'acides gras.

Les charges dénormalisées peuvent être utilisées comme composés pour les Diesels.

L'adsorption sur tamis moléculaire est plus économique que le procédé utilisant l'urée et les coûts d'opération sont relativement faibles pour les procédés à tamis moléculaire alors qu'ils sont élevés pour les procédés à urée.

Le facteur limitant dans le cas des tamis moléculaires est qu'ils ne peuvent retenir les normales paraffines que jusqu'à n-C₁₈ ; que le procédé à l'urée peut aller au delà.

Conclusion

. Les tamis moléculaires peuvent être utilisés pour récupérer les normales paraffines pour l'industrie de détergents.

. L'urée est utilisée pour la récupération des normales paraffines plus lourdes afin de les convertir en détergents, en pétro-proteïnes ou en acides gras.

Décomposition des complexes d'urée :

Pour détruire le complexe trois méthodes peuvent être appliquées :

a) En ajoutant de l'eau distillée chauffée à 80-90°C le complexe fond dans l'eau pour donner deux (02) phases non miscibles.

- La phase supérieure constituée par les normales paraffines.

- La phase inférieure n'est autre qu'une solution aqueuse d'urée. Les deux phases sont facilement séparées l'une de l'autre à l'aide d'une ampoule à décanter. Cette méthode reste la plus satisfaisante, vu que l'urée peut être régénérée.

b) Cette méthode n'est pas tellement mauvaise.

Elle consiste à chauffer le complexe en présence d'un solvant non complexant tel que le benzène, l'iso-octane ou le tétrachlorure de carbone vu que l'urée est insoluble dans ces produits.

c) La dernière méthode présente un inconvénient après la décomplexation .

Elle consiste à chauffer le complexe à 130°C sans la présence d'aucun solvant , deux (02) couches se forment

- La première contient les normales paraffines.

- La deuxième est bien l'urée fondue.

La décomposition de l'urée à 130°C devient une chose désagréable pour sa réutilisation (14) et (16).

E T U D E

EXPERIMENTALE

A / P A R T I E A N A L Y T I Q U E

1) Etude des normales paraffines de n-C₁₀ à n-C₂₀ .

La vitesse d'agitation, pour toutes les expériences, a été maintenue constante à 650 tours par minute.

a) Seules.

a.1/ Etude de la complexation du n-décane (n-C₁₀).

Nous commençons pour des raisons de commodité avec le mélange réactionnel suivant:

5 ml de n-C₁₀

10 ml d'éthanol (C₂H₅OH)

30 ml de benzène (C₆H₆)

et 10 g d'urée

Nous allons étudier les deux paramètres importants et qui sont la température réactionnelle T(°C) et le temps de contact t(mn).

Nous traçons d'abord une courbe d'étalonnage donnant l'indice de réfraction n_d²⁰ en fonction du pourcentage volumique de n-C₁₀ représentée dans la figure(7) nous permettant ainsi de connaître facilement le pourcentage volumique n-C₁₀/(n-C₁₀ + C₆H₆) d'un mélange contenant cette même normale paraffine dans les expériences suivantes:

| T(°C) \ t(mn) | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 |
|---------------|-----|------|------|------|------|
| 80 | 2,2 | 10,2 | 5 | 5 | - |
| 70 | 4,4 | 26,3 | 35 | 27,9 | 27,6 |
| 65 | 5 | 19,7 | 30,6 | 39 | 44,6 |
| 60 | 6,3 | 16,1 | 26 | 34 | 40 |

Tableau 4 Pourcentage volumique de n-C₁₀ en fonction de T (°C) et t (mn).

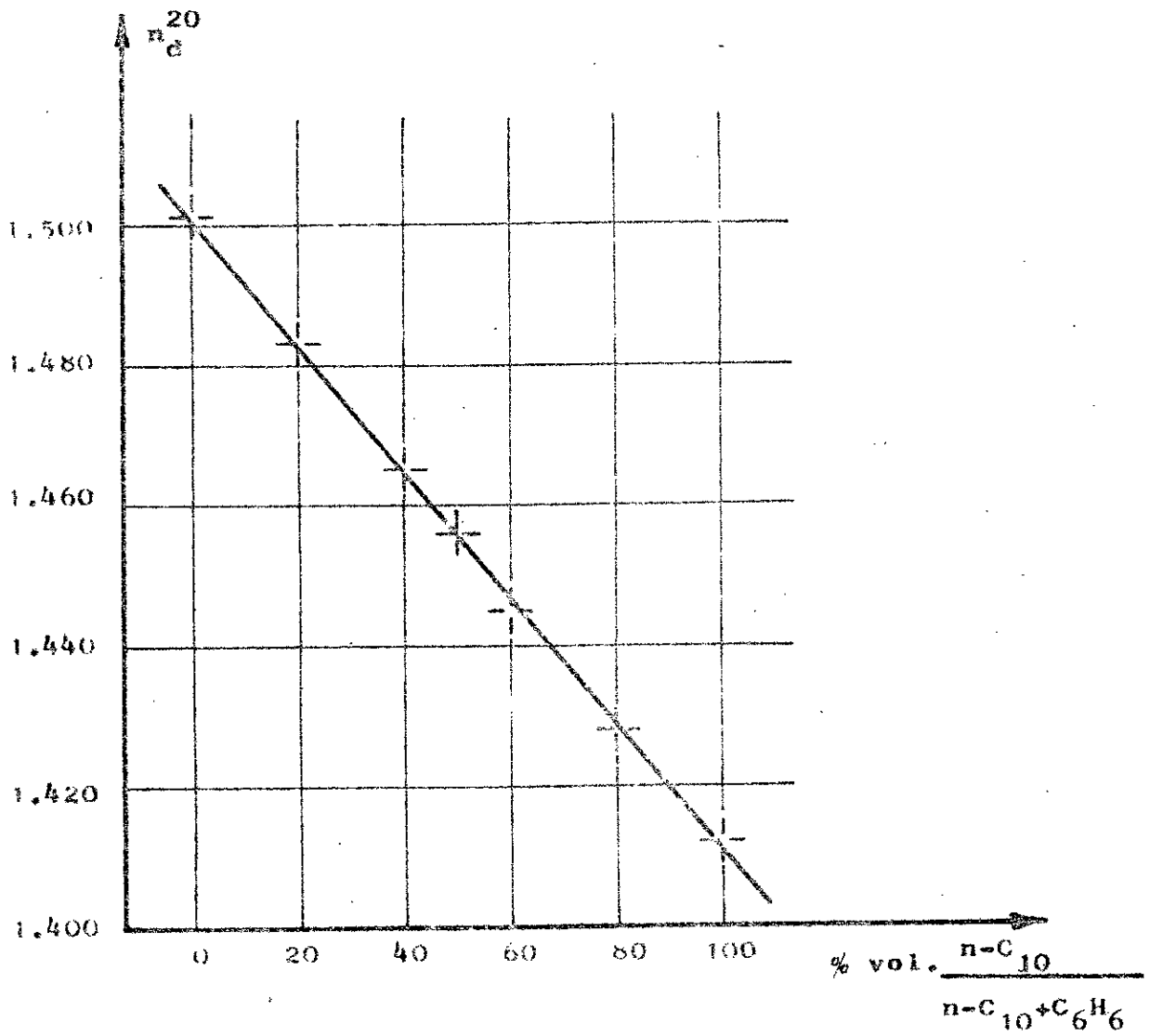


FIGURE 7. $n_d^{20} = f\left(\% \text{vol. } \frac{n-C_{10}}{n-C_{10} + C_6H_6}\right)$

A partir de ces résultats, nous portons le pourcentage volumique de $n-C_{10}$ extrait en fonction de la durée de chauffage t (mn) à différentes températures de réaction T ($^{\circ}C$), (figure 8).

Nous obtenons toujours le complexe " $n-C_{10}$ + urée" pour les différentes températures étudiées et quel que soit la durée de chauffage.

L'aptitude du $n-C_{10}$ à former des complexes est favorisée aux basses températures ce qui explique l'augmentation du taux de récupération de $n-C_{10}$ à ces températures.

La meilleure température étudiée, donnant le maximum en $n-C_{10}$ est égale à $65^{\circ}C$ pour une durée de chauffage de 75 mn.

D'une manière générale la récupération maximale de $n-C_{10}$ augmente quand le temps de contact augmente et lorsque la température diminue.

Les conditions optimales de clathration sont à $65^{\circ}C$ et 75 minutes.

En filtrant sous vide, le complexe reste toujours humide, nous pensons qu'il retient une quantité de solvant dans les interstices du système cristallin.

a.2/ Clathration du n -dodécane par l'urée ($n-C_{12}$)

Dans un ballon réactionnel, les quantités suivantes sont mélangées et agitées durant une heure:

10 g d'urée
10 ml de $n-C_{12}$
10 ml de méthanol (CH_3OH)

et 30 ml de C_6H_6

Une fois le complexe formé, le mélange est filtré et la séparation de la normale paraffine de l'urée se fait par ajout de 10 ml d'eau chaude à $80 - 90^{\circ}C$.

Le tableau suivant donne les pourcentages volumiques de $n-C_{12}$ récupéré à différentes températures réactionnelles T ($^{\circ}C$).

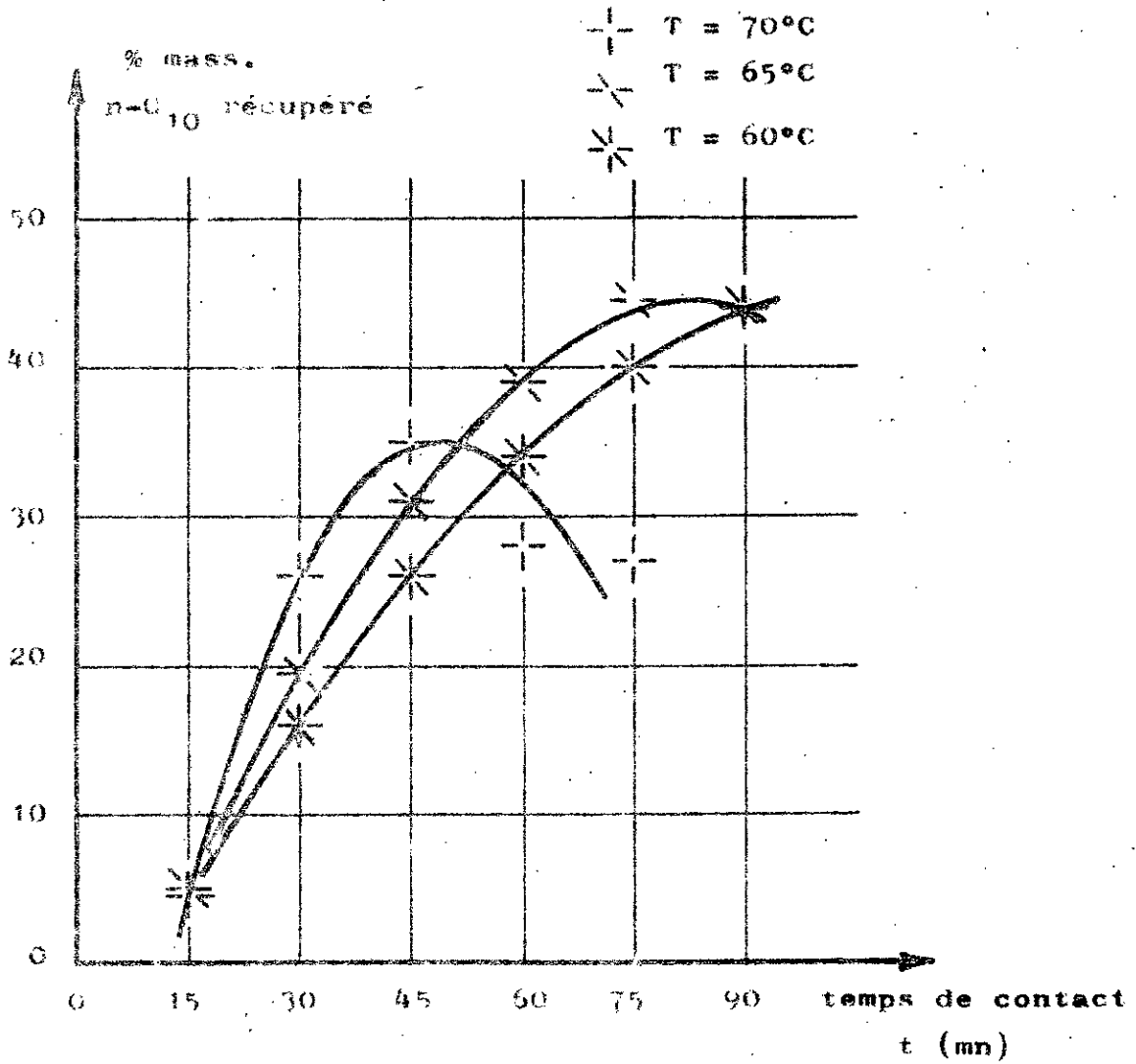


FIGURE 8 % mass. n-C₁₀ récupéré=f(t)

| T (°C) | 50 | 70 | 80 | 90 |
|--------------------------------------|----|----|----|----|
| % vol. n-C ₁₂ récupéré | 15 | 34 | 40 | 40 |

Tableau 5 Pourcentage volumique de n-C₁₂ récupéré en fonction de T (°C) avec 10 ml de n-C₁₂.

Le pourcentage volumique de n-C₁₂ récupéré croit avec la température et demeure inchangée pour 80 - 90 °C.

D'autres part, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse de tous les filtrats montre que ceux-ci contiennent une partie de n-C₁₂ qui n'a pas pu être complexée. Cette non complexation est probablement due à une insuffisance de la quantité d'urée.

Un mélange réactionnel identique au précédent, cependant avec un volume de n-C₁₂ égal à 5 ml a été étudié.

Le tableau ci-après (6) donne les résultats obtenus à différentes températures réactionnelles T (°C) et différents temps de contact t (mn).

| T (°C) \ t (mn) | 15 | 30 | 60 | 120 |
|-----------------|----|----|----|-----|
| 50 | 20 | 20 | 30 | 20 |
| 60 | 30 | 30 | 40 | 20 |
| 70 | 40 | 44 | 50 | 30 |
| 80 | 60 | 70 | 80 | 20 |

Tableau 6 Pourcentage volumique de n-C₁₂ récupéré en fonction de T (°C) et t (mn) avec 5 ml de n-C₁₂

A température constante, il est préférable de travailler

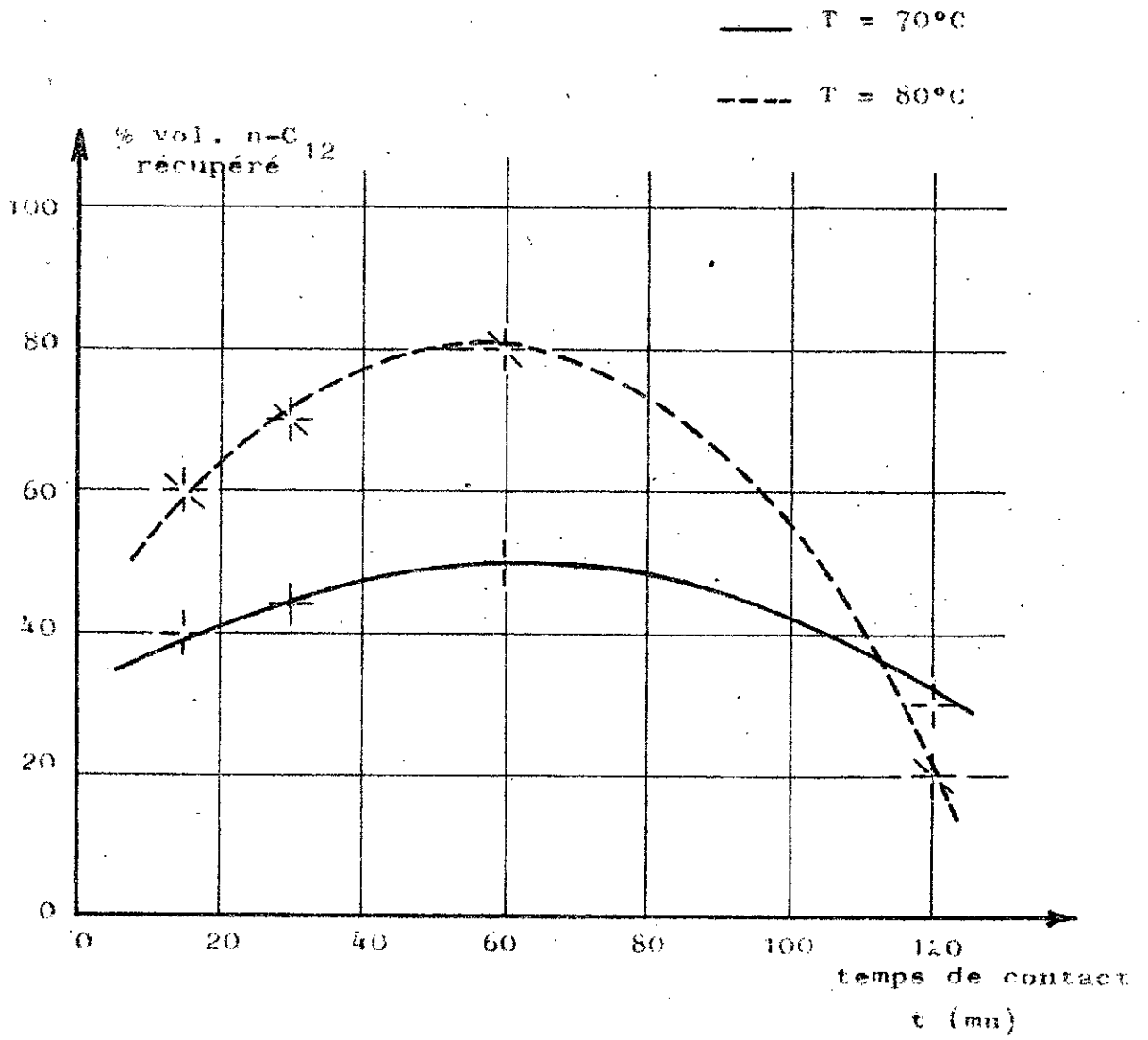


FIGURE 9 % vol. n-C₁₂ récupéré = f(t)

pendant une heure pour obtenir de meilleurs résultats et ce quelquesoit la température considérée.

Pour une durée de chauffage constante, le pourcentage volumique en n-C₁₂ récupéré augmente avec la température.

Ainsi, pour la complexation du n-C₁₂, les résultats observés nous permettent de conclure que la meilleure température et la meilleure durée de chauffage sont respectivement 80°C et une heure.

Les courbes représentatives sont portées sur la figure(9).

Par ailleurs, nous avons établi les équations des courbes expérimentales donnant le pourcentage de n-C₁₂ récupéré en fonction de la durée de chauffage à différentes températures T (°C).

Ces équations sont portées dans le tableau suivant (7).

| T (°C) | Equations des courbes |
|--------|---------------------------------------|
| 50 | $C = -3.10^{-3} t^2 + 0,49 t + 11,67$ |
| 60 | $C = -5.10^{-3} t^2 + 0,60 t + 20$ |
| 70 | $C = -5.10^{-3} t^2 + 0,61 t + 31,33$ |
| 80 | $C = -13.10^{-3} t^2 + 1,47 t + 40$ |

Tableau 7 Equations donnant le pourcentage n-C₁₂ récupéré C en fonction du temps de contact t à différentes températures.

a.3/ Etude de la complexation du n-tridécane (n-C₁₃) par l'urée.

Partant des considérations précédentes sur la température optima de 80°C, nous avons traité le mélange suivant pendant une heure:

- 5 ml de n-C₁₃
- 10 ml de CH₃OH
- 30 ml de C₆H₆
- et 10 g d'urée

Après filtration, nous ajoutons 10 ml d'eau (H_2O) pour dissoudre le complexe. Le pourcentage volumique de $n-C_{13}$ récupéré est de 70%.

Dans le filtrat, nous avons retrouvé une partie de $n-C_{13}$ qui n'a pas été complexée, ceci pourrait être dû à l'insuffisance de la quantité d'urée. En effet, selon certains auteurs (): plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus la quantité d'urée nécessaire pour former le complexe doit être grande.

Aussi, nous avons étudié l'influence de la quantité de $n-C_{13}$ en répétant l'expérience précédente en changeant la quantité de $n-C_{13}$. Nous avons travaillé avec 3ml au lieu de 5ml .

Le but de cette expérience est de voir s'il y a bien une quantité optimum de normale paraffine qui serait totalement complexable par les 10 g d'urée pour les mêmes conditions opératoires choisies T à $80\text{ }^\circ\text{C}$ et $t = 1$ heure.

De ce fait, l'expérience a bien confirmé le pourcentage de $n-C_{13}$ récupéré dans ce cas est de 92%.

a.4/ Complexation du n-tétradécane ($n-C_{14}$) par l'urée.

Nous avons entrepris d'étudier le mélange suivant:

5 g de $n-C_{14}$

10 ml de C_2H_5OH

30 ml de C_6H_6

et 10 g d'urée

Le tableau (8) ci-après montre l'influence de la durée de chauffage t et de la température T sur la quantité de $n-C_{14}$ prise par l'urée.

| T ($^\circ\text{C}$) \ t (mn) | 30 | 40 | 50 | 60 | 80 | 90 |
|-------------------------------------|----|----|------|----|------|----|
| 70 | -- | 16 | -- | 34 | 40,5 | 48 |
| 80 | 22 | 34 | 37,5 | 44 | -- | 10 |

Tableau 8. Pourcentage de $n-C_{14}$ récupéré en fonction de T ($^\circ\text{C}$) et de t (mn)

A l'aide de ce tableau, nous avons porté le pourcentage de $n-C_{14}$ en fonction de la durée de chauffage t (figure 10).

Le travail s'est limité à 2 températures à cause de la faible quantité de $n-C_{14}$ dont nous disposons.

La meilleure récupération de $n-C_{14}$ se fait à $80^{\circ}C$ et pour une durée de chauffage de 60 minutes.

A $80^{\circ}C$, le pourcentage de $n-C_{14}$ récupéré reste faible quelque soit la durée de chauffage. Il est probable que ceci est dû à une forte compétition entre la vitesse d'évaporation et la capacité de formation du complexe avec l'urée.

Si nous désirons récupérer des quantités importantes de $n-C_{14}$, il est nécessaire de travailler avec de faibles températures de chauffage pour minimiser les pertes par évaporation.

a.5/ Complexation de l'hexadécane ($n-C_{16}$) par l'urée.

Pour la complexation du $n-C_{16}$, nous introduisons dans un ballon réactionnel les quantités suivantes:

- 5 ml de $n-C_{16}$
- 10 ml de C_2H_5OH
- 30 ml de C_6H_6
- et 10 g d'urée

L'étude a porté sur l'optimisation de 2 facteurs: la température de chauffage T ($^{\circ}C$) et la durée de réaction t (mn).

Le tableau suivant (9) regroupe les résultats obtenus.

| t (mn) \ T ($^{\circ}C$) | 5 | 15 | 30 | 40 | 50 | 60 | 90 |
|--------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| 60 | 10 | 16 | 24 | 32 | 39 | 30 | 25 |
| 70 | 23 | 30 | 40 | 46 | 50 | 55 | 40 |
| 80 | 29 | 40 | 49 | 74 | 66 | 60 | 35 |
| 90 | 11 | 15 | 20 | 19 | 18 | 16 | 10 |
| 100 | 10 | 11 | 15 | 12 | -- | -- | -- |

Tableau 9 Pourcentage volumique de $n-C_{16}$ récupéré en fonction de T ($^{\circ}C$) et de t (mn).

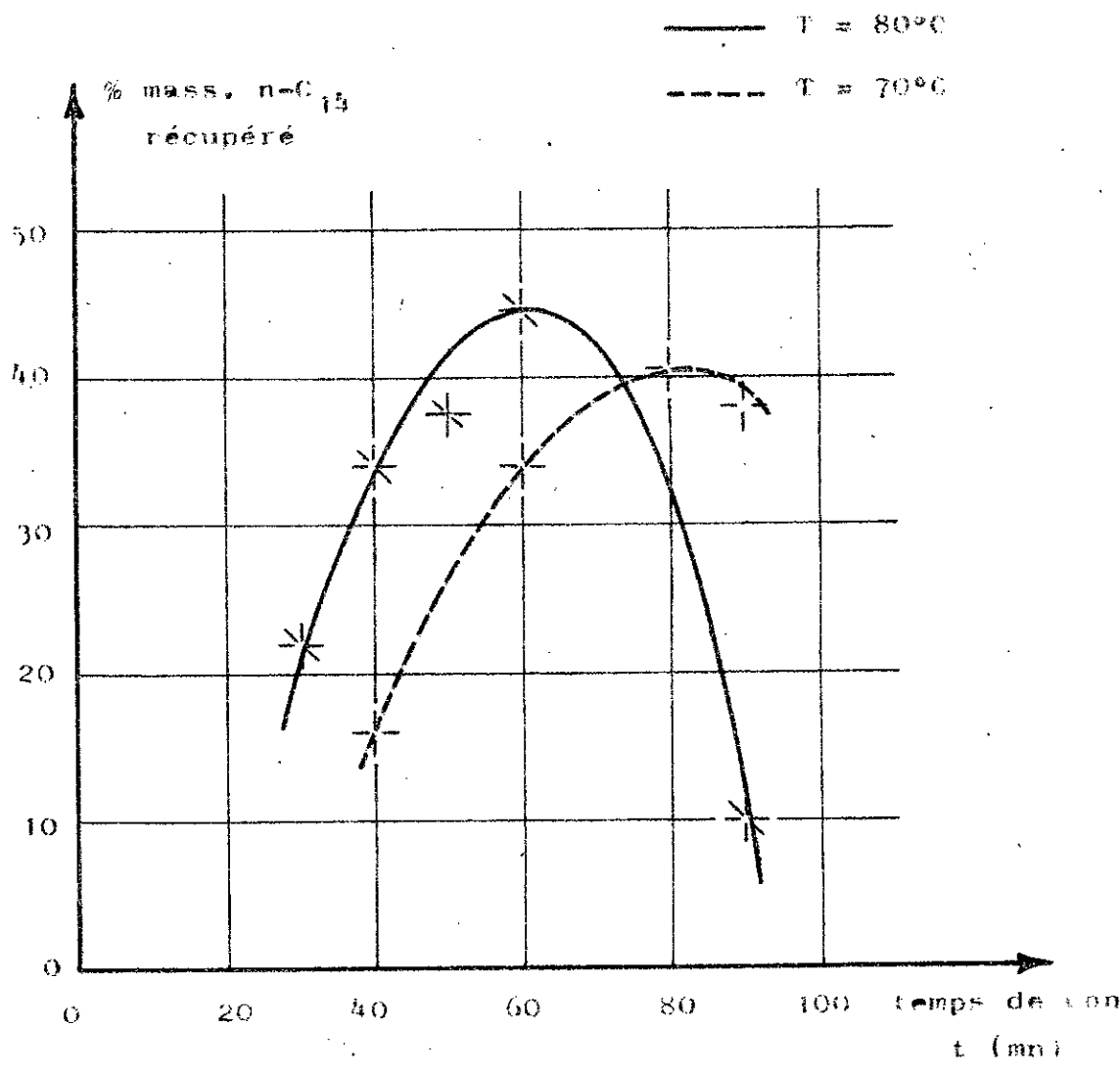


FIGURE 10 %mass.n-C₁₅ récupéré = f(t)

Nous remarquons que le travail à 100 °C est rendu difficile pour les durées de chauffage assez longues. En effet, pour un temps de 60 minutes nous obtenons un mélange sec, le solvant utilisé: benzène et l'activateur: alcool éthylique ayant en mélange une température d'ébullition inférieure à 80 °C.

A l'aide de ces résultats, nous avons représenté deux faisceaux de courbes.

1: Pourcentages volumiques de $n-C_{16}$ en fonction du temps de contact pour les différentes températures réactionnelles (figure 11).

2: Pourcentages volumiques de $n-C_{16}$ en fonction de la température réactionnelle pour différents temps de contact (figure 12).

L'examen de ces courbes permet les remarques suivantes:

Quelque soit le temps de chauffage, la température 80°C reste la meilleure donnant un pourcentage maximum de $n-C_{16}$.

A 80°C, le maximum en $n-C_{16}$ est obtenu pour une durée de chauffage de 40 minutes.

Quand la durée de chauffage dépasse 40 minutes, la cinétique favorise mieux la décomposition du complexe. Par contre, quand la durée varie de 0 à 40 minutes, la quantité des normales paraffines récupérée augmente et l'équilibre est en faveur de la formation du complexe.

Nous remarquons également que l'optimum se déplace quand la température diminue et que les temps de chauffage sont plus longs.

A 90°C, la quantité prise par l'urée est faible quelque soit le temps; cette quantité varie entre 10 et 20%.

L'équilibre est largement en faveur de la destruction du complexe quand la température est élevée.

Influence de la quantité d'urée sur le pourcentage volumique de $n-C_{16}$ récupéré.

D'après le tableau (9), nous remarquons que le maximum en $n-C_{16}$ récupéré est observé pour une température de 80°C et une durée de 40 minutes. Nous pouvons donc fixer les paramètres tem-

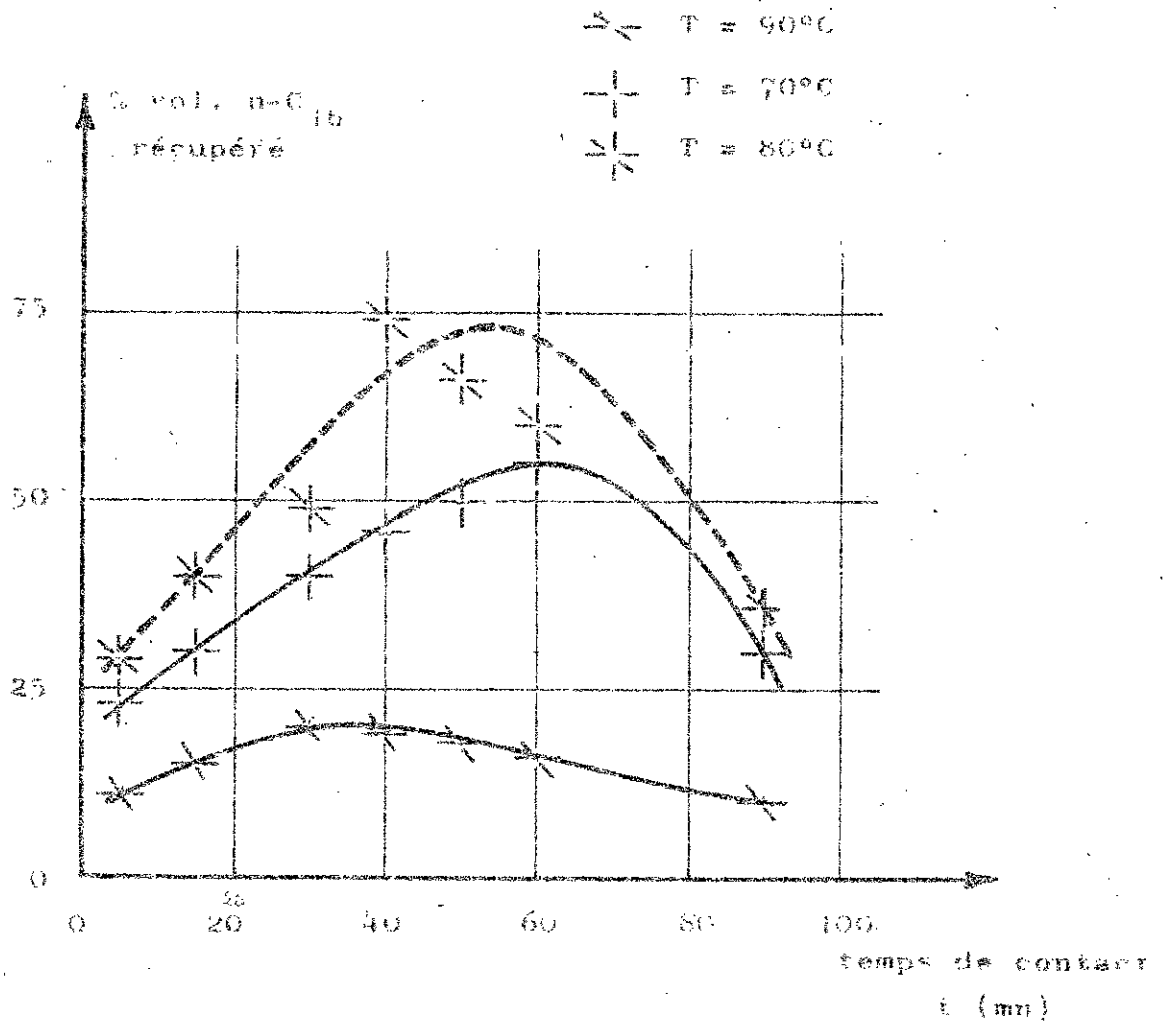


FIGURE 11 %vol.n-C₁₀ récupéré = f(t)

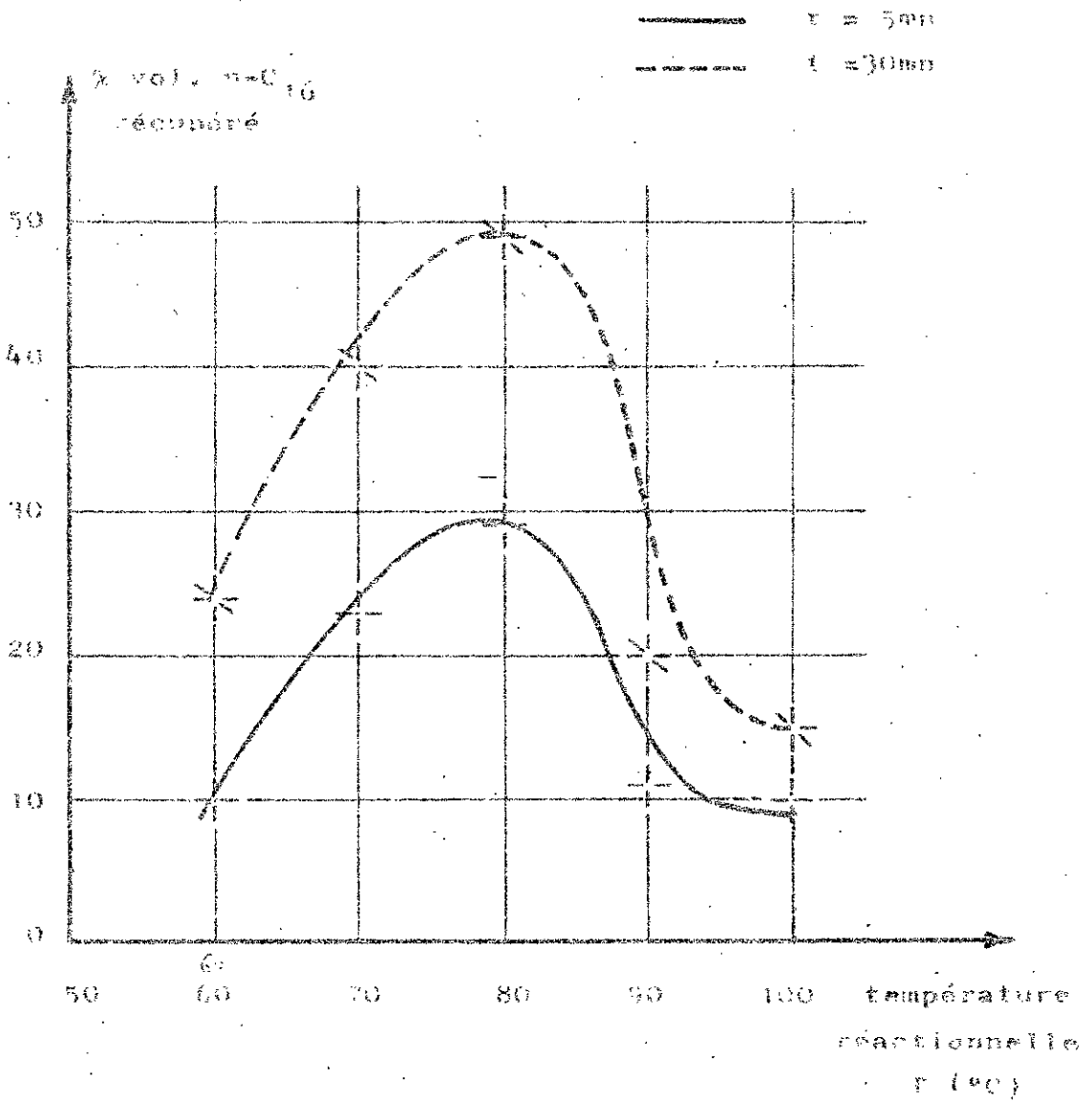


FIGURE 12 % vol. $n-C_{10}$ récupéré $\times f(T)$

pérature et durée de chauffage respectivement égaux à 80°C et 40 minutes tout en faisant varier la quantité d'urée.

Le tableau suivant (10) résume les résultats trouvés:

| | | | | |
|-----------------------------------------------------|----|----|----|----|
| quantité d'urée (g) | 10 | 15 | 20 | 30 |
| pourcentage volumique de n-C ₁₆ récupéré | 74 | 81 | 84 | 93 |

Tableau 10 Influence de la quantité d'urée en maintenant constant T à 80°C et t=40mn.

Après destruction du complexe, le pourcentage de n-C₁₆ récupéré augmente lorsque la quantité d'urée utilisée croit. Pour extraire la presque totalité de la normale paraffine, il est donc nécessaire de travailler avec une quantité d'urée de l'ordre de 30 grammes pour 5ml ou 4g de n-paraffine.

Par ailleurs, nous avons établi les équations des courbes expérimentales donnant le pourcentage de n-C₁₆ récupéré en fonction de la durée de chauffage, à différentes températures. T (°C).

Ces équations sont portées dans le tableau 11 ci-dessous.

| T (°C) | Equations des courbes |
|--------|-------------------------------------------------------------|
| 60 | $C_2 = 3,65 + 1,044t - 8,99 t^2$ |
| 70 | $C_2 = 18,46 + 0,950t - 0,014 t^2 + 2,90 \cdot 10^{-4} t^3$ |
| 80 | $C_2 = 19,60 + 1,600t - 0,011 t^2 - 0,50 \cdot 10^{-4} t^3$ |
| 90 | $C_2 = 7,07 + 0,800t - 0,015 t^2 - 0,76 \cdot 10^{-4} t^3$ |
| 100 | $C_2 = 7,60 + 0,370t + 6,0 \cdot 10^{-3} t^2$ |

Tableau 11 Equations des courbes donnant le pourcentage n-C₁₆ récupéré (C₂) en fonction de t (mn) à différentes températures.

Ces équations sont intéressantes, car elles permettent de prévoir la quantité de n-paraffine récupérable en fonction du temps à différentes températures.

a.6/ Complexation du normal octadécane (n-C₁₈)

Le mode opératoire de formation du complexe est le suivant:

Dans un ballon réactionnel, à une masse donnée d'urée (10g) est ajouté successivement 5g de n-C₁₈, 30ml de benzène utilisé comme solvant et enfin 10ml d'éthanol.

Après un temps de contact choisi t (mn), le mélange est filtré sur verre fritté de porosité 3.

L'analyse du n-C₁₈ récupéré après destruction du complexe à l'eau chaude (80-90°C) a été effectuée sur un chromatographe en phase gazeuse.

Dans le tableau 12 nous avons porté les pourcentages massiques de n-C₁₈ récupéré en faisant varier la température T (°C) et le temps de contact t (mn) du mélange réactionnel.

| t (mn) \ T (°C) | 1 | 2 | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 60 | 90 |
|-----------------|------|----|------|-----|------|----|------|------|------|------|
| 70 | -- | -- | -- | -- | 17,6 | -- | 30,6 | 49,4 | 60,8 | 31,8 |
| 80 | -- | -- | -- | 15, | 68 | 71 | 86 | 82,5 | -- | -- |
| 90 | -- | -- | 11,7 | 27 | 4,7 | 27 | -- | -- | -- | -- |
| 100 | 12,5 | 24 | -- | 83 | 18,1 | -- | -- | -- | -- | -- |

Tableau 12 Pourcentage massique de n-C₁₈ récupéré en fonction de T (°C) et t (mn).

A l'aide de ces résultats nous avons représenté sur la figure (13) les pourcentages massiques de n-C₁₈ récupéré en fonction du temps de contact à différentes températures.

De ce tableau, nous avons déduit les valeurs optimales de température et de temps que nous présentons dans le tableau 13 ci-dessous.

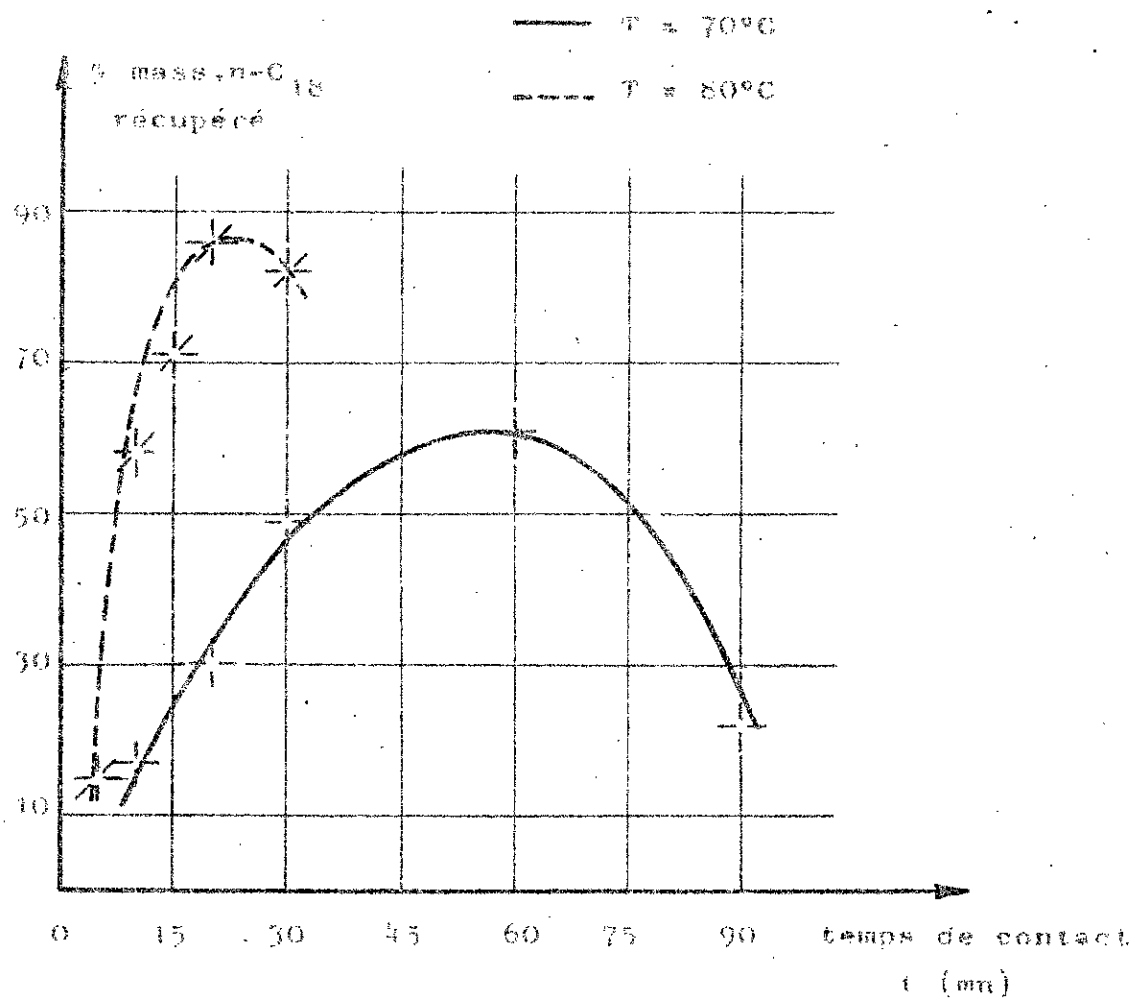


FIGURE 13 % mass. n-C₁₈ récupéré = f(t)

| | | | | |
|--------------------------------------------------|------|------|------|------|
| % massique optimum de n-C ₁₈ récupéré | 82,7 | 84,7 | 86,0 | 60,8 |
| Température réactionnelle T (°C) | 100 | 90 | 80 | 70 |
| Temps de contact t (mn) | 6 | 10 | 20 | 63 |

Tableau 13 Pourcentage de n-C₁₈ récupéré optimum en fonction de T (°C) et de t (mn).

Nous avons également sur la figure (14) l'abaque permettant d'obtenir les paramètres optima de température et de temps de contact pour un pourcentage massique de n-C₁₈ récupéré désiré.

Nous remarquons que les meilleures conditions de clathration du n-C₁₈ sont réalisées pour une température de 80°C et un temps de contact de 20 minutes .

Par ailleurs, pour un taux de récupération donné, deux possibilités s'offrent à nous; en effet, pour un taux de récupération de 84%, nous pouvons choisir un temps de contact de 10 minutes et une température de 90°C, soit un temps plus long de 30 minutes et une température de 75°C.

Il est à noter cependant que l'utilisation de températures élevées est à proscrire en raison de la forte évaporation qui en résulterait.

Nous avons également établi les équations des courbes expérimentales donnant le pourcentage de n-C₁₈ récupéré en fonction du temps de contact, à différentes températures T (°C).

Ces équations sont portées dans le tableau 14 ci-après.

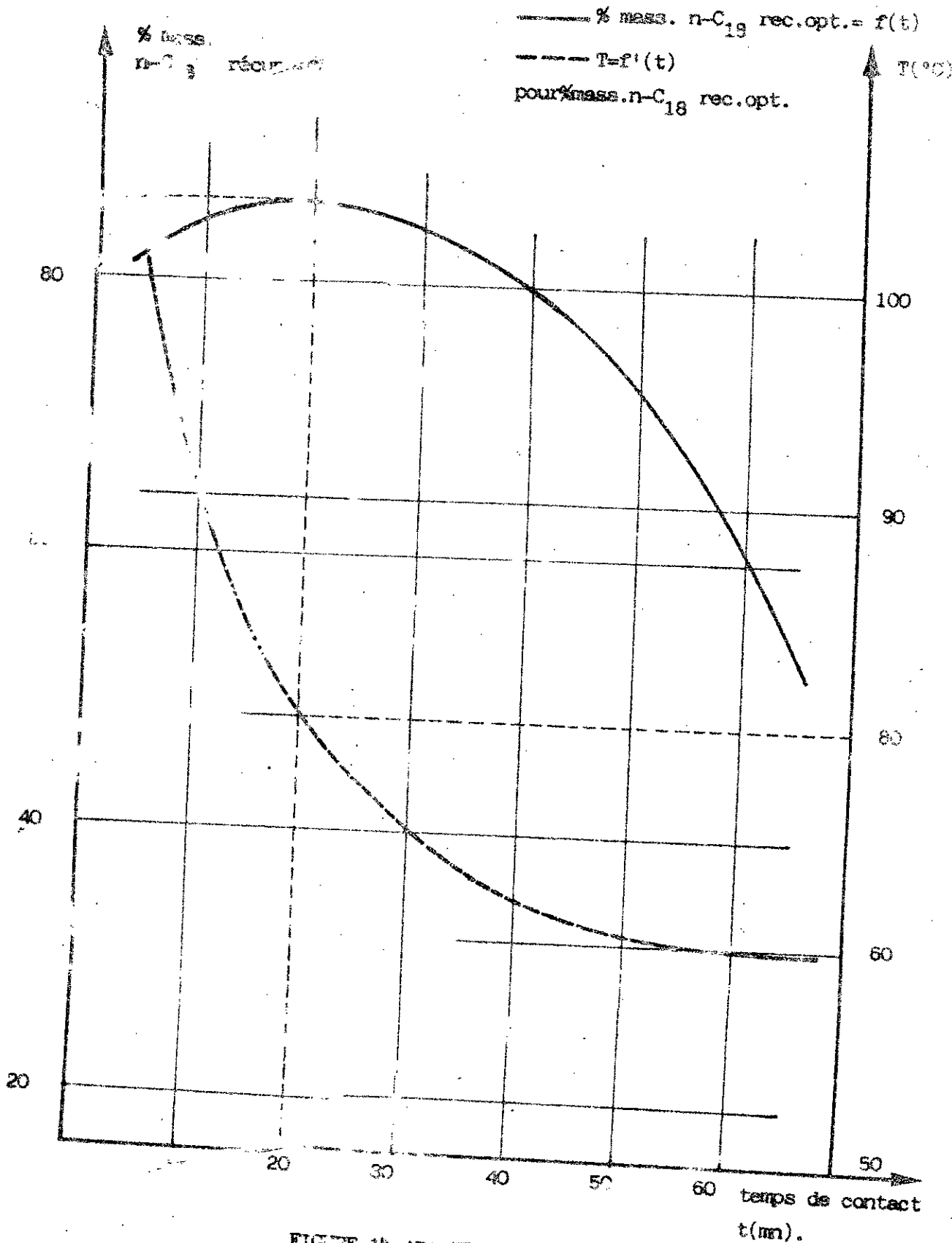


FIGURE 1A ABAQUE

| T (°C) | Equations des courbes |
|--------|--------------------------------------|
| 70 | $C_3 = - 6,84 + 2,51 t - 0,020 t^2$ |
| 80 | $C_3 = -22,79 + 9,85 t - 0,213 t^2$ |
| 90 | $C_3 = -77,90 + 32,10 t - 1,660 t^2$ |
| 100 | $C_3 = -29,00 + 38,35 t - 3,350 t^2$ |

Tableau 14 Equations des courbes donnant le pourcentage de n-C₁₀ récupéré en fonction du temps de contact t (mn) à différentes températures réactionnelles T (°C).

a.7/ Complexation du n-eicosane(n-C₂₀) par l'urée.

Nous traitons le mélange suivant dans un ballon réactionnel:

5 g de n-C₂₀
 10 ml de C₂H₅OH
 30 ml de C₆H₆

et 10 g d'urée

L'étude a porté d'abord sur l'optimisation de deux paramètres: le temps de contact t (mn) et la température réactionnelle T (°C).

Le tableau suivant 15 regroupe les résultats trouvés:

| t (mn) \ T (°C) | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 60 | 90 |
|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| 70 | - | - | - | - | - | 12 | 20 | - | 60 | - | 38 | 0,5 |
| 80 | - | - | - | 12 | - | 44 | 84 | 81 | 56 | 17 | - | - |
| 90 | - | - | 17 | 22 | 82 | 35 | 18 | - | - | - | - | - |
| 100 | 10 | 16 | - | 30 | - | 21 | 12 | - | - | - | - | - |

Tableau 15 Pourcentage massique de n-C₂₀ récupéré en fonction de T (°C), et t (mn).

A l'aide de toutes ces valeurs nous avons représenté le pourcentage massique n-C₂₀ récupéré en fonction du temps de contact t (mn) à différentes températures réactionnelles T (°C) (figure 15).

Nous remarquons que la meilleure température réactionnelle est de 80°C donnant le maximum en n-C₂₀ de 83,7% pour une durée de chauffage de 15 minutes.

Les valeurs optimales de n-C₂₀ récupéré sont très voisines pour des températures de 80°C, 90°C et 100°C, à l'exception de 70°C.

Aussi l'on pourrait choisir des temps de contact suffisamment courts et des températures assez élevées. En effet, plus la longueur de la chaîne paraffinique est grande, plus le complexe commence déjà à se former à la température ambiante.

Nous avons également étudié l'influence de la quantité d'urée. Pour cela, nous avons retenu les conditions optimales de température et de temps de contact suivantes: 80°C et 15 minutes.

Les résultats observés sont résumés dans le tableau 16 ci-après.

| | | | | |
|----------------------------------------|----|----|------|----|
| masse d'urée (g) | 10 | 15 | 20 | 30 |
| % massique n-C ₂₀ récupéré. | 84 | 89 | 92,5 | 98 |

Tableau 16 Influence de la quantité d'urée en maintenant constant T à 80°C et t à 15 mn.

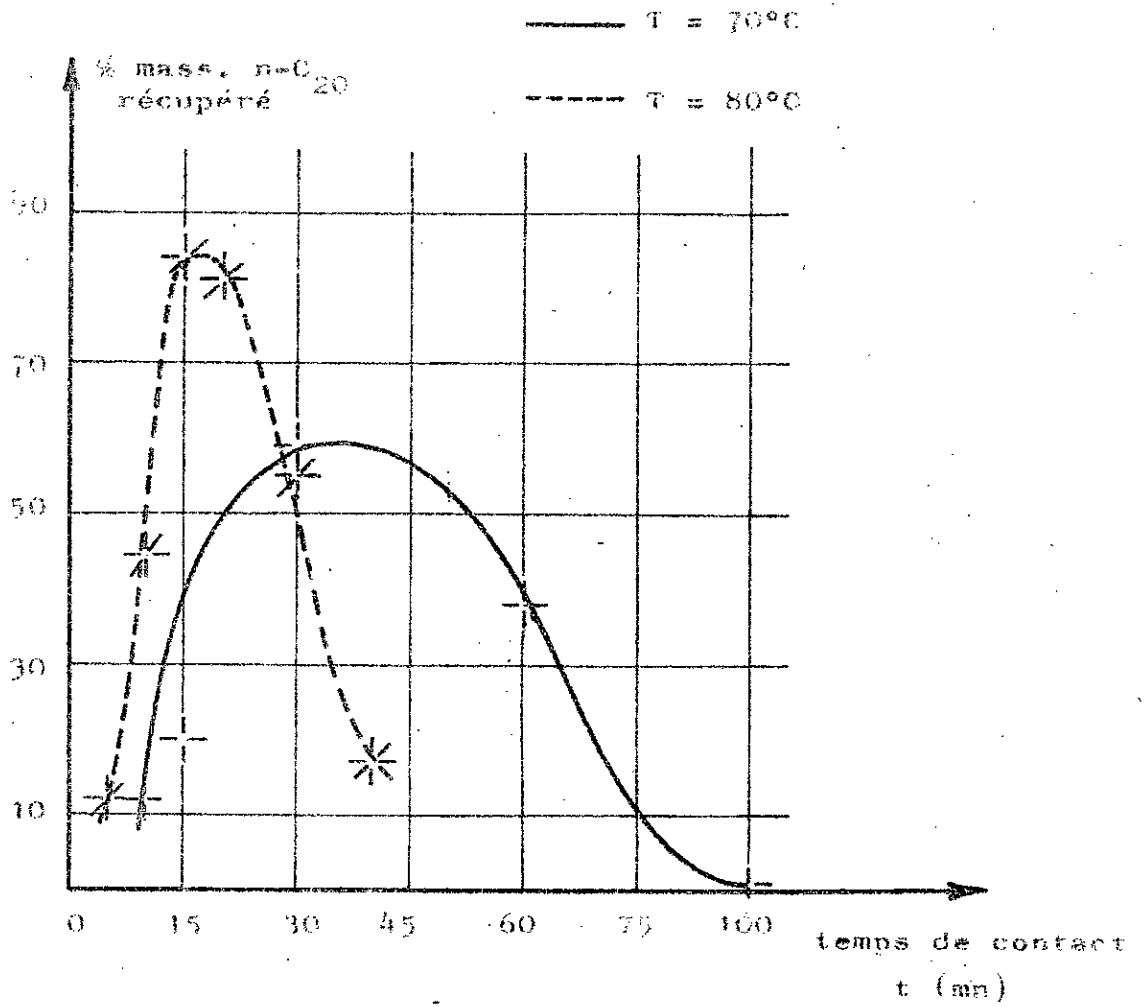


FIGURE 15 %mass. n-C₂₀ récupéré = f(t)

Nous remarquons que le taux de récupération de n-C₂₀ augmente avec la quantité d'urée, de sorte qu'à une masse d'urée de 30 g, la récupération serait totale en considérant les pertes.

Les équations des courbes expérimentales donnant le pourcentage massique de n-C₂₀ en fonction du temps de contact t (mn) à différentes températures T (°C), sont portées dans le tableau suivant 17 .

| T (°C) | Equations des courbes |
|--------|---------------------------------------------------------|
| 70 | $C = -45,54 + 6,84t - 0,12t^2 + 6,03 \cdot 10^{-4}t^3$ |
| 80 | $C = -52,06 + 17,11t - 0,61t^2 + 5,90 \cdot 10^{-3}t^3$ |
| 90 | $C = -33,25 + 19,86t - 1,11t^2$ |
| 100 | $C = -47,90 + 53,47t - 7,30t^2 + 0,26 t^3$ |

Tableau 17 Equations des courbes donnant le pourcentage de n-C₂₀ récupéré en fonction du temps de contact t (mn) à différentes températures.

b) En mélange

b.1/ Etude de la clathration du mélange (n-C₁₀+n-C₁₂).

Nous réalisons les expériences suivantes avec les mélanges (n-C₁₀, n-C₁₂) dont le rapport urée/n-paraffine a été pris égal à 2.

5 g de n-paraffines

10 ml de C₂H₅OH

30 ml de C₆H₆

et 10 g d'urée

La courbe d'étalonnage donnant l'indice de réfraction n_d²⁰ en fonction du pourcentage massique n-C₁₀/(n-C₁₀+ n-C₁₂) représentée sur la figure (16) nous sert comme base pour l'approche de la teneur n-C₁₀ ou n-C₁₂ dans les phases organiques

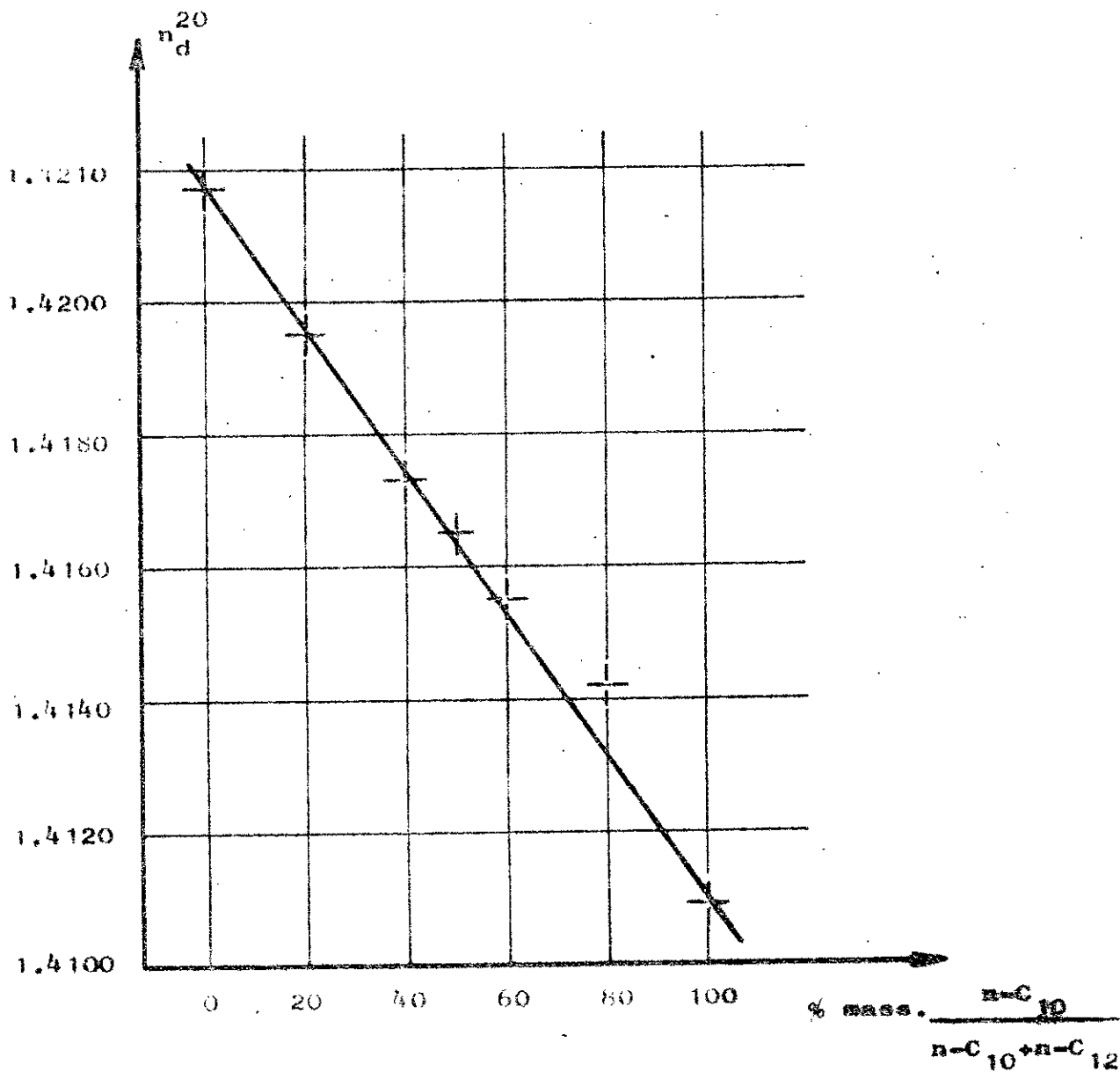


FIGURE 16 $n_d^{20} = f\left(\frac{n-C_{10}}{n-C_{10} + n-C_{12}}\right)$

recueillis .

En plus nous supposons que la phase organique recueillie après décomposition du complexe ne contient pas de benzène, mais juste les normales paraffines étudiées.

Les deux mélanges de normales paraffines sont connus qualitativement et quantitativement. Ils contiennent initialement:

a: 50 % de n-C₁₀

50 % de n-C₁₂

soit un rapport massique initial égal à 1.

b: 80 % de n-C₁₀

20 % de n-C₁₂

soit un rapport massique initial égal à 4

De la même façon, nous étudions les deux paramètres importants: le temps de contact t (mn) et la température réactionnelle T (°C).

Le tableau suivant (18) regroupe les pourcentages massiques de normales paraffines récupérées à partir des deux mélanges étudiés pour les différents temps de contact t (mn) et pour les deux températures réactionnelles choisies soit T à 70°C et T à 80°C.

| t (mn) \ T (°C) | | T (°C) | | | | | | | | | |
|---------------------|----|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| | | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 45 | 50 | 75 | 80 | |
| $\rho = 1$ | 80 | 35,6 | 37 | - | 44,4 | - | 47,4 | 38,5 | - | 32,6 | |
| | 70 | - | 32,6 | - | 38,5 | - | 43 | 51,9 | 35,6 | - | |
| $\rho = 4$ | 80 | 38,2 | - | 39,7 | - | 32,3 | - | 23,5 | - | - | |
| | 70 | 35,8 | - | 41,2 | - | 35,3 | - | 29,4 | - | - | |

Tableau 18 Pourcentage massique $(n-C_{10}/(n-C_{10} + n-C_{12}))$ récupéré en fonction de T (°C) et de t (mn).

La meilleure récupération de normales paraffines est celle pour un temps de contact de 60 minutes et une température réactionnelle de 70°C à partir d'un mélange de rapport initial n-C₁₀/n-C₁₂ égal à 1.

Ce phénomène peut s'expliquer par la complexation facile du n-C₁₂ - urée d'une part, d'autre part la cinétique d'évaporation du n-C₁₀ devant la complexation aux températures réactionnelles élevées à 70°C et 80°C.

La mesure de l'indice de réfraction des phases organiques recueillies après décomplexation par l'eau chaude à 80-90°C montre que dans tous les cas nous recueillons du n-C₁₀ et du n-C₁₂.

Il est possible de retrouver les pourcentages respectifs du n-C₁₀ et du n-C₁₂ récupéré à partir de la courbe d'étalonnage.

A l'aide des résultats portés dans le tableau 18, nous avons réussi d'établir les équations des courbes représentatives des taux de récupération des normales paraffines en fonction du temps de contact t (mn) aux deux températures réactionnelles.

Ces équations sont regroupées dans le tableau suivant 19:

| | T (°C) | Equations des courbes |
|-------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| φ = 1 | 80 | *C ₅ = 43,91 - 1,75t - 2,26.10 ⁻³ t ³ + 1,34.10 ⁻⁵ t ⁴ |
| | 70 | C = 47,82 - 1,85t + 0,067t ² - 5,88.10 ⁻⁴ t ³ |
| φ = 4 | 80 | C = 38,37 + 0,12t - 6,21.10 ⁻³ t ² |
| | 70 | C = 35,58 + 0,31t - 7,02.10 ⁻³ t ² |

Tableau 19 Equations des courbes donnant le pourcentage massique n-C₁₀/(n-C₁₀ + n-C₁₂) en fonction du temps t (mn) à différentes températures.
(*): C = +0,115 t²

b.2/ Etude de la complexation du mélange (n-C₁₂ + n-C₁₃).
les essais ont été réalisés avec le mélange suivant:

3 ml de n-C₁₂
1 ml de n-C₁₃
10 ml de CH₃OH
30 ml de C₆H₆

et 10 g d'urée.

Dans les conditions opératoires déjà optimisées pour le n-C₁₂ et n-C₁₃ séparément soit T=80°C et t=1 heure.

Nous obtenons un pourcentage volumique de normales paraffines récupérées de 100%.

Ce pourcentage est prévisible quand nous savons que les deux normales paraffines sont complexables totalement dans les conditions opératoires choisies.

b.3/ Complexation du mélange binaire (n-C₁₆ + n-C₁₈).

Dans un ballon réactionnel, à une masse d'urée de 10 grammes, 30 ml de benzène et 10 ml d'éthanol est ajouté dans un premier cas 5 grammes de mélange binaire n-C₁₆ et n-C₁₈ et dans un second cas 4 grammes.

La charge paraffinique (n-C₁₆ + n-C₁₈) a été préparée dans les rapports massiques n-C₁₆/(n-C₁₆ + n-C₁₈) égaux à 0,8; 0,5 et 0,2.

L'analyse de la phase paraffinique obtenue après destruction du gâteau à l'eau chaude (80-90°C) a été effectuée par mesure des indices de réfraction.

Au préalable, une courbe d'étalonnage donnant l'indice de réfraction "n" à 40°C en fonction du pourcentage massique en n-C₁₆ dans le mélange, a été établie (figure 17).

Pour chaque type de mélange paraffinique, nous avons étudié l'influence du temps de contact t et la température de complexation T (°C).

Nous avons pu constater que le rapport massique du mélange de n-paraffines récupérées augmentait avec le temps de contact.

Ainsi, nous remarquons qu'un temps de contact court favorise

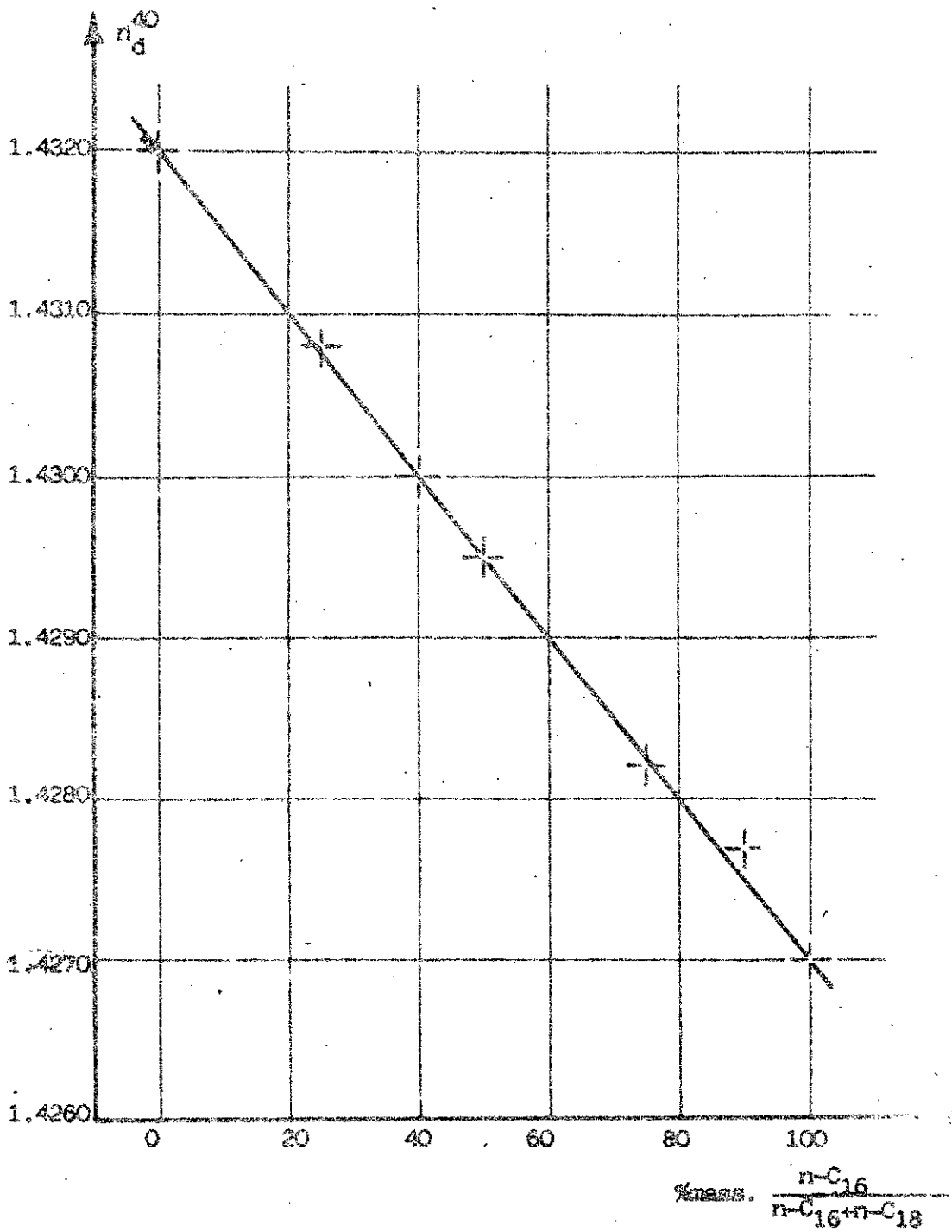


FIGURE 17. $n_d^{40} = f\left(\% \text{mass. } \frac{n-C_{16}}{n-C_{16} + n-C_{18}}\right)$

la formation du complexe n-C₁₈-urée, et inversement un temps assez long déplace l'équilibre en favorisant la formation du complexe n-C₁₆-urée.

Nous voyons bien que la facilité de formation du complexe n-paraffine--urée croit avec l'augmentation de la longueur de la chaîne.

Le taux de récupération maximum de n-C₁₈ est obtenu pour un temps de 20 minutes alors que celui du n-C₁₆ est de 40 minutes.

Par ailleurs, nous avons étudié l'influence de la température de complexation pour ce mélange binaire, et pour les rapports massiques $n-C_{16}/(n-C_{16}+n-C_{18})$ égal à 0,8; 0,5 et 0,2.

L'examen des résultats obtenus montre qu'une élévation de la température favorise la complexation du n-C₁₈ lorsque les rapports massiques sont supérieurs à 0,5 et ce quelque soit le temps de contact, figures (18) et (19).

La complexation du n-C₁₆ n'intervient qu'à une température de 80°C et pour des temps de contact supérieurs à 20 minutes.

b.4/ Etude du mélange (n-C₁₀+n-C₁₂+n-C₁₄)

Nous considérons un mélange ternaire de composition massique initiale: n-C₁₀ ; n-C₁₂ ; n-C₁₄ respectivement 3;3;4.

Le mélange réactionnel en lui même n'est autre que:

5 g n-paraffines (n-C₁₀ + n-C₁₂ + n-C₁₄)

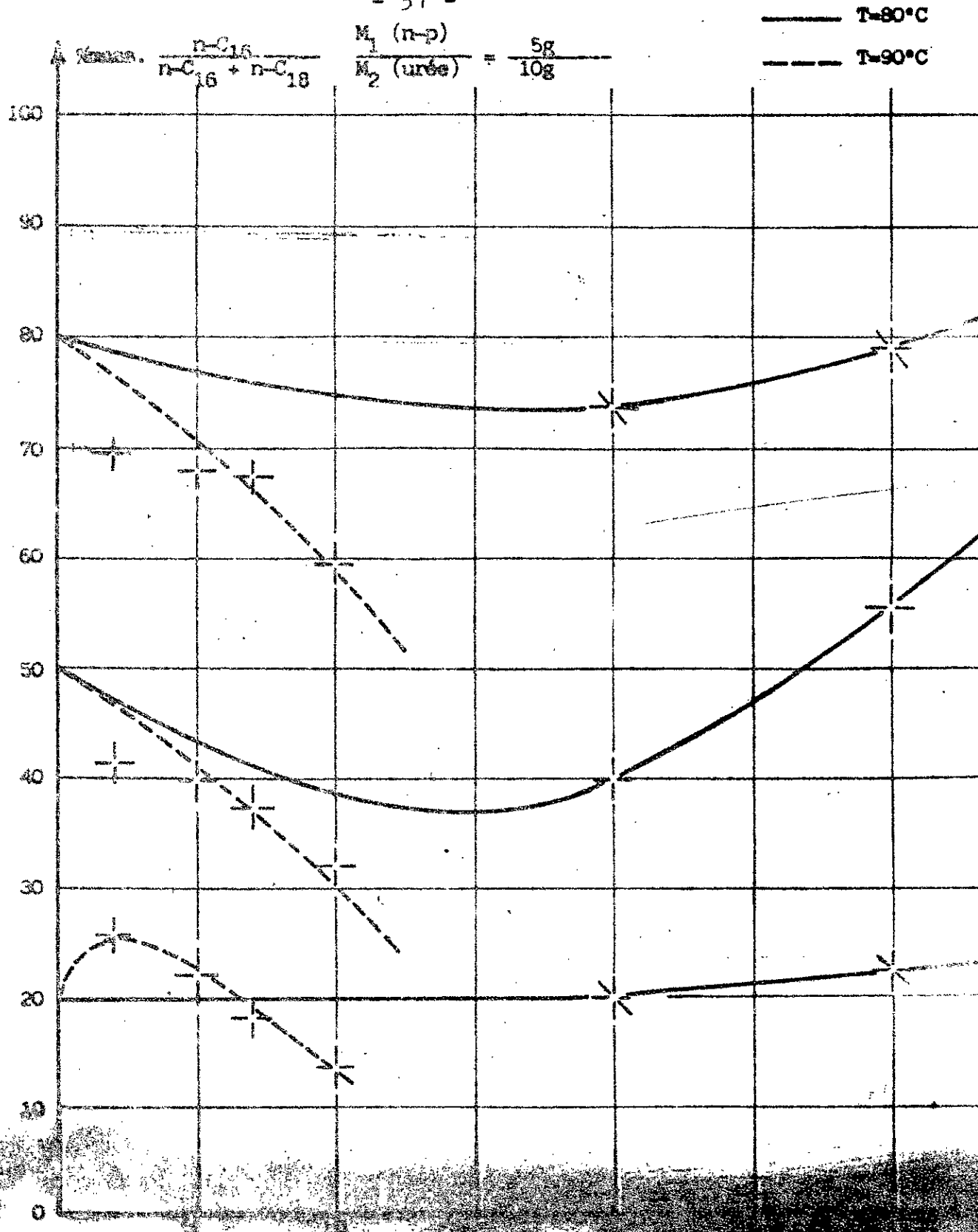
10 ml de C₂H₅OH

30 ml de C₆H₆

et 10 g d'urée

a: Influence de la température réactionnelle T (°C) et du temps de contact t (mn).

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau 20 ci-après:



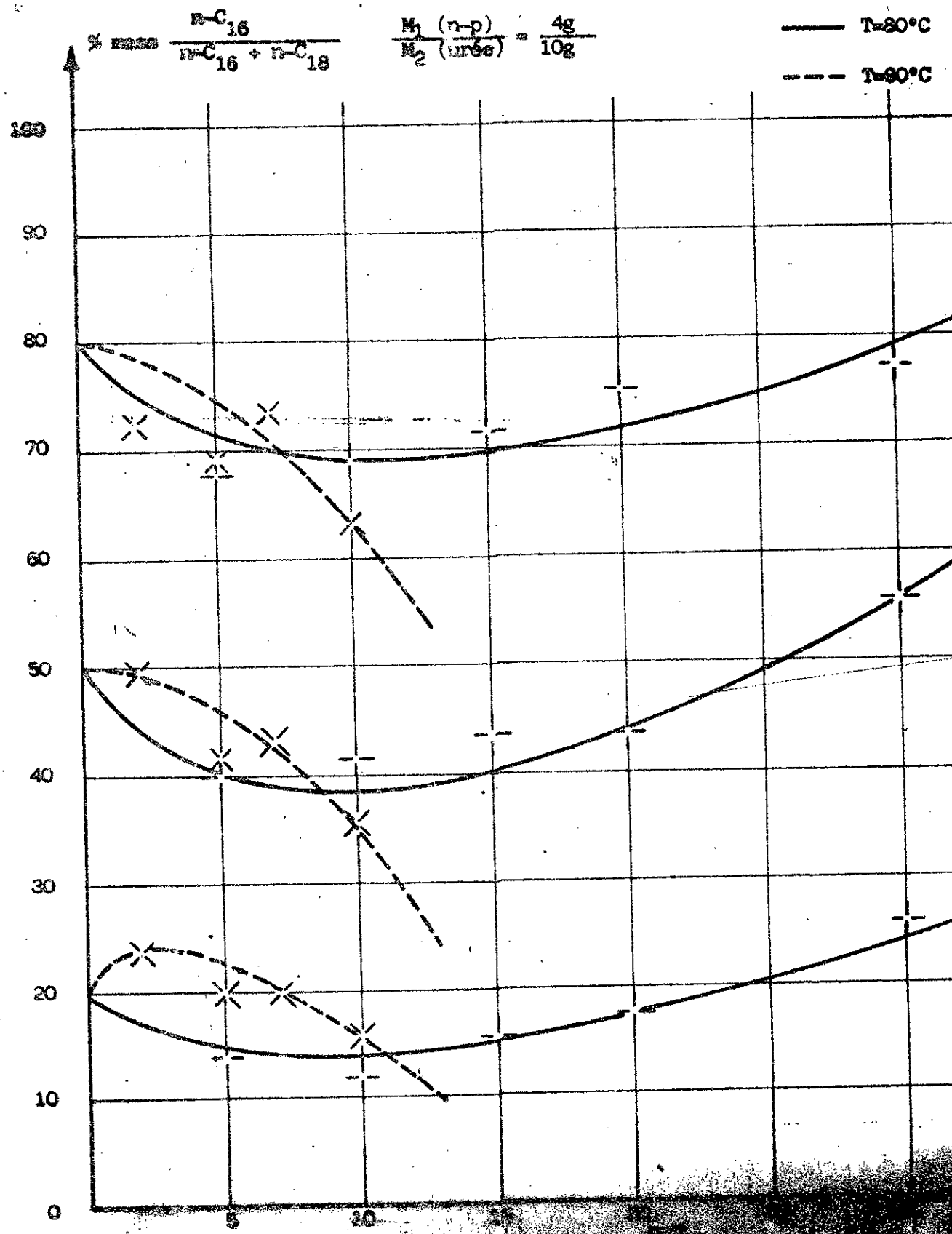


FIGURE 1

| T(°C) \ t (mn) | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 45 | 60 | 75 | 90 |
|----------------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 50 | - | - | - | 41,4 | - | 51,2 | 57,7 | 52,6 | 42,1 |
| 70 | - | 21 | 34,6 | - | 49,6 | - | 45,1 | - | - |
| 80 | 40 | 48,1 | 45,1 | - | 30 | - | 28,6 | - | - |

Tableau 20 Pourcentage n-paraffines*récupérées en fonction de T. (°C) et t (mn).

(*) n-paraffines : n-C₁₀ + n-C₁₂ +n-C₁₄.

Les courbes suivantes donnent la quantité globale de paraffines récupérées en fonction du temps de contact t (figure 20) à différentes températures réactionnelles T (°C).

Nous remarquons que les meilleures conditions opératoires pour récupérer le maximum de normales paraffines sont les suivantes T=50°C et t=60mn le pourcentage massique global récupéré optimum est égal à 57 % .

Le maximum de récupération de n-paraffines se déplace vers des temps de contact plus longs quand la température T diminue.

Pour un temps de contact t = 60 mn, nous obtenons un maximum de récupération dans un large domaine de température 50 - 64 °C.

b:Influence de la quantité d'urée.

Pour l'étude de ce paramètre,nous avons fixé les paramètres de température et de temps à 50°C et 60 minutes et nous avons fait varier la quantité d'urée .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 21 ci-après.

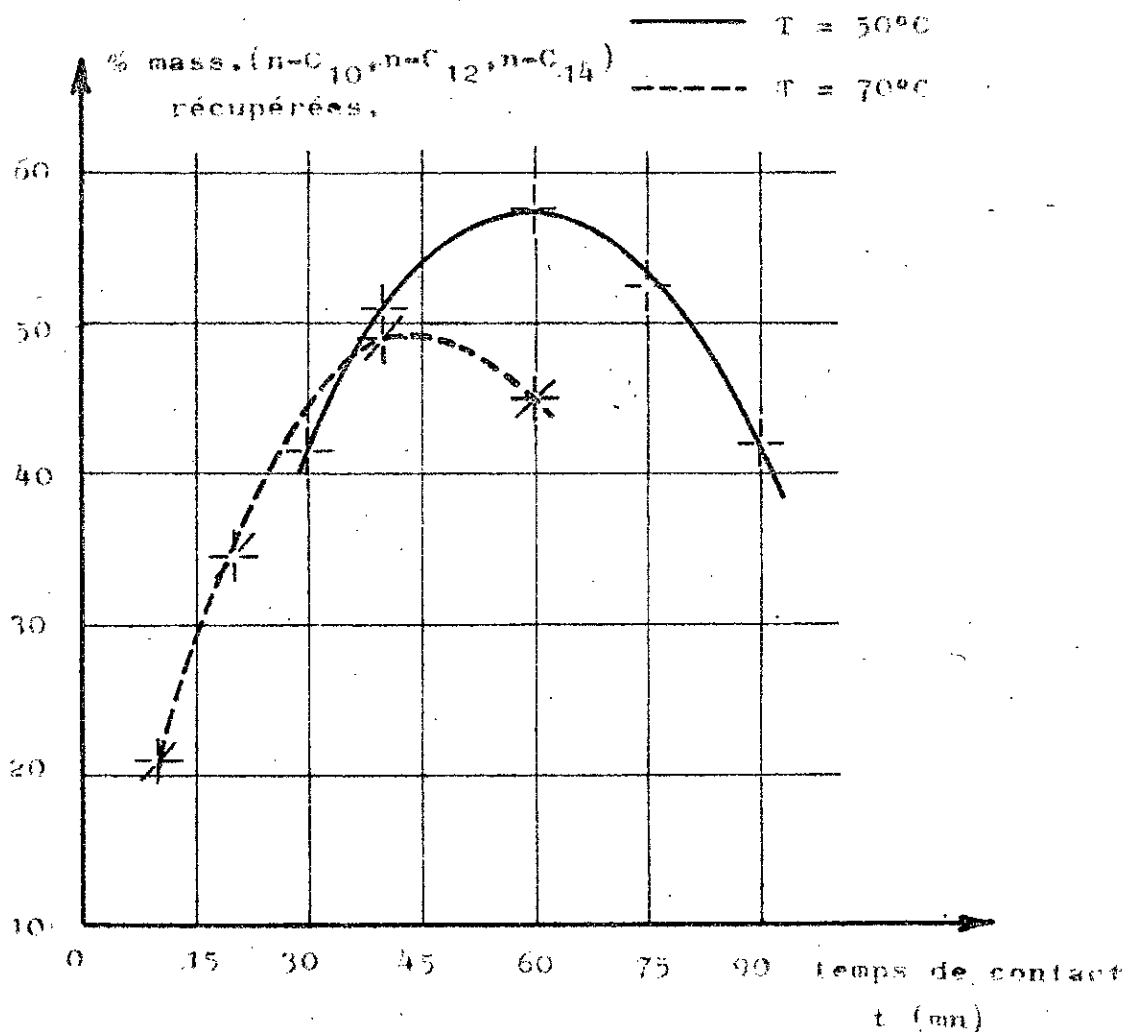


FIGURE 20 % mass. n-paraffines = f (t)

| | | | | |
|---------------------------------------------------------------|----|----|------|----|
| Quantité d'urée (g) | 10 | 15 | 20 | 30 |
| Pourcentage massique global n-paraffines récupérées (%) | 57 | 70 | 76,6 | 84 |

Tableau 21 Influence de la quantité d'urée en maintenant constant T à 80°C et t à 60 mn.

L'augmentation de la quantité d'urée avec les conditions optimales citées a pour effet d'accroître le taux de récupération des normales paraffines.

Les équations des courbes représentées dans la figure (20) donnant le pourcentage de normales paraffines en fonction du temps t à différentes températures T (°C) sont portées dans le tableau(22) suivant:

| T (°C) | Equations des courbes |
|--------|---------------------------------------------------------|
| 50 | $C = - 4,32 + 2,00t - 0,016t^2$ |
| 70 | $C = + 2,00 + 2,11t - 0,020t^2$ |
| 80 | $C = + 31,98 + 2,28t - 0,098t^2 + 9,8 \cdot 10^{-4}t^3$ |

Tableau 22 Equations des courbes donnant le pourcentage des n-paraffines récupérées en fonction du temps t (mn) à différentes températures T (°C)

b.5/ Etude du mélange (n-C₁₂ + n-C₁₃ + n-C₁₄).

Un seul essai a été réalisé en prenant:

1 ml de n-C₁₂

1 ml de n-C₁₃

2 ml de n-C₁₄

10. ml de CH₃OH

30. ml de C₆H₆

et 10 g d'urée

Ce mélange a été porté aussi à $T = 80^{\circ}\text{C}$ et pour une durée de chauffage de 60 minutes.

Nous obtenons un pourcentage volumique du mélange de 92,5%.

// Conclusion:

Lors de cette étude, il a été remarqué que les réactions ne sont plus les mêmes selon qu'il s'agisse de mélanges simples ou complexes. En effet:

1 : Pour les mélanges simples, la formation du complexe reste très difficile même dans les conditions opératoires optimales

Ceci provient de deux faits: de la longueur de la chaîne d'une part (par exemple n-octane: n-C₈), et de la compétition entre la température de réaction et la vitesse d'évaporation d'autre part.

2 : La quantité d'urée nécessaire pour former le complexe augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée à partir d'un certain nombre d'atome de carbone.

3 : Il existe, pour chaque normale paraffine à nombre d'atome de carbone donné, une température et un temps de contact optima qui permettent de récupérer le maximum de normale paraffine.

4 : Dans le cas des mélanges complexes, le complexe ne peut être formé en appliquant les conditions opératoires optimales trouvées pour les mélanges simples. Cependant, en changeant certains paramètres telles que les quantités d'urée et d'activateur, la nature du solvant et la température de formation du complexe, nous pouvons extraire les paraffines, mais la cinétique de réaction reste faible.

2) Etude de la fraction pétrolière: Gas oil

Introduction:

Une fraction pétrolière est un mélange complexe de plusieurs dizaines, voire une centaine d'hydrocarbures; sa caractérisation n'est pas des plus aisées; aussi fait-on appel à certaines propriétés physiques afin d'en étudier le comportement physico-chimique.

Parmi ces dernières, nous pouvons citer : la distillation qui nous permet d'atteindre en dehors des points initiaux et finaux, les températures intermédiaires correspondants aux pourcentages distillés (courbe de distillation A S T M); la densité, l'indice de réfraction, le point d'éclair, le point de feu et l'indice de cétane correspondant à des normes d'analyse bien spécifiques. Toutes ces propriétés font l'objet de normes d'analyses bien spécifiques de chaque pays (ASTM, AFNOR, DIN, ...)

a) Analyses physiques de la coupe pétrolière considérée:

Ga Oil.

Nous avons choisi une coupe renfermant potentiellement les paraffines désirées.

Les caractéristiques physiques mesurées pour une coupe gas oil sont représentées ci-après:

| | |
|----------------------------|---------------------|
| Point initial d'ébullition | P.I. = 152 °C |
| Point final d'ébullition | P.F. = 320 °C |
| Indice de réfraction | $n_d^{20} = 1,4670$ |
| Densité | $d_4^{20} = 0,839$ |
| Point d'aniline | P.A. = 81 °C |

Ce gas oil est à tendance paraffinique, son point d'aniline étant élevé.

b) Analyse par chromatographie en phase gazeuse.

A côté de ces informations, il a été nécessaire de faire une analyse fine de constituants du gas oil et afin de repérer les normales paraffines de la fraction pétrolière, l'analyse

qualitative a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse.

L'appareil est du type F 17 ,Perkin Elmer.

Les conditions opératoires, maintenues inchangées durant les manipulations, sont les suivantes:

Gaz vecteur He (N55) , débit = 12 ml.mn^{-1} , pression d'entrée égale à 2 bars.

Détecteur et température du catharomètre à 350°C .

Colonne en acier inoxydable L = 2m ; $\phi_{\text{int}} = 4 \text{ mm}$.

Phase stationnaire: 2,5% d'OV-17 sur chromosorb, G AW DMCS 80/100 mesh.

Température de colonne: programmation de 100 à 280°C à raison de $4 \text{ }^\circ\text{C.mn}^{-1}$.

Température de l'injecteur: 300°C

Vitesse de papier: $2,5 \text{ mm.mn}^{-1}$ et sensibilité = 1.

De cette analyse par chromatographie en phase gazeuse, les normales paraffines de la coupe pétrolière gas oil ont été identifiées sauf pour les normales paraffines ($n\text{-C}_{19}$:n-nona-décane; $n\text{-C}_{21}$:heneicosane ; $n\text{-C}_{22}$:n-docosane et $n\text{-C}_{23}$:n-tri-cosane.

Ce gas oil contient donc quatorze paraffines, qui ont la plupart été identifiées à l'aide des étalons de référence.

La présence de quelques pics dans le chromatogramme à des distances et des temps de rétention bien équidistants l'un de l'autre nous a conduit à reconnaître ces paraffines par leur temps de rétention réduit, en faisant l'hypothèse de prendre comme temps de rétention de gaz vecteur celui de la normale paraffine n-décane ($n\text{-C}_{10}$).

Cette identification a été possible en traçant $(t_r - t_g)/t_g$ en fonction du nombre d'atome de carbone (figure 21), tableau(23)

3) Optimisation des paramètres.

Complexation de la fraction pétrolière: Gas oil.

En application de la première partie de ce travail, le but de cette étude a consisté à extraire le maximum de normales

| Nombre d'élusés de siphone | Temps de rétention (mn) | $\frac{t_r - t_0}{t_0}$ | Pourcentage quantitatif (%) |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 10 | $t_0 = 5mn30s$ | - | 4,0 |
| 11 | 8 | 0,42 | 6,1 |
| 12 | 11 | 0,92 | 8,1 |
| 13 | 14 | 1,55 | 9,7 |
| 14 | 18 | 2,19 | 11,6 |
| 15 | 21 | 2,82 | 11,6 |
| 16 | 25 | 3,43 | 9,0 |
| | 28 | 4,03 | 3,7 |
| 17 | 31 | 4,57 | 8,0 |
| 18 | 34 | 5,11 | 6,8 |
| 19 | 37 | 5,68 | 3,7 |
| 20 | 40 | 6,07 | 3,4 |
| 21 | 42,30s | 6,53 | 3,4 |
| 22 | 45 | 6,96 | 2,3 |
| Nombre total de coefficients=14 | --- | --- | % Total=100 |

Tableau: 23 Résultats obtenus à partir de l'analyse
par chromatographie en phase gazeuse.

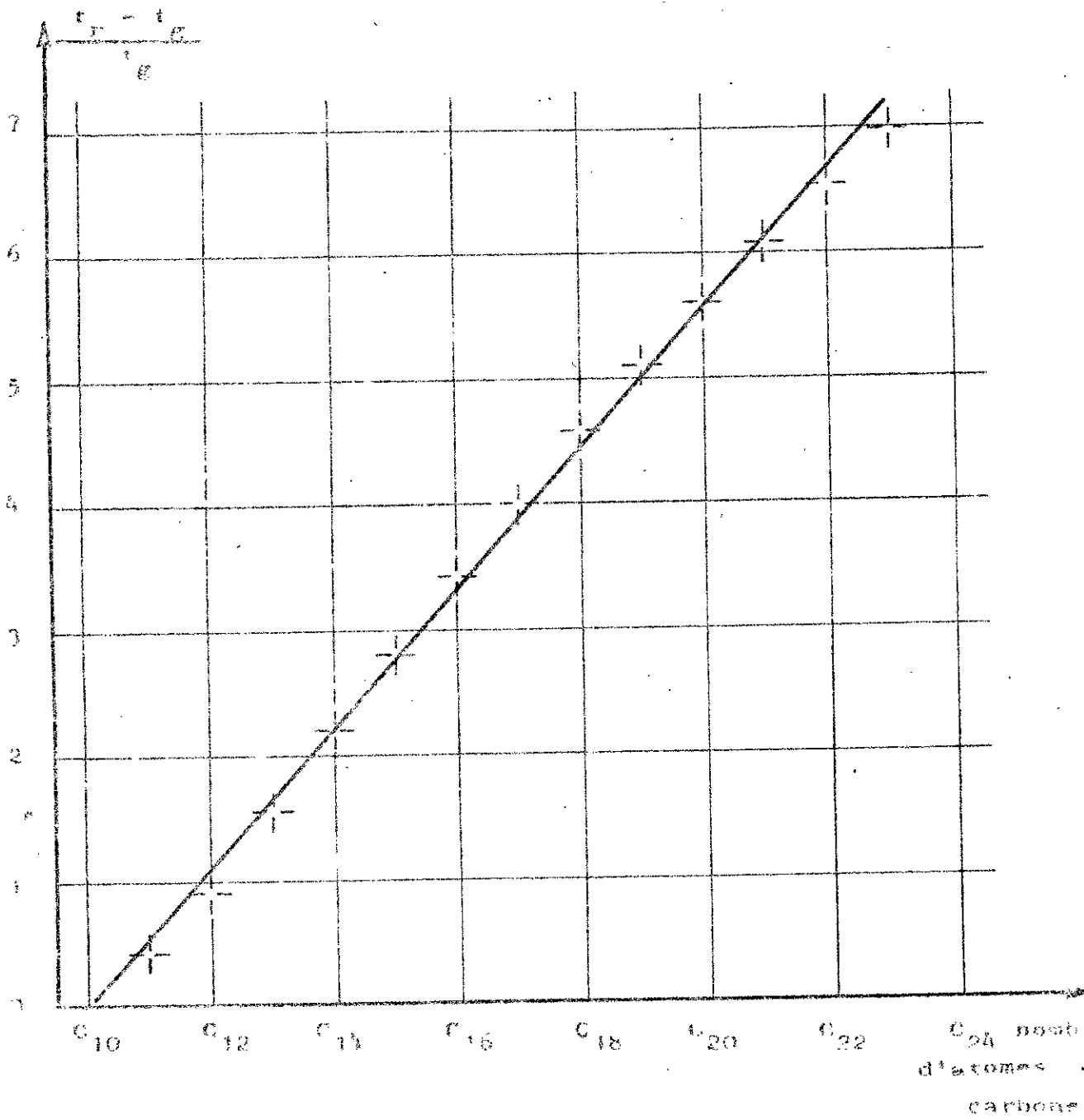


FIGURE 21 $\frac{t_g - t_g}{t_g} = f(\text{nombre d'atomes de carbone})$

avec $t_g = t_g$ du n-décane

paraffines de ce gas oil, pour cela les meilleures conditions opératoires ont été cherchées.

a) Influence de la température réactionnelle et du temps de contact.

Tenant compte, à la fois des optimums de conditions opératoires précédents et de la nature des paraffines présentes, nous avons procédé comme suit:

Pour la première série de réaction de déparaffinage, nous avons mélangé 20 ml de gas oil, 20 ml de benzène (solvant), 20 g d'urée et 10 ml et (ou) 30 ml d'alcool jouant le rôle d'activateur.

Notre choix s'est porté sur le méthanol et l'éthanol. La condensation des vapeurs a faite par un réfrigérant à serpent. Les températures de réaction et les temps de contact variaient respectivement de 60 à 90 °C et 5 à 50 mn.

a.1/ L'activateur est le méthanol.

Les tableaux (24a) et (24b) ci-après regroupent les rendements des normales paraffines dans la fraction pétrolière déparaffinée avec le méthanol pris comme activateur pour des volumes respectifs 10 ml et 30 ml, aux différents temps de contact t (mn) et températures réactionnelles T (°C).

| $T(^{\circ}C)$ \ t (mn) | 5 | 10 | 30 | 40 | 50 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|
| 60 | 49,4 | 33,7 | 28,2 | 46,6 | 58,2 |
| 70 | 25,6 | 25,6 | 43,4 | 60,8 | 71,0 |
| 80 | 47,8 | 37,4 | 40,4 | 45,0 | 60,8 |

Tableau:24a

| $T(^{\circ}C)$ \ t (mn) | 5 | 10 | 30 | 40 | 50 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| 60 | 23,3 | 21,4 | 22,4 | 24,8 | 28,8 |
| 70 | 24,8 | 21,6 | 34,4 | 55,0 | 60,6 |
| 80 | 39,0 | 34,0 | 25,4 | 19,6 | 19,6 |

Tableau: 24b

Tableaux (24a) et(24b): rendements des n-paraffines restants dans le filtrat avec 10 ml et 30 ml de méthanol.

Les courbes représentatives des valeurs citées dans les tableaux ci-dessus montrent que le meilleur temps de contact pour le mélange réactionnel est de 10 minutes et une température de chauffage de 80°C avec un volume d'activateur de 30 ml (figures: 22 et 23).

A 90°C , il est possible que les tensions de vapeur de l'activateur et du benzène devenant de plus en plus importante ainsi que la stabilité de l'urée qui diminue, feront que le complexe n-paraffine-urée , s'il se forme , aura une faible durée de vie. C'est pour cela que la température limite de travail a été choisie comme pour les paraffines à 80°C.

a.2/ L'activateur est l'éthanol.

Dans le but de voir l'effet de l'activateur; nous avons utilisé l'éthanol.

Deux autres tableaux (25a) et (25b) respectifs aux volumes d'éthanol 10 et 30 ml , s'ajoutent aux tableaux (24a) et(24b) et regroupent eux aussi les rendements en normales paraffines restants dans la phase déparaffinée.

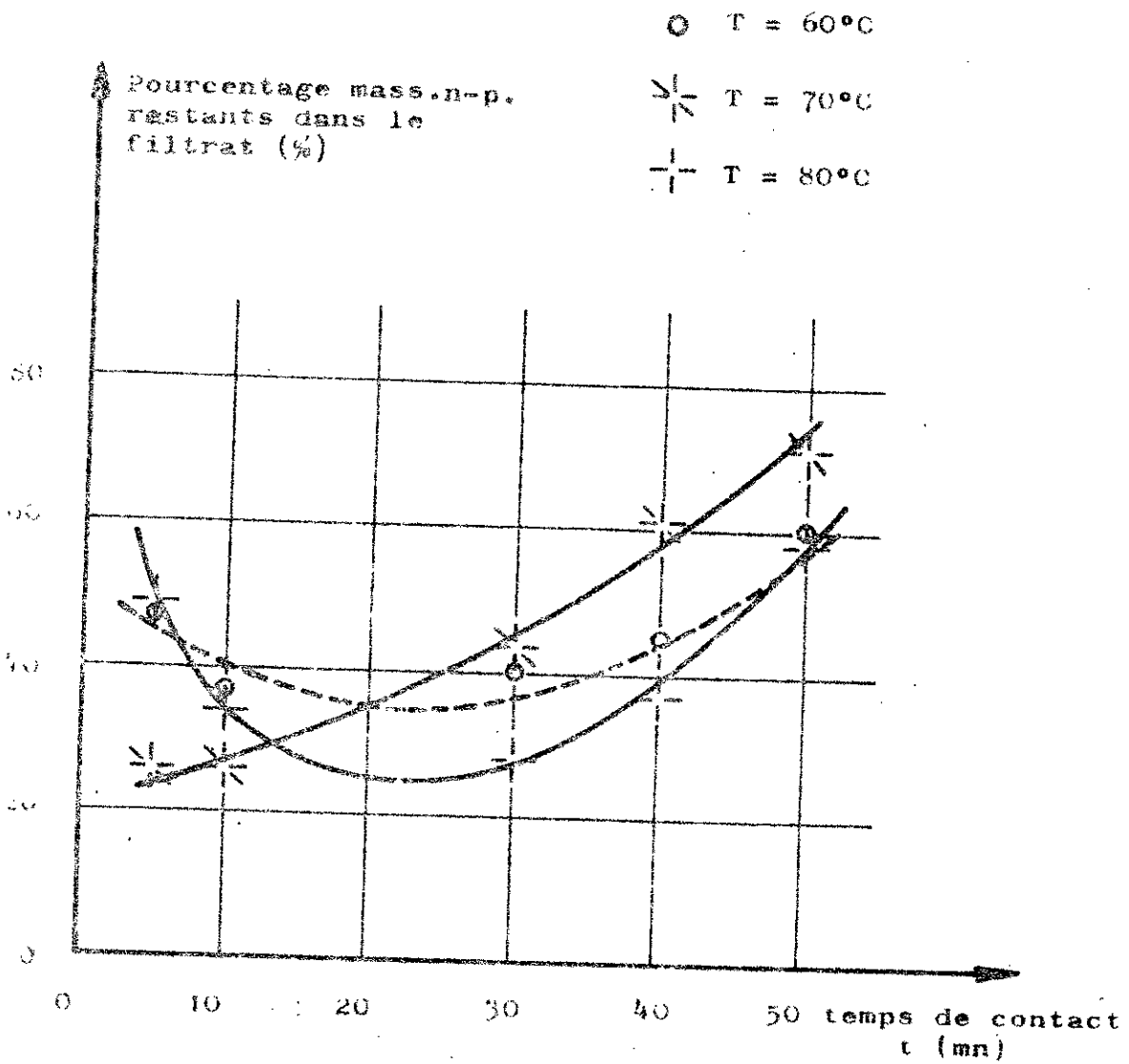


Figure:22 Pourcentage massique n-paraffines restants dans le filtrat = f (t).

Avec 20 ml de Gas oil
20 ml de benzene
20 g d'urée
10 ml de méthanol

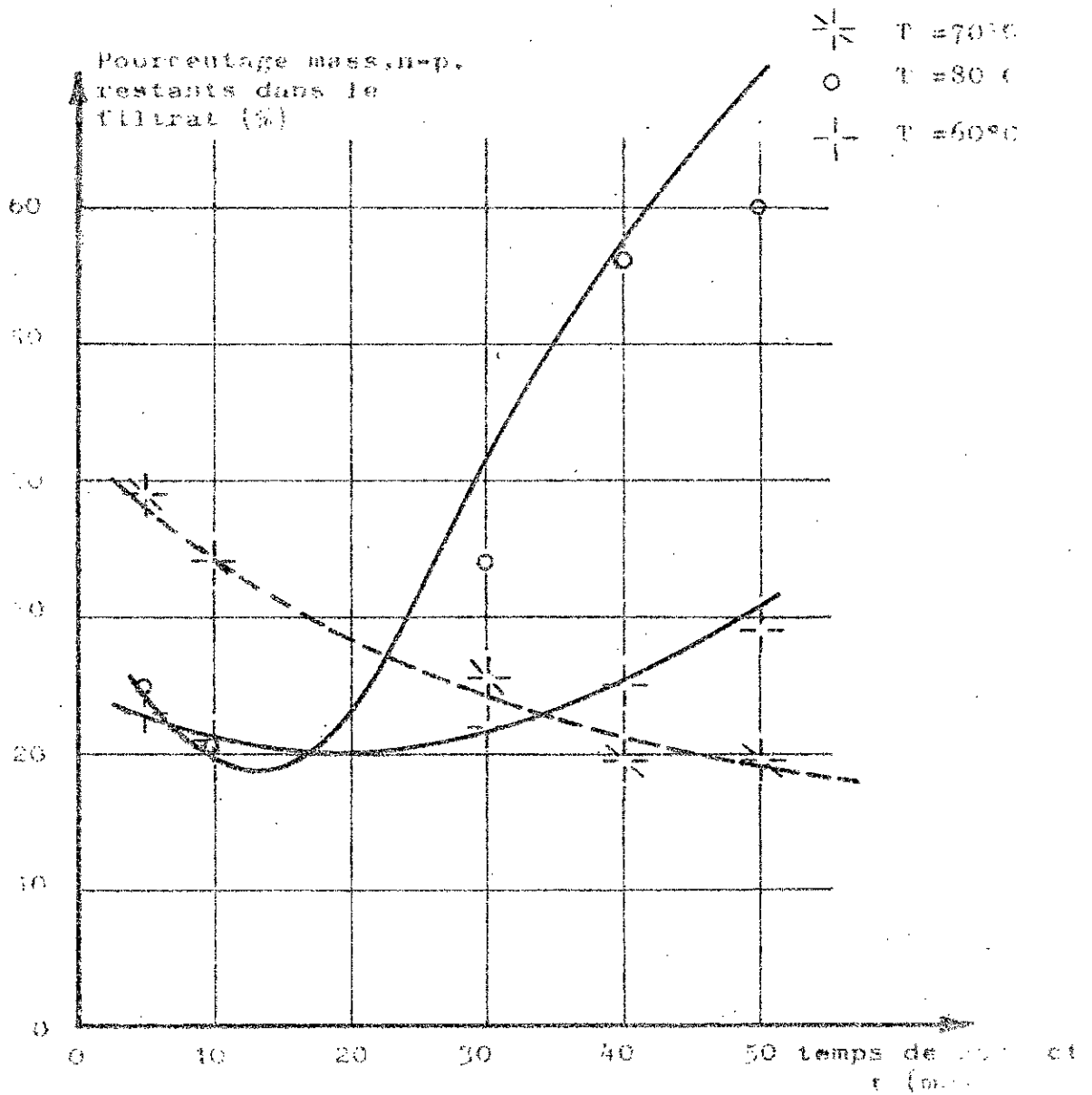


Figure:2) Pourcentage massique n-paraffines restants dans le filtrat = f (t).

Avec 20 ml de Gas-oil
20 ml de Benzène
20 g d'urée
30 ml de méthanol

| $T(^{\circ}C)$ \ t (mn) | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 60 | 72,9 | 67,4 | 63,8 | 58,4 | 51,0 | 69,2 |
| 70 | 69,2 | 67,4 | 61,9 | 58,4 | 63,8 | - |
| 80 | 67,4 | 63,8 | 60,2 | - | 67,4 | - |

Tableau: 25a

| $T(^{\circ}C)$ \ t (mn) | 5 | 10 | 30 | 40 | 50 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| 60 | 34,6 | 34,0 | 34,7 | 36,1 | 39,2 |
| 70 | 29,8 | 20,0 | 27,0 | 32,8 | 40,0 |
| 80 | 28,0 | 19,2 | 32,4 | 41,4 | 51,8 |

Tableau: 25b

Tableaux (25a) et (25b) Rendement des n-paraffines dans la fraction déparaffinée avec 10 et 30 ml d'éthanol.

Les courbes représentatives pour chacun des tableaux (25a) et (25b) sont portées respectivement sur les figures (24) et (25).

Le meilleur taux de récupération des normales paraffines correspond au plus faible pourcentage récupéré dans la phase déparaffinée.

Les conditions opératoires désirées pour ce cas restent les mêmes que celle du méthanol T à 80°C et t à 10 minutes.

En comparant, les deux types d'activateur, il semble a priori que l'éthanol donne un meilleur rendement, cependant pour une étude technico-économique d'autres éléments du coût devraient entrer en jeu (disponibilité, coût). Cette étude est reprise plus loin dans le travail.

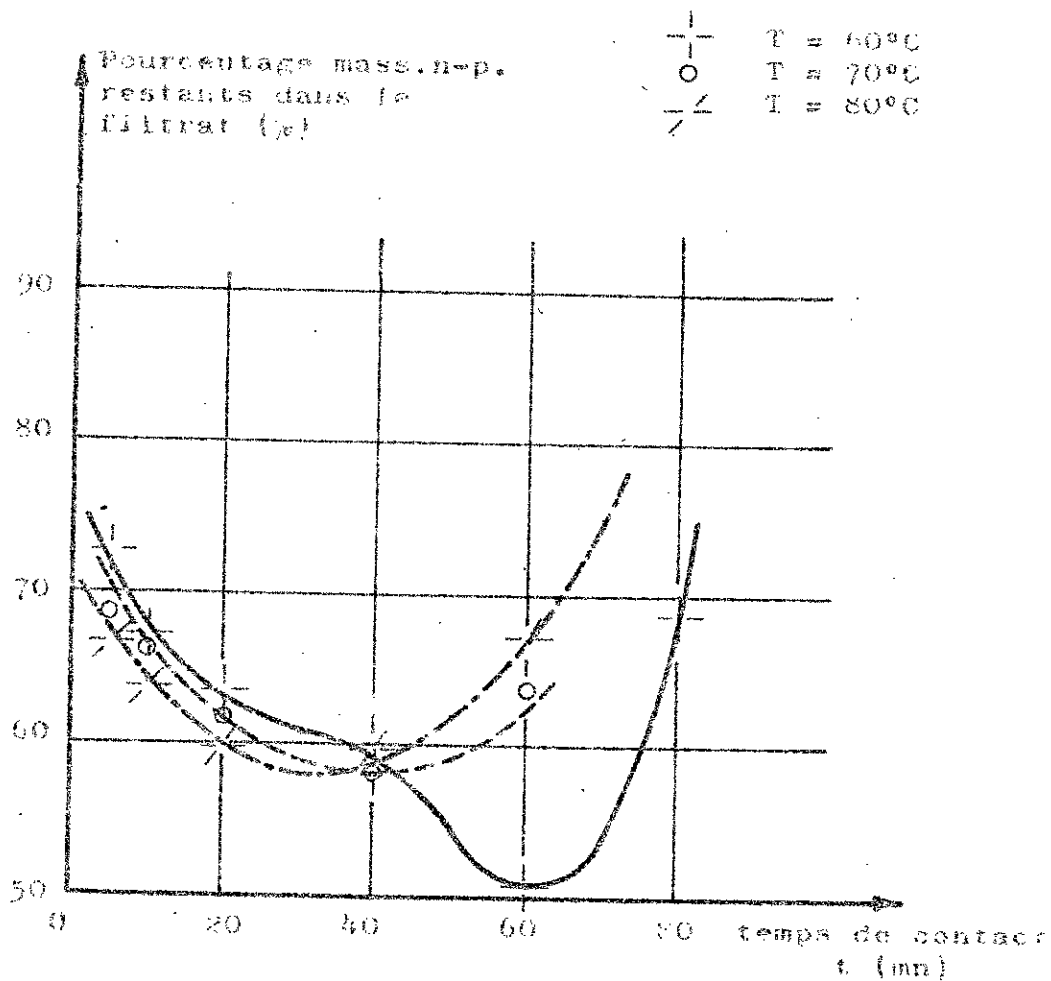


Figure: 24 Pourcentage massique n-paraffines
restants dans le filtrat = f (t).

Avec 20 ml de vas oil
20 ml de benzene
20 g d'urée
10 ml d'éthanol

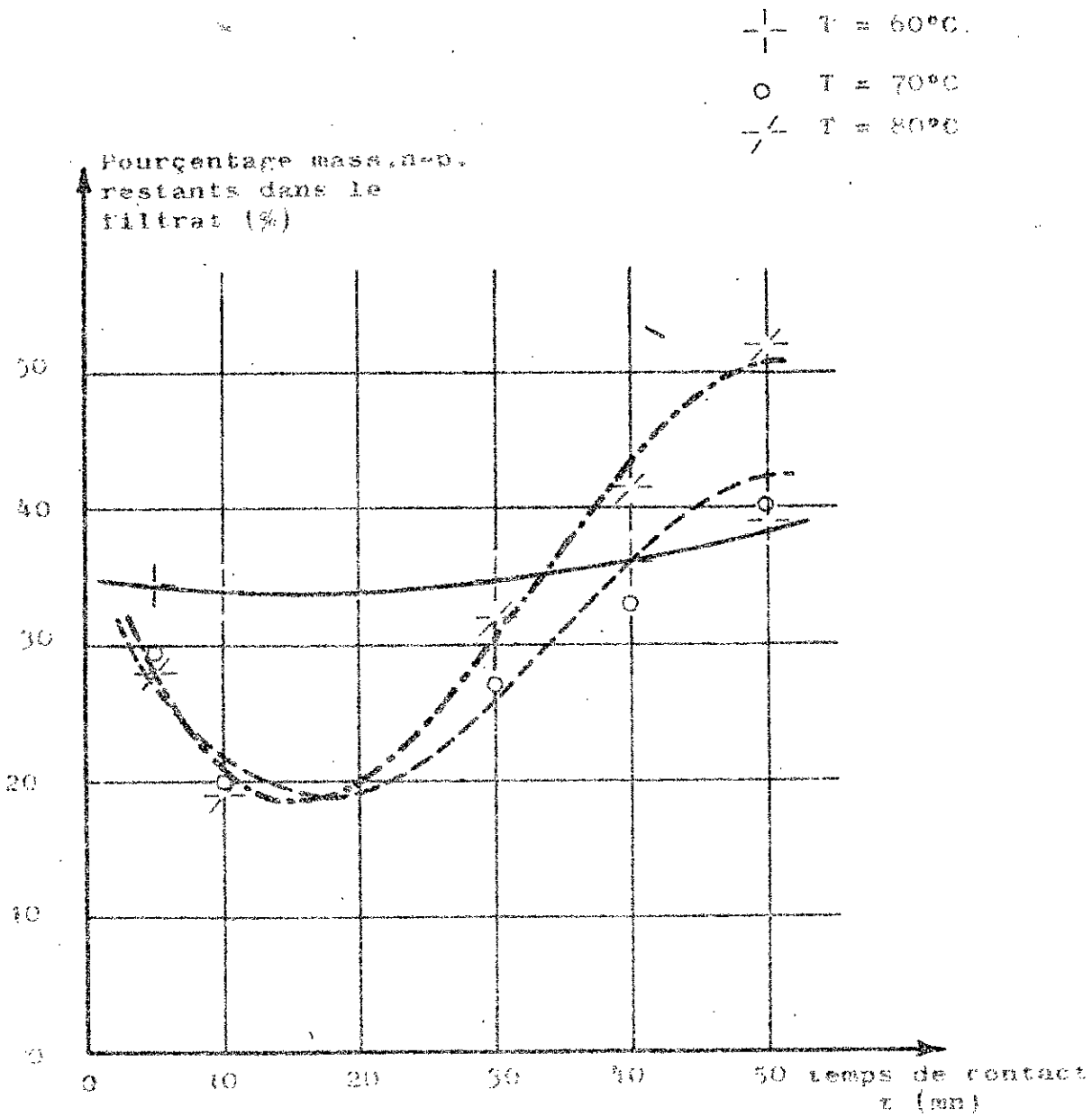


Figure 10) Pourcentage massique n-paraffines restants dans le filtrat = f (t)

Avec 20 ml de Gas oil
 20 ml de benzène
 20 g d'urée
 30 ml d'éthanol

b) Influence de la quantité et de la qualité de l'activateur.

Nous avons poursuivi notre étude afin d'optimiser le volume de l'activateur et faire un choix entre les deux activateurs déjà utilisés à $T = 80^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ minutes optimum déjà retenus et une masse d'urée de 20 grammes.

Le tableau(27) regroupe les résultats obtenus.

| Volume de l'activateur (ml) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| Méthanol | 37,4 | 16,2 | 34,0 | 37,8 | 40,5 |
| Ethanol | 63,8 | 28,6 | 19,2 | 16,6 | 39,8 |

Tableau : 27 Influence de l'activateur en maintenant constant T à 80°C et $t = 10$ mn.

Il en ressort que le meilleur activateur est le méthanol avec un volume de 20 ml alors que pour l'éthanol le rendement le plus faible restant dans le filtrat correspond au volume de 40 ml.

Ces expériences nous ont permis de trouver une concordance avec les valeurs citées dans la littérature.

La figure (26) représente la variation du taux paraffinique restant dans le filtrat en fonction du volume V (ml) choisi des activateurs: méthanol et éthanol.

A partir des résultats regroupés dans le tableau(27), nous avons établi les équations des courbes qui représentent ces rendements en n-paraffines restants dans le filtrat en fonction du volume.

Méthanol:

$$C = 97,88 - 9,056 V + 0,325 V^2 - 3,34 \cdot 10^{-3} V^3$$

Ethanol:

$$C = 113,40 - 5,897 V + 0,088 V^2$$

c) Influence de la quantité d'urée.

La dernière étape d'optimisation concernait la quantité d'urée utilisée.

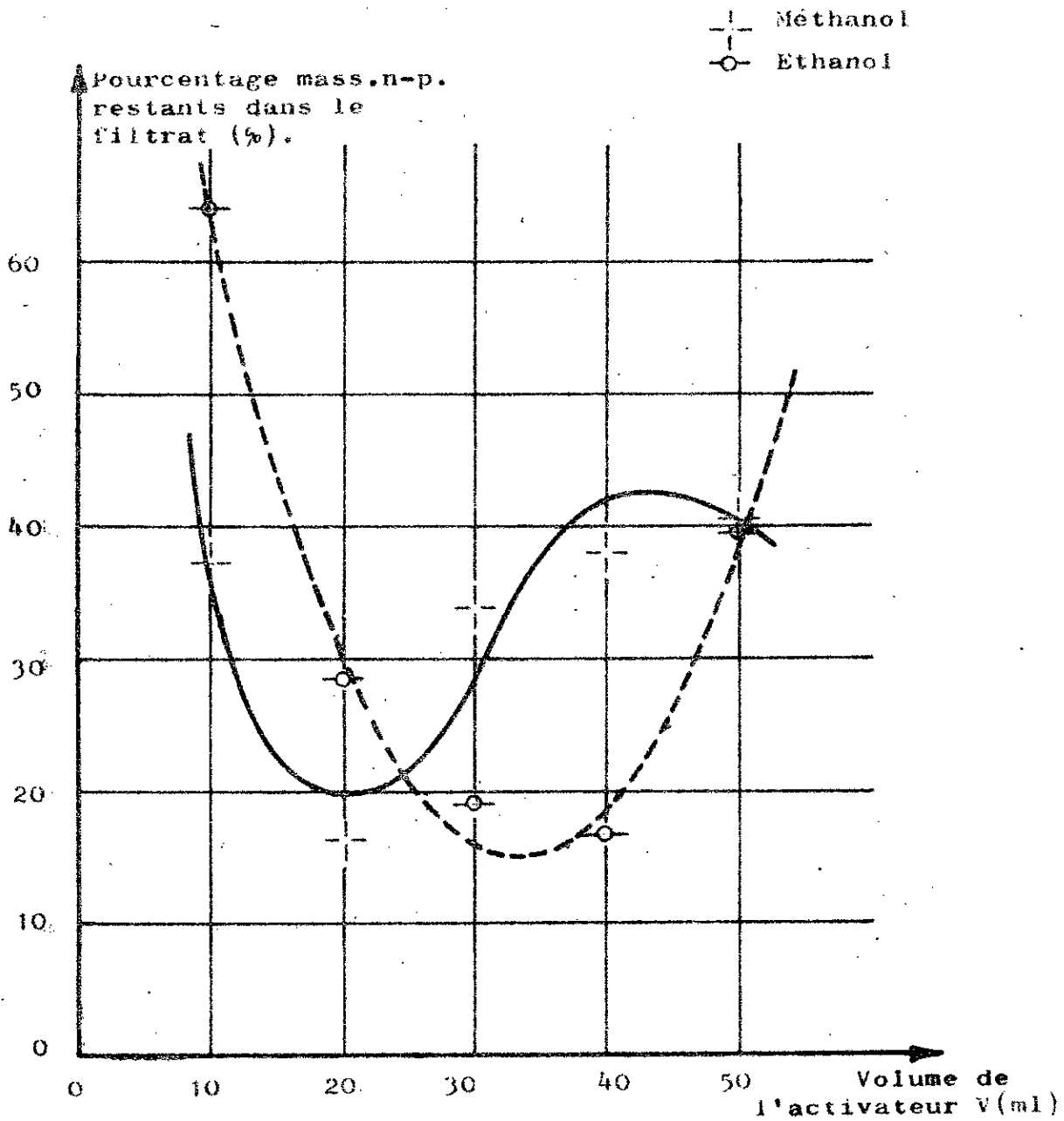


Figure:26 Pourcentage massique des n-paraffines
 restants dans le filtrat = f (V).
 En maintenant constant Γ à 80°C
 $t = 10$ mn
 et 10 g d'urée

L'extraction des normales paraffines de la fraction pétrolière a été réalisée avec les conditions déjà optimisées: T à 80°C , t = 10 minutes et V = 20 ml de méthanol.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau(28) ci-après.

| Quantité d'urée (g) | 10 | 20 | 30 | 40 |
|----------------------------------------|------|------|------|------|
| % mass. n-p. restants dans le filtrat. | 45,9 | 16,2 | 29,7 | 35,1 |

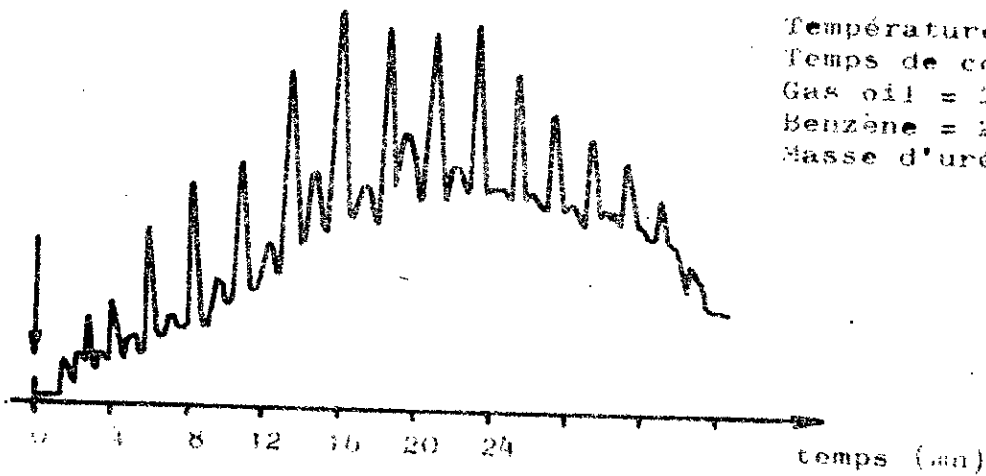
Tableau: 28 Influence de la quantité d'urée avec T à 80°C, t=10 mn et V =20 ml de méthanol.

Le taux de récupération est optimal pour une quantité d'urée de 20 grammes dans les conditions de travail ci-dessus énumérées.

La figure (27) représente les chromatogrammes obtenus avec les différents activateurs choisis.

Sensibilité = 2,5

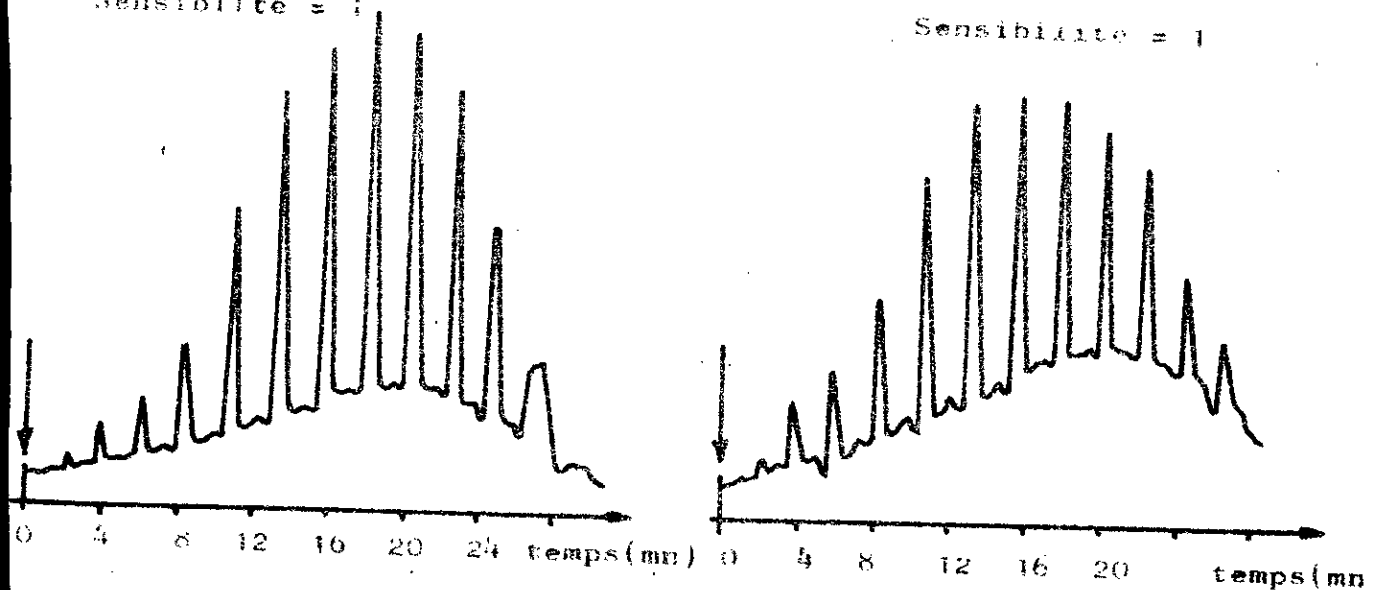
Température $t=80^{\circ}\text{C}$
Temps de contact $t=10\text{mn}$
Gas oil = 20 ml
Benzène = 20 ml
Masse d'urée $M = 20 \text{ g}$



(a)

Sensibilité = 1

Sensibilité = 1



(c)

(b)

FIGURE : 27 Chromatogrammes

a) de la fraction de gas oil initiale

b) de la phase paraffinique extraite à l'urée avec 20ml de méthanol.

c) de la phase paraffinique extraite à l'urée avec 20ml de méthanol.

B / P A R T I E S E M I--P I L O T E

Les valeurs ainsi obtenus des paramètres ne nous permettent pas d'extrapoler à l'échelle semi-pilote par simple facteur homothétique comme nous le verrons plus loin.

1) Caractéristiques du gas oil utilisé dans l'installation semi-pilote.

Pour des raisons de disponibilité du gas oil , nous avons utilisé un autre gas oil avec les caractéristiques suivantes:

| | |
|----------------------------|---------------------|
| Point initial d'ébullition | P.I. = 190 °C |
| Point final d'ébullition | P.F. = 360 °C |
| Indice de réfraction | $n_4^{20} = 1,4655$ |
| Densité | $d_4^{20} = 0,830$ |
| Point d'aniline | P.A. = 80 °C |
| Viscosité cinématique | = 4,455 Cst |

Nous retrouvons pratiquement les mêmes propriétés que le gas oil précédent, nous avons alors tenté d'appliquer une méthode empirique (n,d,P.A.) pour évaluer le pourcentage de n-paraffines global de la fraction pétrolière : gas oil fournie par la raffinerie d'Alger de la façon suivante:

$$\%C_A = + 1039,4 n - 470,4 d - 0,315 PA - 1094,3 = 13,70$$

$$\%C_N = - 1573,8 n - 840,15d - 0,4619PA + 1662,2 = 16,00$$

$$\%C_P = 100 - (\%C_A + \%C_N) = 100 - (13,70 + 16,00) = 70,30$$

Il y aurait donc environ 70% de paraffines normales et iso.

2) Analyses des paraffines (fraction pétrolière et essais)

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil de type PYE Unicam série 304.

Les conditions opératoires sont les suivantes:

Gaz vecteur: N_2 , débit= 30 ml.mn⁻¹ et une pression d'entrée de 4 bars.

Détecteur à ionisation de flamme, température à 300 °C

Le générateur d'hydrogène de marque PYE Unicam HG10.

Pression d'entrée de l'hydrogène est de 6 bars, débit = 66 ml.mn⁻¹

Débit d'air = 333 ml.mn⁻¹.

Température de l'injecteur à 300 °C

Colonne en verre : longueur = 1,50 m, $\phi_{\text{int}} = 4\text{mm}$, $\phi_{\text{ext}} = 6\text{mm}$.

Température de colonne: programmation de 100°C à 300°C.

EXPERIENCE: 1

Nous avons choisi de prendre les mêmes conditions opératoires que précédemment: T à 80°C et t = 20 minutes respectivement la température réactionnelle et le temps de contact.

La première expérience, avec une charge de 1 litre de gas oil, 200 ml de benzène, 100 ml de méthanol, une masse d'urée de 100 grammes et une vitesse d'agitation de 30 tours par minute (trs.mn⁻¹), a donné un mélange sans filtrat (les paramètres de similitude ont été revus), ce qui nous a amené à augmenter la quantité de la charge à 2 litres pour la même quantité de solvants.

EXPERIENCE: 2

Mode opératoire.

Dans un réacteur de capacité 5 litres, nous avons mélangé 2 litres de gas oil, 200 ml de benzène et nous avons fait varier simultanément les quantités d'urée et d'activateur respectivement de 100 à 200 g et de 100 à 200 ml.

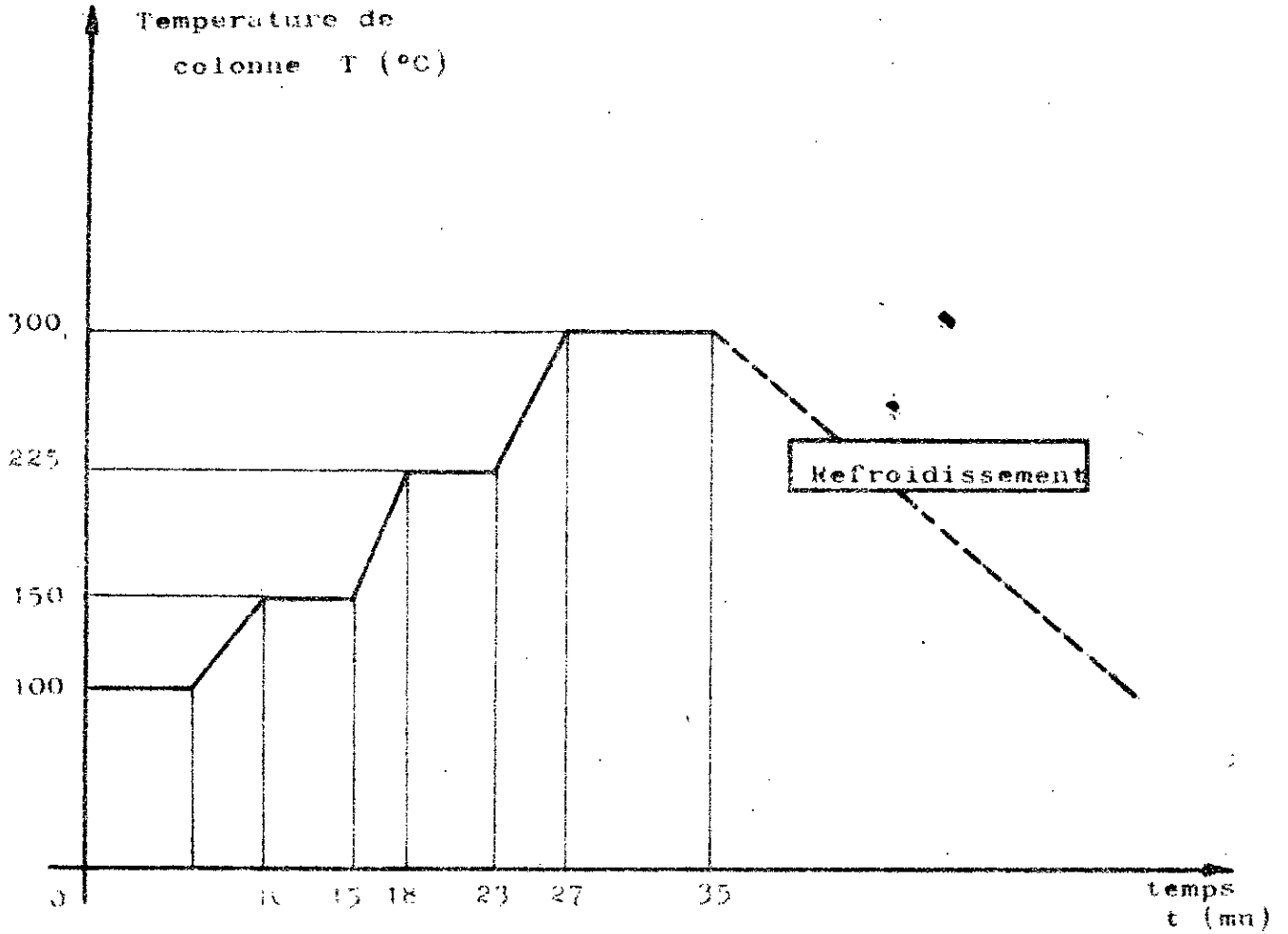
La vitesse d'agitation a été maintenue constante à 30 trs.mn⁻¹.

Un réfrigérant à serpentin a assuré la condensation des vapeurs qui se formaient.

Le réacteur placé dans un bain thermostaté à 80°C

Après un temps de contact de 20 minutes, le mélange réactionnel sortait par le fond du réacteur et une pompe peristaltique le conduisait vers le filtre presse.

Le complexe normales paraffines-urée ou le gâteau ainsi formé est détruit à l'eau chaude 80°C-90°C "in-situ".



Programmation de température du chromatographe
en phase gazeuse PYE UNICAM séries 304.

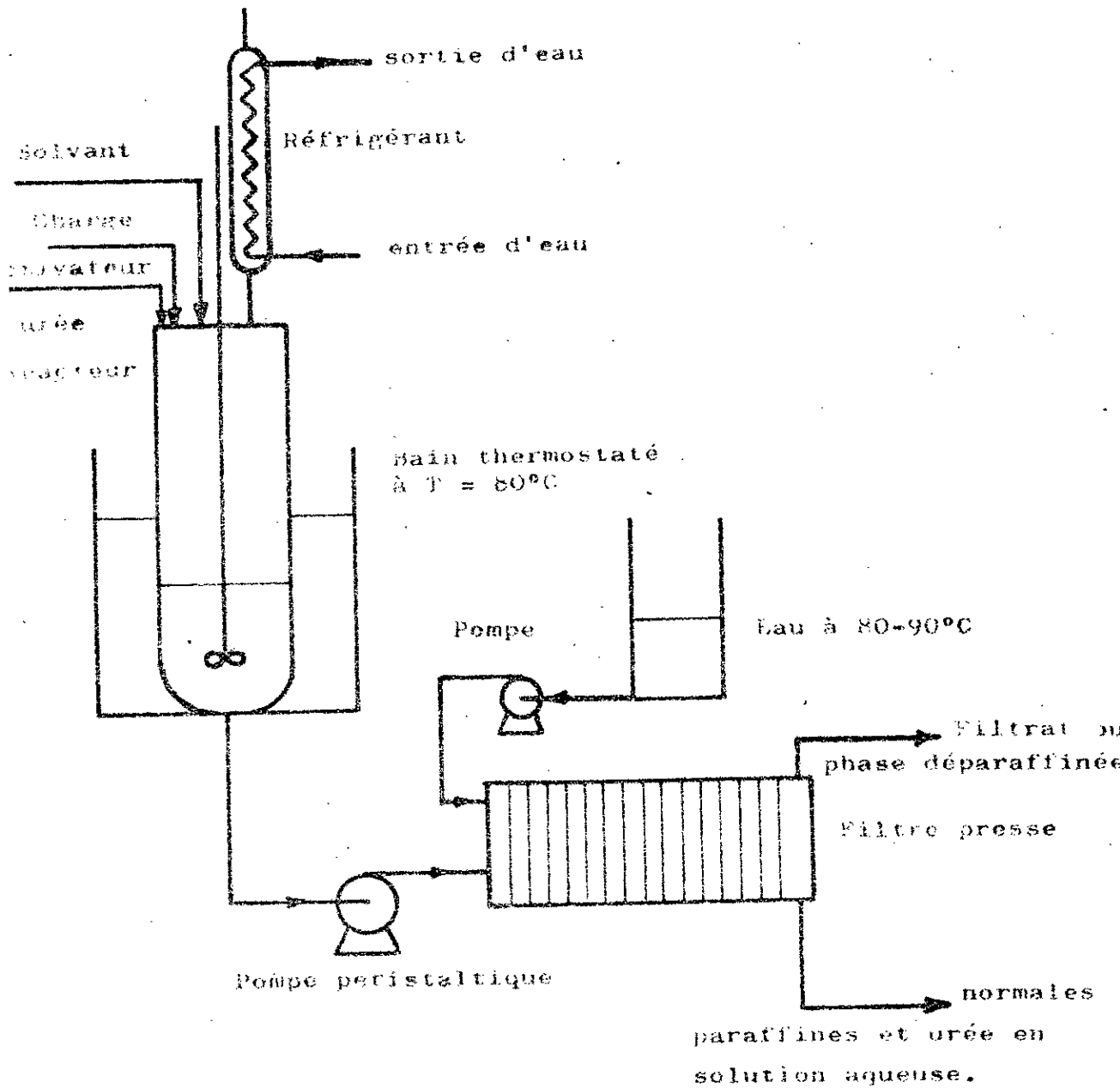
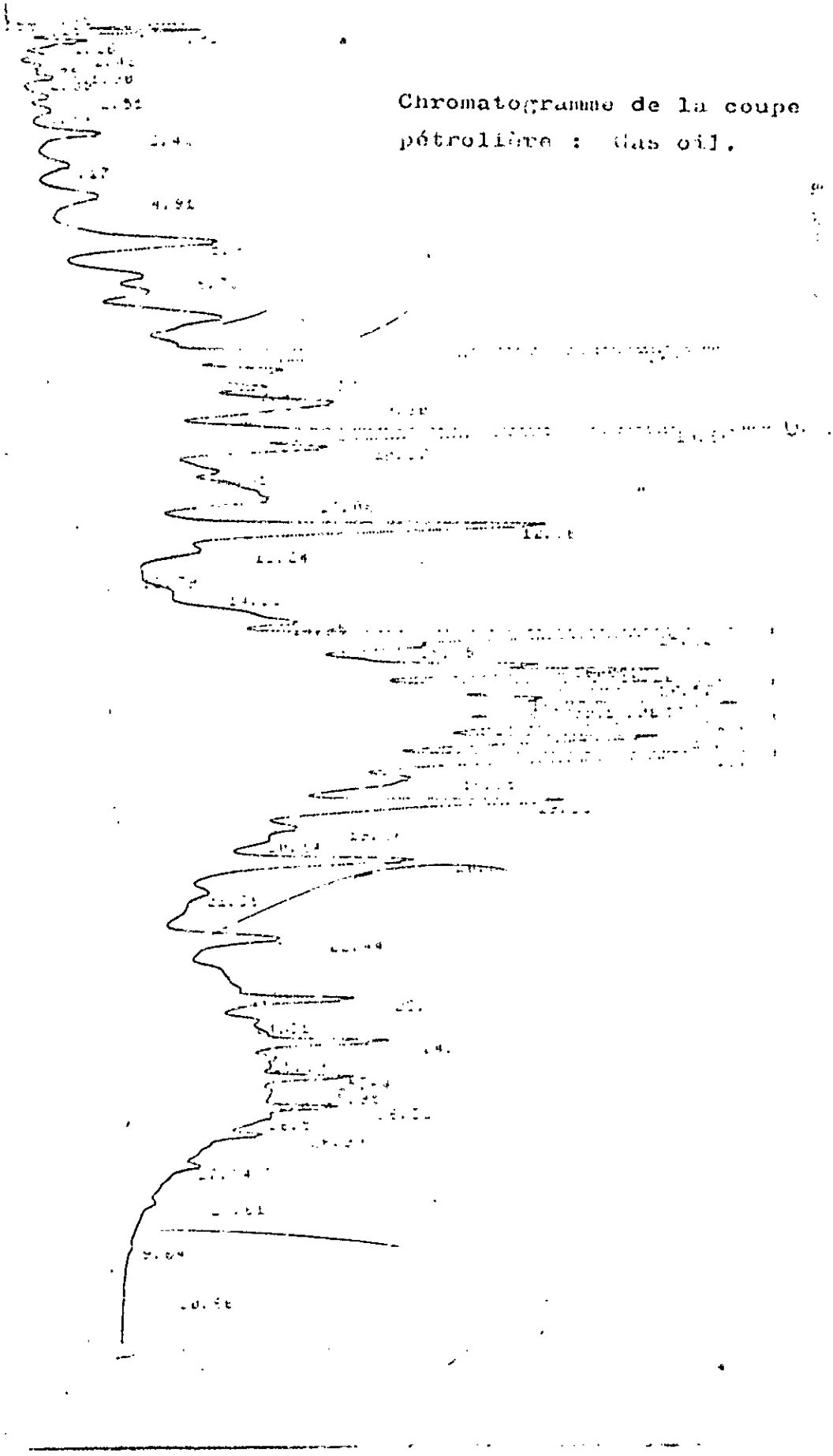


Schéma de l'installation de déparaffinage
 à l'urée.

Chromatogramme de la coupe
pétrolière : Gas oil.



Méthodologie adoptée.

L'étude à l'échelle semi-pilote s'est éloignée de l'expérience classique décrite dans la partie précédente où l'on fait une nombreuse série d'essais, en faisant varier à tour de rôle chacune des variables.

L'expérience adoptée est faite suivant un plan composé à l'avance.

Nous envisageons alors une variation simultanée des paramètres influant sur le processus, ce qui permet de constater d'emblée qu'elle est la force de l'interaction entre les paramètres et donc de réduire en principe le nombre total d'expériences.

Les corrélations précédentes étaient simples, il n'y avait qu'une seule variable explicative x et une variable à expliquer y . Pour ce cas, la corrélation est multiple : l'utilisation de deux variables explicatives (M : masse d'urée et V : volume de l'activateur) donne un nuage dans l'espace à 3 dimensions et un plan des moindres carrés à tracer au mieux à travers ce nuage.

Un modèle formel a été choisi : dit plan factoriel 2^k , avec k : nombre de variables.

Le nombre d'essai a été réduit à 5, la figure (28) regroupe les résultats obtenus.

Le nombre d'observations étant supérieurs au nombre de variables explicatives (M et V), nous avons élaboré un programme (II) à l'aide des résultats trouvés pour l'obtention d'une relation qui se rapproche le plus possible de la réalité de ces observations.

La relation ou équation de régression est la suivante :

$$R = 0,803 + 0,056 M + 0,073 V$$

Avec R : Rendements des n -paraffines restants dans le filtrat en fonction du volume de l'activateur V (ml), et de la quantité d'urée M (g).

Ainsi nous constatons que les fourchettes qui devraient être prise pour l'étude de l'influence des variables n'étaient pas les meilleurs et qu'il fallait choisir peut-être d'autres forchettes 100 et 150 g pour la masse d'urée et 20 à 100 ml pour le méthanol.

Le point central $E(150, 150)$ n'a pas été considéré dans le programme (II).

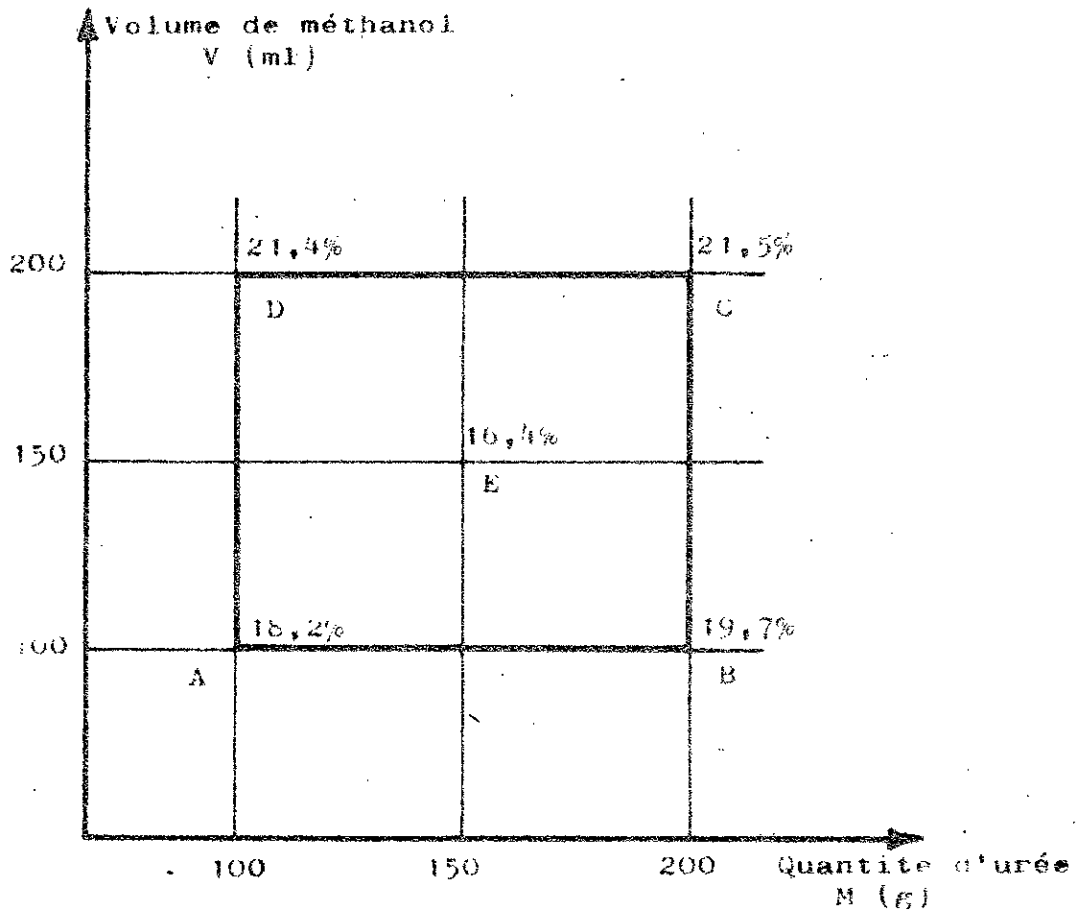


Figure: 28 Rendements des n-paraffines restants dans le filtrat en fonction du volume de méthanol et de la quantité d'urée en maintenant constant T à 80°C et t = 20 minutes.

Le point de congélation confirme le départ des paraffines, mais cette indication n'est pas significative du degré des n-paraffines qui ont été extraites (pratiquement nous avons des valeurs semblables).

Le tableau (29) ci-après regroupe les résultats obtenus:

| Points d'expérimentation | Points de congélation |
|--------------------------|-----------------------|
| A (100,100) | - 39,0°C |
| B (200,100) | - 38,5°C |
| C (200,200) | - 40,0°C |
| D (100,200) | - 40,5°C |
| E (150,150) | - 39,5°C |

Tableau: 29 Points de congélation des filtrats des 5 essais réalisés.

A l'aide de cette équation de régression trouvée, nous avons recherché des rendements théoriques et la figure (29) nous montre où le taux de récupération peut-il être minimal.

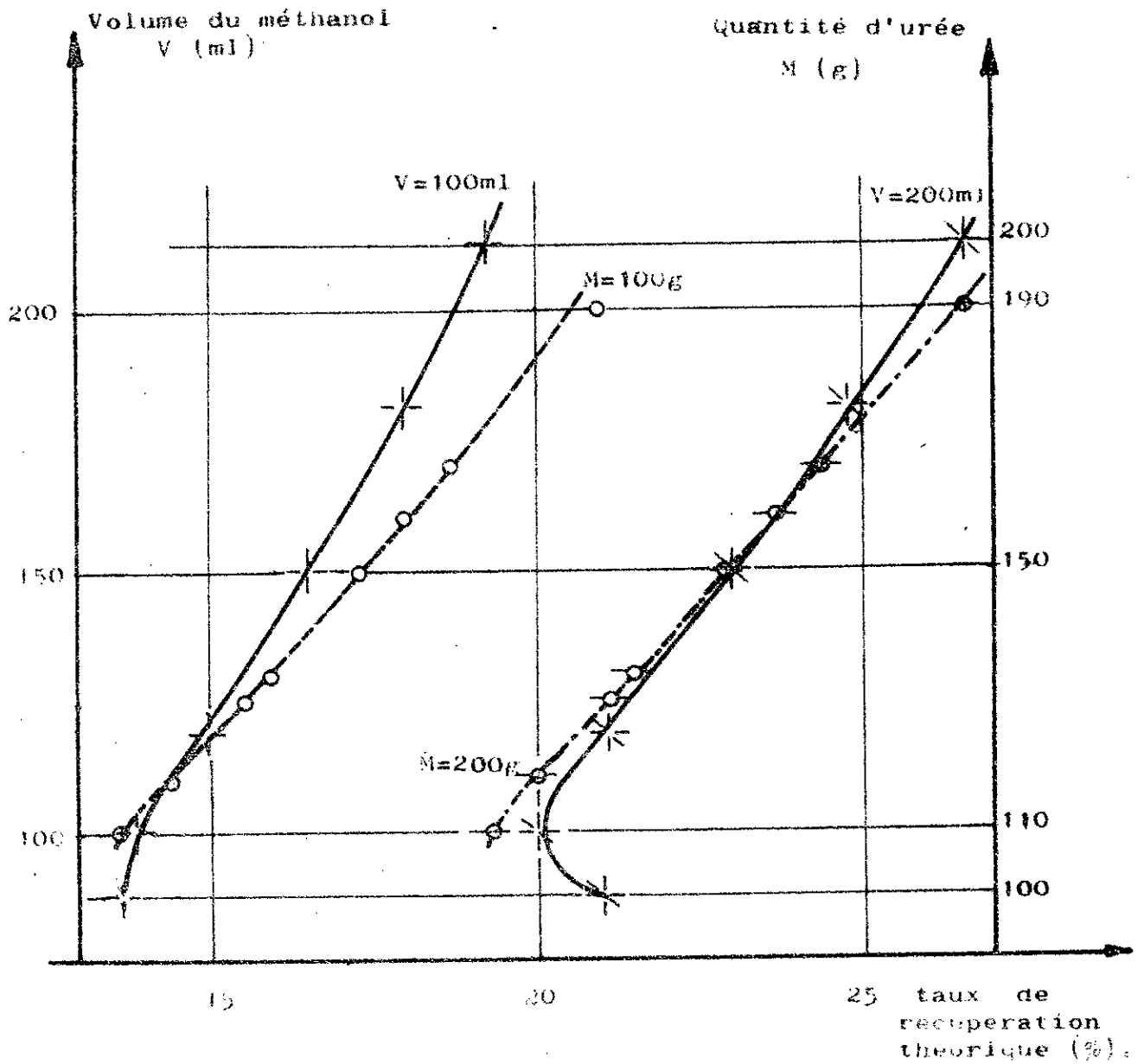
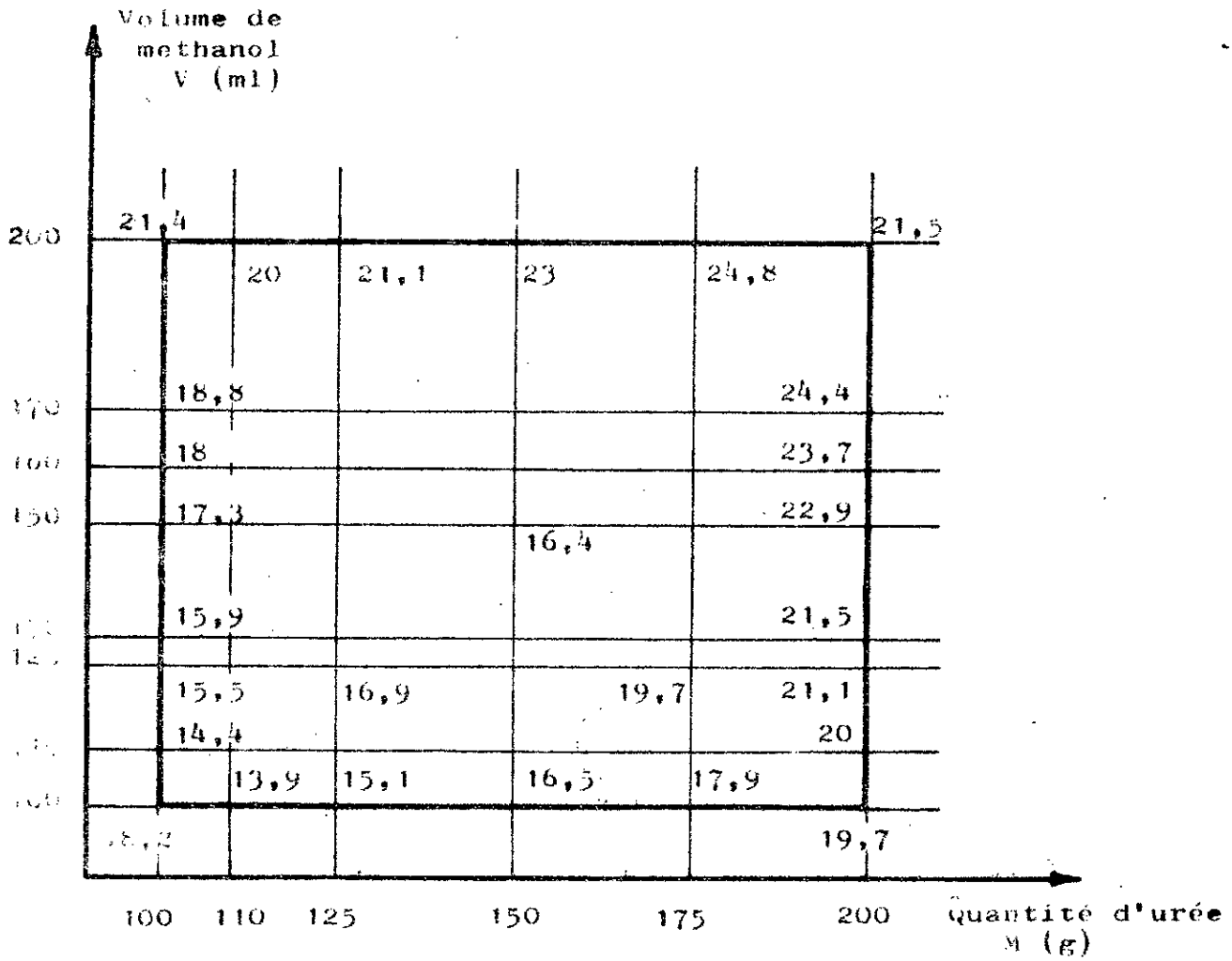


FIGURE: 30 Pourcentage des n- paraffines restants dans le filtrat:
 - en fonction de V(ml) en maintenant constant M à 100g et M à 200g.
 - En fonction de M(g) en maintenant constant V à 100 ml et V à 200 ml.



FIGURE

29 Pourcentages des n- paraffines restants dans le filtrat en fonction du volume de méthanol V (ml) et de la quantité d'urée M (g.).

C O N C L U S I O N

G E N E R A L E

La récupération des n-paraffines à partir des fractions pétrolières a été le but de ce travail .

Nous avons travaillé avec les alcanes à partir du n-C₁₀ jusqu'à n-C₂₀ .

Les conditions opératoires optima ont été déterminées pour chaque paraffine: C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀ et en mélange (C₁₀ + C₁₂), (C₁₆ + C₁₈), (C₁₀ + C₁₂ + C₁₄), (C₁₂ + C₁₃ + C₁₄).

Les paramètres étudiés ont été: la quantité d'urée, la quantité et la qualité de l'activateur, la température réactionnelle et le temps de contact.

Nous avons remarqué que la "réactivité" des alcanes avec l'urée, augmentait avec le nombre d'atomes de carbone (longueur de la chaîne).

Quelque soit la normale paraffine choisie à partir de n-C₁₀, il y a clathration plus ou moins rapide avec l'urée; le complexe ne se forme pas pour un nombre d'atomes inférieur à 10.

Les taux de récupération des normales paraffines prises initialement seules sont plus élevés par rapport aux alcanes pris deux à deux ou avec la coupe pétrolière: Gas oil; ceci est dû vraisemblablement à la compétitivité entre les hydrocarbures en fonction des différents paramètres considérés: les températures réactionnelles, le temps de contact, la quantité d'urée.

La normale paraffine simple trouve facilement les cavités de l'urée pour s'insérer à l'intérieur alors que les normales paraffines de la fraction pétrolière rencontrent des difficultés d'insertion dues surtout à l'environnement (Autres familles d'hydrocarbures).

Initialement, nous avons optimisé le temps de clathration à 10 minutes, une étude analytique a montré que le temps était de 25 minutes.

La température réactionnelle de 80°C et un temps de contact variable entre 20 et 25 minutes paramètres restent les meilleurs conditions de travail.

A partir de ces conditions opératoires, nous avons considéré la fraction pétrolière, et une étude analytique d'un gas oil a été d'abord faite, ensuite nous avons appliqué les conditions opératoires de clathration précédentes; nous avons fixé trois paramètres (température, temps et activateur: Méthanol) et nous avons fait varier la quantité de l'activateur et la quantité d'urée, la vitesse d'agitation maintenue constante à 30 trs/minutes.

Le meilleur résultat était obtenu avec une quantité de 150 ml. de méthanol et 150 g d'urée pour une charge de 2 litres.

L'application à des quantités plus importantes ne devrait concerner que le dimensionnement de l'appareillage, les paramètres de travail et les rapports des quantités de produits devant à notre sens rester constants.

La vitesse d'agitation pouvant être améliorée.

Industriellement, il est recommandé de travailler en continu, ou par batch dans deux installations jumelés, l'une s'occupant de la clathration, l'autre de la récupération des normales paraffines.

```

1 REGRES
2 GINIT
3 PRINT CHR$(12)
4 OPTION BASE 1
5 DIM A(2,1),X(4,2),Yn(4,1),Y(4,1)
6
7 DATA 100,200,100,200,100,200,200,100
8 FOR J=1 TO 2
9 FOR I=1 TO 4
10 READ X(I,J)
11 NEXT I
12 NEXT J
13 DATA 10.2,21.5,21.4,19.7
14 FOR I=1 TO 4
15 READ Yn(I,1)
16 NEXT I
17
18 DIM B(2,4),C(2,2),D(2,2),E(2,4)
19 FOR I=1 TO 4
20 FOR J=1 TO 2
21 B(J,I)=X(I,J)
22 NEXT J
23 NEXT I
24
25 MAT C= B*X
26 MAT D= INV(C)
27 MAT E= B*D
28 MAT A= E*Yn
29
30 FOR I=1 TO 2
31 PRINT "A(I,1)=",A(I,1)
32 NEXT I
33
34 L=0
35 FOR I=1 TO 4
36 L=L+Yn(I,1)
37 NEXT I
38 DIM N(2)
39 N=0
40 FOR I=1 TO 2
41 N(I)=0
42 FOR J=1 TO 4
43 N(I)=N(I)+X(J,I)
44 NEXT J
45 N=N+A(I,1)*N(I)/4
46 NEXT I
47 Y0=L/4-H
48 PRINT "Y0=",Y0
49 PRINT "Y=",Y0;"",A(1,1),"*X +",A(2,1),"*Y"
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

```

```

640 PRINT "SCR =",Y
650 S2=Y/3
660 S=S2*.5
670 PRINT "S2 =",S2
680 PRINT "S =",S
690
700
710
720
730
740
750
760
770
780
790
800
810
820
830
840
850
860
870
880
890
900
910
920
930
940

```

```

A(I,1)= .0561578947368
A(I,1)= .0731578947368
Y0= .002631578947
Y= .002631578947 + .0561578947368 *X + .0731578947368 *Y
SCR = 46.8736565097
S2 = 15.6245521097
S = 3.95279842020
CONCENTRATION MOYENNE = 20.2
V= 46.8736565097 Y2= 7.38
ECART TYPE DES COEFFICIENTS A1 .0286765557738 .0286765557738

```

```

1 CRITIQUE DES RESULTATS
2 DIM Yc(4,1),Z(4,1)
3 FOR I=1 TO 4
4 Yc(I,1)=Y0
5 NEXT I
6 MAT Z= X*A
7 MAT Y= Yc+Z
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

```

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES

- (1) V. PROSKOURIAKOV et A. DRABKINE,
" La chimie du pétrole et du gaz ",
Editions Mir, Moscou, 1983.
- ((2) S. TERTERYAN, E. Sh, ABDULLAEV, M. HARDANOV et A. ISMAJLOV,
Etude de l'influence du poids moléculaire des n-alcanes et
de la nature du milieu sur la vitesse de formation du com-
pexe avec l'urée,
AFF INKHP AN AZ SSR AZERBAJDZH KHIM ZE,
page: 71-75, (1973).
- (3) A. BRUYLANTS, J.C. JUNGERS et J. VERHULST,
"Chimie générale organique",
Dunod, Paris , 1961.
- (4) R. BOULET, N. GUICHARD LOUDET, P. MEERION, M. RAYNAL,
J. ROUACHE, A. CORNU, et J. ULRICH,
Revue I. F. P.
page: 315 - 339 , Mars (1968).
- ((5) J. V. BRUNNOCK,
Analytical chemistry,
30 N°12 , page : 1648 - 1652 , Novembre (1966).
- (6) A. H. HANNA et B. H. MAHMOUD,
Journal of G. C.
Prakt - Chemie Boud,
317 Helf 4, page: 533 - 539 , (1975).
- (7) P. WHUITIER,
"Le pétrole : Raffinage et Génie Chimique "
tome : 1 , page : 659 - 660 ,(1972).
- (8) R. PETIT, et R. PALLAUD,
Chimie analytique,
46 N°9 , page : 701 - 706 , (1960).
- (9) J.C. O' CONNOR and M.S. NORRIS,
Analytical chemistry,
32 N°6 , page : 701 - 706 , (1960).
- (10) E. M. BARRAL and F. BAUMANN,
Journal of G. C.
page: 256 - 260 , August (1964).

- (11) J.S. SODHI, D. CHANDRA MOHAN LALL et I.B. GULATI ,
Availability of normal paraffins in India,
Res and Industry India,
tome: 22 , page : 1 - 8 , February (1977) .
- (12) H. BRENNKEN and F. RICHTER,
Urea dewaxing feed choice,
Oelwerke Julius Schindler GmbH Hamburg Germany,
page : 127 - 129 , January (1979).
- (13) A.KENNETH KOBIE WILLIAM G. DOMASK,
A Gulf Publishing Company Publication,
Departement of Chemical Engineering The U of Texas (AUSTIN)
Petroleum Refiner,
31 N°3 , March (1952).
- (14) A. HOPPE and H. FRANZ ,
Low pour point made by urea process,
Petroleum Refiner,
36 N°5 , page: 221 - 224 , May (1977).
- (15) A.A. GUNDIRUV, L.P. KAZAKOVA et M.V. KARAIKAG,
Influence des alcools sur le procédé de formation des
complexes d'urée avec les normales paraffines solides.
KHIM. TEKHNOL. TOPL. MASEL,
page: 21 - 23 , février (1977).
- (16) B.C. DORDANOVA, Io.A. KORGEOV et Io.A. SKOBLITSIN,
Influence du méthanol dans le procédé de formation du complexe,
N°8 , page: 3 - 5 , (1977);
- (17) SOCIETE JAPONNAISE ANONYME DES MINES,
Séparation des normales paraffines: procédé NUREX,
The oil and gas journal , page : 76 , August (1969).
- (18) N. SKIDANOVA, A. BELYAEVA, A. ODINSTOVA et O. BONDARENKO,
Etude du processus de déparaffinage par les carbamides du
distillat d'un carburant Diesel issu du pétrole de Stavropol,
Grozneniskij Neft. Inst. IM. AKAD. M. D.
Million SECHIKOVA IZVEST. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. NEFT GAZ,
page : 49 - 51 , Juillet (1976).
- (19) N. OKHRIMENKO, Eh. L. BAJBURSKAYA, A.G. MARTINENKO et G.E. LEDYASHOVA,
Déparaffinage des carburants Diesel provenant des pétroles de TYUMEN
par des solutions aqueuses carbamides,
NEFT. GAZOV. PROMYSHL,
page: 39 - 40 , Janvier (1978) .

- (20) E.H.L. BOROVNEVA , A.G. MARTINEKO, A.N. BELOUSOV et N.V. OKHRIMENKO,
Relation de la qualité des paraffines liquides produites avec le
rapport d'hydrocarbures avec les n-alcames dans le brut de base,
AFF. GROZNI NEFTEPERAB I NEFTEKHIM,
page: 22 - 23 , Aout (1977).
- (21) J.D. HARGROVE, G.J. ELKES, A.H. RICHARDSON,
New dewaxing process proven in operations,
The oil and Gas Journal,
British petroleum Co. Ltd. Sunbury on thames ENGLAND,
page: 103 - 105 , January (1979).
- (22) HERMAN FRANZ,
Urea dewaxing process can yield n-paraffins,
44 N°9 , page: 183 -184 , Septembre (1965).
- (23) D. SWERN,
Urea and Thiorea complexes in separating organic compounds,
Industrial and Engineering Chemistry,
47 N°2 , page : 216 - 223 , February (1955).