

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

16/88

وزارة التعليم والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

lex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

EN VUE D'OBTENTION D'UN DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

## S U J E T

CONTRIBUTION A LA PRODUCTION

D'ALPHA OLEFINES ET DE LEUR

SULFONATION POUR L'ELABORATION

DE TENSIO - ACTIFS

● Proposé par :  
Pr. S.E. CHITOUR

● Etudié par :  
L.H.K. REKAB  
F. BOUAMRA

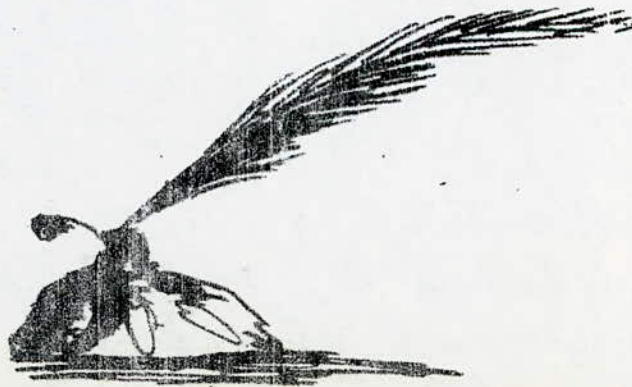
● Dirigé par :  
Pr. S.E. CHITOUR  
T. AHMED ZAID  
M.K. BOUAMOUD

— PROMOTION — JANVIER 1988

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قَالَ لَوْلَا أَنزَلْنَا آلَادَ الْعَالَمِينَ  
سِوَا آلِ إِبْرَاهِيمَ إِنَّا لَأَخَذْنَا مِنْهُمُ  
الْوَيْلَ لَوْلَا أَنزَلْنَا آلَادَ الْعَالَمِينَ

من سورة البقرة آية 233 -





الموضوع : مساهمة لانتاج الألفا أو ليفينات ودراسة فصل حامض الكبريت للحصول على منظف.

الملخص : الطور الأول : من عملنا يتمثل في الحصول على البرافينات العادية باستعمال طريقة الكارباميد .  
الطور الثاني : اشتمل على عملية تكسير البرافينات بواسطة الحرارة ودراسة تأثيرها للحصول على الألفا أو ليفينات الطور الثالث : يتمثل في دراسة تفاعل هذه الألفا أو ليفينات مع حامض الكبريت قصد الحصول على منظف تكون خواصه ناعمة .

Sujet: Contribution à la production d'alpha-oléfines et de leur sulfonation pour l'élaboration d'un tensio-actif.

Résumé: -La première étape de notre travail consiste en la récupération des normales paraffines par la méthode de chlatriation  
-La seconde étape: étude de l'influence de la température par une opération de craquage thermique sur les normales paraffines dans le but d'obtenir des alpha oléfines  
-La troisième étape: les alpha-oléfines sont soumises à la sulfonation pour l'élaboration d'un tensio-actif.

Subject: Contribution to the production of alpha-oléfins and their sulfonation to the élaboration of the active Agent.

Summary: Linear paraffin was extracted from a gas-oil cut by urea adduction.  
The cracking of the obtained paraffin was conducted under different temperatures in order to study the influence of this parameter on the olefin yield and quality.  
The products were then sulfonated using concentrated sulfuric acid and a detergent was obtained which good foaming characteristics.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

- la mémoire de mon grand Père Khelifa
- Mon très cher Père et ma très chère Mère
- Mon très cher Frère
- Mes très chères Soeurs
- Mes chers Oncles et Tantes
- Mes chers(es) Amis(es)

LINDA REKAB  
£\*£\*£\*£\*£\*£\*£

Je dédie ce modeste travail à :

- Ma très chère Mère et mon très cher Père  
qui m'ont tout donné.
- Mes très chers Frères et Soeurs
- Mes chers(es) Amis(es)

FARIZA BOUAMRA  
££££££££££££££



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

oOo

Ecole Nationale Polytechnique

)))(((((

Département Génie Chimique

-----

Promoteurs: Mes. SE. CHITOUR  
T. AHMED ZAID  
K. BOUAMOUD

Elèves Ingénieurs: Mlles. BOUAMRA  
et  
REKAB

MEMBRES DU JURY

-----

Présidente:

Madame MEFTI Chargée de Cours à l'ENP.

Examineurs:

CHARCHARI Chargée de cours à l'ENP.

Monsieur CHITOUR Professeur à l'ENP.

Monsieur AHMED ZAID Assistant à l'ENP.

Monsieur BOUAMOUD Maitre Assistant à l'ENP.





S O M M A I R E

=====  
=:::==

(Etude Bibliographique)

- . Historique de la Fabrication des Savons et Détergents.
- . Introduction.
- I. Extraction des Normales Paraffines par la Méthode de l'Urée.
- II. Matières Premières Essentielles pour les Tensio-Actifs.
  - II.1 Les Alcools Gras
  - II.2 Les Acides Gras
  - II.3 Les Méthylesters d'Acides Gras
- III. Propriétés Interfaciales des Tensio-Actifs
- IV. Classification des Agents Tensio-Actifs
- V. Sulfonation
  - V.1 Agents de Sulfonation
  - V.2 Procédés de Sulfonation
  - V.3 Sulfonation par le Trioxyde de soufre
  - V.4 Conclusion
- VI. Propriétés des Agents Tensio-Actifs
- VII. Analyse des Tensio-Actifs

\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*~\*

PARTIE EXPERIMENTALE

%%%%%%%%%

1ère Partie: I Echelle Laboratoire

I.1.1 Propriétés Physiques du Gas-oil

I.1.2 Chlatriation sans Activateur et sans Solvant

I.2 Chlatriation avec l'Activateur et le Solvant

I.3 Expérience avec Soutirages

2ème Partie: II. Echelle Pilote

II.1 Mode Opérateur

II.2 Shéma de l'appareil

II.3 Analyse Physique

3ème Partie: III Craquage Thermique

III.1 Mode Opérateur

III.1.1 Craquage Thermique à 500°C

III.1.2 Craquage Thermique à 550°C

III.1.3 Craquage Thermique à 600°C

4ème Partie: Sulfonation

IV.1 Caractéristiques des Produits Utilisés

IV.2 Mode Opérateur

A N N E X E

=====  
=====

- . Principe du Filtre Presse
- . Craquage Thermique
- . Shéma du Pouvoir Mouillant
- . Spectre Infra-rouge

Bibliographie.



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

9. EXTRACTION DES NORMALES  
PARAFIQUES PAR LA METHODE  
DE L'UREE



## HISTORIQUE DE FABRICATION DES SAVONS ET DÉTÉRGENTS

Au cours de ces vingt dernières années, un certain nombre de substances de synthèse ressemblant au savon et utilisées à l'origine comme adjuvants textiles, ont vu leur domaine s'étendre et prendre une part très importante dans la production chimique de nombreux pays.

Les premiers détergents synthétiques furent produits en Allemagne durant la première guerre mondiale lorsque les graisses animales commencèrent à faire défaut pour la production des savons.

Dans les années trente, les sulfates d'alcools à longue chaîne furent commercialisés, des alkyls aryls sulfonates à longue chaîne furent également introduite et ont largement supplanté vers 1945, les sulfates d'alcool tant que détergents.

Les premiers produits synthétiques étaient les sulfates d'alkyl naphthalène à chaîne courte. Ce sont surtout de très bons agents mouillants et sont utilisés encore aujourd'hui dans l'industrie textile.

À partir des années cinquante jusqu'à 1965, des détergents produits par créations du tétramère de propylène avec le benzène, puis sulfonation du produit obtenu, ont dominé le marché mondial des détergents. Parallèlement des progrès gigantesques dans l'art de

La formulation des détergents ont été réalisé avec une croissance effrénée dans l'usage de phosphates (pyrophosphate de sodium et sodium triphosphate) en tant qu'adju-vants.

A partir des années soixante, une prise de cons-cience sur les problèmes écologiques a provoqué des changements majeurs dans la formulation des détergents et un intérêt envers les détergents biodégradables.

### INTRODUCTION.

Les hydrocarbures d'origine pétrolière ont pris une part de plus en plus importante dans l'approvision-nement en matières premières pour la synthèse d'agents tensio-actifs. Des travaux antérieurs ont permis la détermination et la caractérisation de fractions pé-trolières pouvant servir de base à l'élaboration d'un détergent ( coupes: gas-oil, kerosène).

L'extraction des normales paraffines issues de la coupe gas-oil a fait l'objet de la première étape de notre travail; parmi les méthodes d'extraction retenues, celle qui utilise l'urée s'est avérée économiquement la plus intéressante ( urée produite en Algérie).

La seconde étape consiste à craquer les normales paraffines obtenues, thermiquement entre 500 et 600 C. en vue d'obtenir des alpha-oléfinés. L'identification de ces alpha oléfinés n'est pas des plus aisée, nous avons fait pour cela appel à l'analyse chromatographique en phase gazeuse, à l'infra-rouge, et aux méthodes em-piriques.



La troisième étape finale comporte la phase de sulfonation des alpha oléfines; la fonctionnalisation a été apportée par l'acide sulfurique. L'alphaoléfine sulfonate obtenu est pour la suite neutralisé par une base.

Le tensio-actif obtenu après neutralisation doit vérifier les différentes propriétés de pureté, de moussage, de mouillabilité, de détergence et de biodégradabilité.

## I.1 INTRODUCTION

En 1940, le chercheur allemand *BENGEN* a établi que l'urée réagissait avec certains composés pour former des complexes ureïques ou "adducts"; ces composés étant des chaînes droites d'hydrocarbure ayant au moins sept atomes de carbone.

## I.2 FORMATION DU COMPLEXE.

Ce phénomène de complexation est ainsi utilisé comme procédé de séparation selective des normales paraffines pouvant exister dans des mélanges d'hydrocarbures. Lorsque l'urée est en présence d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés de structures linéaires; ceux-ci seront selectivement absorbés par formation d'un complexe cristallin stable lequel est séparable par filtration.

Lors de la formation du complexe; les molécules de l'urée s'enveloppent autour des chaînes droites molécules en spirales hexagonales et ces spirales forment des canaux assez larges, suffisant pour accomoder considérablement les molécules de chaînes droites, mais pas assez pour les chaînes ramifiées ou les chaînes cycliques.(1)

## I.3 STABILITE DU COMPLEXE UREÏQUE.

La stabilité des complexes d'urée, augmente avec la longueur de la chaîne carbonée. La stabilité de ces complexes d'urée varie avec la pression de vapeur des composés complexés.

Le complexe ne peut avoir lieu pour des réactions ayant des températures à 133°C (correspondant au point de fusion de l'urée)



Les complexes alcanes normaux-carbamide 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 mol de carbamide par groupe de  $\text{CH}_2$  de la molécule d'hydrocarbure(2). D'autres proposent également que la quantité de l'urée requise pour la formation d'un complexe avec les chaînes d'hydrocarbures linéaires soit d'environ 3,5 parts d'urée pour une (1) part d'hydrocarbures qu'on désire déparaffiner.

Une quantité plus large ou plus petite d'urée peut être utilisée (4) mais il est préférable de respecter le ratio indiqué ci-dessus.

Le procédé de déparaffinage au carbamide sert à obtenir des huiles diesel pour hiver ( à bas point de congélation des huiles pour transformateurs et des alcanes normaux liquides, produits de départ de la fabrication de concentrés protéiques vitaminés d'acides gras d'alcools synthétiques et de détergents.(3)

#### I.4 RÔLE DE L'ACTIVATEUR ET DU SOLVANT

Le plus souvent, les procédés de déparaffinage au carbamide prévoient l'utilisation d'activateurs:

Ces activateurs sont des produits qui accélèrent la formation des complexes, on emploie à ce titre des alcools (le méthanol est particulièrement efficace), des cétones, des nitro alcanes.



### 2.1 SYNTHÈSE

En 1940, le chercheur allemand BENGEL a établi que l'urée réagissait avec certains composés pour former des complexes ureïques ou "adducts"; ces composés étant des chaînes droites d'hydrocarbure ayant au moins sept atomes de carbones.

### 2.2 FORMATION DU COMPLEXE.

Ce phénomène de complexation est ainsi utilisé comme procédé de séparation sélective des normales paraffines pouvant exister dans des mélanges d'hydrocarbures. Lorsque l'urée est en présence d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés de structures linéaires; ceux-ci seront sélectivement absorbés par formation d'un complexe cristallin stable lequel est séparable par filtration.

Lors de la formation du complexe; les molécules de l'urée s'enveloppent autour des chaînes droites molécules en spirales hexagonales et ces spirales forment des canaux assez larges, suffisant pour accommoder considérablement les molécules de chaînes droites, mais pas assez pour les chaînes ramifiées ou les chaînes cycliques.(1)

### 2.3 STABILITÉ DU COMPLEXE UREÏQUE.

La stabilité des complexes d'urée, augmente avec la longueur de la chaîne carbonée. La stabilité de ces complexes.

Le complexe ne peut avoir lieu pour des réactions ayant des températures à 133°C (correspondant au point de fusion de l'urée).

Les complexes alcanes normaux-carbamide 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 mol de carbamide par groupe de  $\text{CH}_2$  de la molécule d'hydrocarbure(2). D'autres proposent également que la quantité de l'urée requise pour la formation d'un complexe avec les chaînes d'hydrocarbures linéaires soit d'environ 3,5 parts d'urée pour une (1) part d'hydrocarbures qu'on désire déparaffiner.

Une quantité plus large ou plus petite d'urée peut être utilisée<sup>(4)</sup> mais il est préférable de respecter le ratio indiqué ci-dessus.

Le procédé de déparaffinage au carbamide sert à obtenir des huiles diesel pour hiver ( à bas point de congélation) des huiles pour transformateurs et des alcanes normaux liquides, produits de départ de la fabrication de concentrés protéiques vitaminés d'acides gras et d'alcools synthétiques de détergents(3)

#### 9.4 ROLES DE L'ACTIVATEUR ET DU SOLVANT

Le plus souvent, les procédés de déparaffinage au carbamide prévoient l'utilisation d'activateurs:

Ces activateurs sont des produits qui accélèrent la formation des complexes, on emploie à ce titre des alcools ( le méthanol est particulièrement efficace ), des cétones, des nitro alcanes.



Les activateurs dissolvent de façon sélective les inhibiteurs (-arènes et composés sulfurés-) en prévenant leur adsorption sur les cristaux du carbamide.

De plus, l'activateur dissout une partie du carbamide rendant le milieu plus homogène et le processus plus rapide. On ajoute encore, au mélange initial un solvant qui sert à diminuer la viscosité, à assurer un bon contact entre les espèces en interaction, à faciliter le transport des suspensions formées.

L'utilisation du solvant améliore la pureté des alcanes isolés.

Les solvants utilisés sont de trois types: (1)

I.4.1 Qui dissolvent bien le carbamide et mal les hydrocarbures ( eau, solutions aqueuses d'alcools inférieurs)

I.4.2 Qui dissolvent bien les hydrocarbures et mal le carbamide ( benzène, toluène, certains alcools, cétones)

I.4.3 Qui sont de bons solvants des hydrocarbures, ainsi que du carbamide ( alcools isopropyliques et isobutylique méthyl isobutylicétone etc... ) .

Le déparaffinage au carbamide est conduit à 20-35°C. En faisant monter la température, on obtient une meilleure solubilité réciproque des espèces en présence, une moindre viscosité et de bonnes conditions de contact.



En revanche, la stabilité des complexes et le rendement en hydrocarbures paraffiniques normaux sont altérés.

Le choix de la température est fonction du caractère plus ou moins poussée du déparaffinage, des limites de distillation de la fraction de départ, ainsi que de la forme sous laquelle le carbamide est utilisé: cristaux ou solution aqueuse.

Le déparaffinage des fractions à bas point d'ébullition et le procédé utilisant les solutions aqueuses de carbamide sont à conduire à une température moins élevée, afin d'assurer la bonne stabilité des complexes.

La procédure pour effectuer la complexation par la méthode de l'urée consiste à ajouter l'alimentation stockée d'hydrocarbures à la solution de l'urée avec l'activateur pendant qu'on remue constamment le mélange.

Le temps pendant lequel les complexes se forment est relativement court. C'est habituellement une heure et généralement pas plus de deux heures.(4)

Après que la complexation soit faite, le mélange est filtré et lavé, avec un solvant d'hydrocarbures (organique) convenablement, par exemple: butane, pentane, hexane etc...

Les cristaux lavés peuvent être décomposés dans l'eau chaude pour récupérer les normales paraffines complexées.

Il est préférable d'effectuer la décomposition du complexe à une température comprise entre 80 - 90°C.

Une telle température de décomposition ( élevée ) favorise, en outre, la volatilisation des résidus du solvant contenu dans les cristaux complexés.(4)

Le complexe est dissout dans l'eau en donnant deux (02) phases non miscibles.

- La phase supérieure constituée par les normales paraffines.

- La phase inférieure n'est autre qu'une solution aqueuse durée.

Les deux phases sont facilement séparées l'une de l'autre à l'aide d'une ampoule à décanter.

### 9.5 AUTRES METHODES POUR L'EXTRACTION DES NORMALES PARAFFINES

#### 9.5.1 Séparation par Chromatographie Liquide sur Gel de Silice

Ce type de séparation est décrit par BOULET et ses collaborateurs.(5)

#### 9.5.2 Séparation des Paraffines par Cristallisation

La fraction d'hydrocarbure est dissoute dans du chlorure de méthylène chaud. Le mélange est maintenu dans un bain à une température -35°C pendant 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.(6)

### 3.5.3 Séparation des Paraffines par Tamis Moléculaire:

Les tamis moléculaires ou zéolithes sont des systèmes cristallins de silico-aluminates, obtenus par cristallisation hydrothermique: en phase gazeuse à partir des gels alumino-silicates à une température entre 20 et 175°C. Les tamis sont constitués par un réseau de cavités de même diamètre reliés par des pores de taille uniforme. Il se présentent sous forme de poudre cristalline ou de granulés obtenus en agglomérant la poudre avec un liant inerte (20 % en poids).(7)

La séparation sur tamis moléculaires est basée sur le fait que seules les molécules ayant un diamètre inférieur ou égal au diamètre des pores peuvent être retenues. L'échantillon de pétrole est soumis au préalable à un fractionnement pour le séparer en une coupe d'aromatiques et une coupe d'hydrocarbures saturés et c'est cette dernière qui est soumise à l'action des tamis moléculaires.

### 3.5.4 Séparation par chromatographie en phase gazeuse.

SOURCES et BRZEVA (8) utilisèrent la chromatographie en phase gazeuse avec comme phase stationnaire des tamis moléculaires de types BX. Cette méthode présente un énorme avantage qui est la rapidité avec laquelle a lieu l'opération de séparation: 12 minutes pour une coupe  $C_5 - C_{12}$ .



### 2.6 Conclusion:

Les procédés de déparaffinage offrent d'excellentes possibilités pour l'amélioration de la qualité des combustibles ( très bas points d'écoulements).

Les normales-paraffines constituent la matière de base pour la fabrication des dérivés tensio-actifs biodégradables des acides gras de synthèse.

Les normales paraffines trouvent de larges applications dans divers domaines de la pétrochimie, elles s'emploient dans la production des acides gras de synthèse.

II. MATIERES PREMIERS ESSENTIELLES POUR  
LES TENSIO-ACTIFS

II.1 Les Alcools Gras

II.2 Les Acides Gras

II.3 Les Methylesters d'Acides Gras

## II. MATIÈRES PREMIÈRES ESSENTIELLES POUR LES TENSIO -ACTIFS.

Les matières premières de base employées dans la fabrication des tensio-actifs sont les alcools gras et les acides gras.

D'autres procédés utilisent leurs dérivés; par exemple les méthyls esters d'acide gras.

### II.1 Les Alcools Gras

Par alcools gras, il faut comprendre des alcools primaires linéaires ou et ramifiés, saturés ou insaturés avec une chaîne carbonique de  $C_6$  à  $C_{20}$ .

Les alcools saturés représentent de loin, la partie la plus importante de ce groupe de produits, il y a actuellement trois procédés industriels pour fabriquer les alcools gras.

- L'hydrogénation catalytique à haute pression de corps gras naturels ( tels que les huiles de COPRAH, de palme, suif, etc...)
- Le procédé Ziegler.
- Le procédé exoconventionnel.
- Le procédé oxomodifié de shell.

#### II.1.1 Fabrication des Alcools Gras Naturels.

Les huiles, graisses et cires végétales et animales constituent les matières premières des alcools gras naturels. Les alcools gras furent fabriqués industriellement pour la première fois aux alentours de 1930 par hydrogénation catalytique à haute pression de corps gras naturels.



(tels que huiles de coprah, de palme, de suif etc...

Ce procédé fût découvert et mis au point industriellement par le professeur SCHRAUT dans l'ancienne "DEUTSHE HYDRIERWERKE AG" ou DEHYDAG à RODLEBEN (dans l'actuelle Allemagne de l'est) plus de cinquante ans après ce procédé est resté le plus important et le plus élégant pour la fabrication des alcools gras naturels.

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

### II.1.2 Fabrication des Alcools Gras Synthétiques.

Le pétrole et le gaz constituent les sources de fabrication des alcools gras synthétiques, la pétrochimie livre les paraffines de l'éthylène qui sont les matières premières de base des alcools gras synthétiques. De nos jours la plus grande partie des alcools gras produits est d'origine synthétique.

#### II.1.2.1 Le Procédé Oxo conventionnels.

Le procédé oxo fût découvert et mis au point industriellement par le professeur ROELEN en 1938 à la RUHR CHIMIE, il consiste à produire des aldéhydes à partir d'oléfines d'oxydes de carbone et d'hydrogène, les aldéhydes sont ensuite hydrogénés pour donner les alcools correspondants qui sont un mélange à nombres de carbones paires et impaires dont la linéarité ne dépasse pas 60 %.

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

### II.1.2.2 Le Procédé Oxo modifié de Shell.

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

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

Les oléfines internes et externes nécessaires peuvent provenir :

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

On a donné le nom de "Shell Higher olefines process" à ce procédé de fabrication d'oléfines qui est de nos jours le plus important.

Ce procédé permet de choisir la chaîne carbonique des oléfines dont on a besoin. Les alcools gras obtenus après hydroformulation et hydrogénation sont un mélange à nombre de carbones paires et impaires mais de linéarité (paraffines 80 - 85 % SHOP presque 100% ) plus élevée.

### II.1.2.3 Procédé Ziegler.

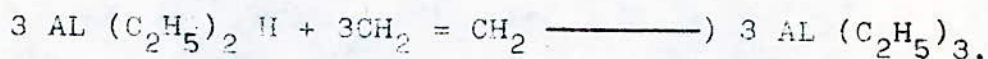
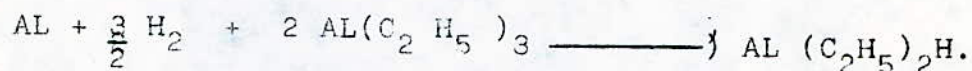
En 1954, le professeur Ziegler (prix nobel avec le professeur Natta en 1963) trouva que l'oxydation du trialkyl d'Aluminium aboutissait après hydrolyse de ces derniers



aux alcools primaires linéaires continental oil company (CONOCO) mit au point le know how (procédé ALFOL) qui aboutit à la production des "Alcools Ziegler".

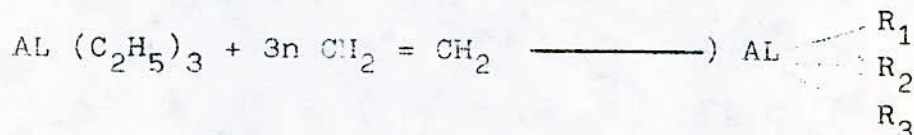
Le procédé qui est basé sur l'éthylène, l'hydrogène et l'aluminium en poudre consiste en quatre stades successifs.

Production du triethylaluminium.



Trois moles de triethylaluminium s'obtiennent à partir de deux moles par réaction d'aluminium poudre hydrogène et éthylène. Ces réactions s'opèrent en continu dans un solvant inerte.

\* Réaction de croissance.



A ce stade linéaire, les chaînes carboniques paires se construisent en continu par réaction de trialkylaluminium avec l'éthylène. C'est à dire par insertion des molécules d'éthylène dans la liaison carbone - métal. La longueur de la chaîne suit dans ce cas une courbe de distribution statistique dite courbe de poisson

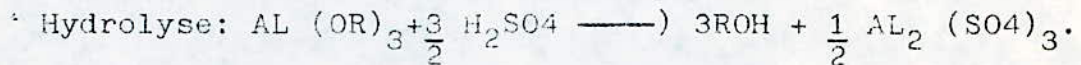


\* Oxydation du produit développé.



Les alkyls aluminium formés sont oxydés à l'air sec.

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



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

L'alcool brut est distillé, et fractionné en une série de mélanges standard de fractions spéciales et de coupes pures.

### II.1.3 Domaines d'Applications des Alcools gras.

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

\* Alcools gras en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>: Ces alcools gras sont la première fraction obtenue pendant la distillation des alcools gras basés sur le Coprah et le Palmiste; on les appelle "alcools-solvants" ou encore alcools plastifiant plus de 80% des alcools

gras en  $C_5 - C_{10}$  sont transformés en plastifiants après estérification avec des acides bifonctionnels .

\* Alcools gras en  $C_{12} - C_{18}$ : Ces alcools ont reçu le nom de "alcools tensio-actifs" , En effet l'introduction de groupes hydrophiles dans la molécule-alcool à la place du groupe hydrophobe confère à ces produits des propriétés tensio-actives comme pouvoir mouillant, moussant et émulsifiant.

\* Alcools gras en  $C_{12} - C_{14}$ : Ce groupe d'alcools est appelé " laurique" est obtenue à partir des huiles de Coprah, c'est la base principale des sulfates et éthersulfates d'alcools gras utilisés surtout dans les cosmétiques.

\* Alcools gras en  $C_{16} - C_{18}$ : Ce groupe d'alcools gras "céto-stéarique" vient principalement de suif de boeuf, c'est une base pour l'importants émulsifiants matières premières pour détergents et tensioactifs spéciaux.

## II.2 Les Acides Gras.

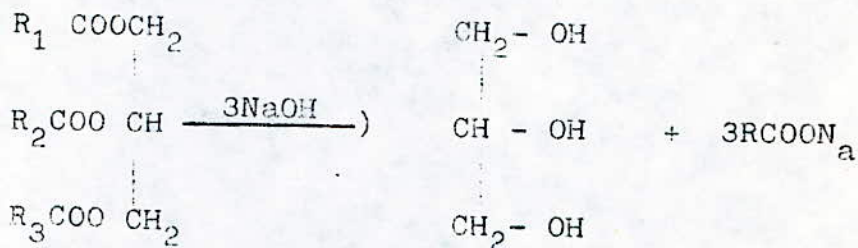
### II.2.1 Fabrication des Acides Gras Naturels.

La nature est l'un des plus grands fournisseurs d'acides gras, en effet toutes les huiles et graisse d'origine animale et végétale sont des triglycérides. C'est à dire des esters d'acide gras et de glycérine..

En général, ces triglycérides ne sont pas de composés chimiques bien définis mais des mélanges d'esters d'acides gras de longueur de chaîne différentes. Contrairement aux acides gras synthétiques, les acides gras naturels sont entièrement linéaires avec des nombres pairs d'atomes de carbone.



Les huiles et graisses sont facilement hydrolysées en milieu alcalin pour former des savons et des glycerines. Raison pour laquelle les savons furent les premiers détergents, l'acidification des savons donne des acides gras:



huile  $\xrightarrow{\text{Soude}}$  Glycérine + Savon

RCOONa  $\xrightarrow{\text{H Cl}}$  R COOH + NaCl

Savon  $\xrightarrow{\text{Acide}}$  Acide gras + Scl.

La raffination des huiles demande un traitement préliminaire par des bases, la soude généralement. Cette neutralisation élimine les acides gras libres sous forme de savon appelés "pâtes de neutralisation" qui contiennent aussi diverses impuretés et de l'huile neutre entraînée sous forme d'emulsion. Le procédé de fabrication d'acides gras à partir de "pâte de neutralisation" n'est plus utilisé industriellement pour des raisons économiques (coût très élevé de purification et de traitement d'eau).

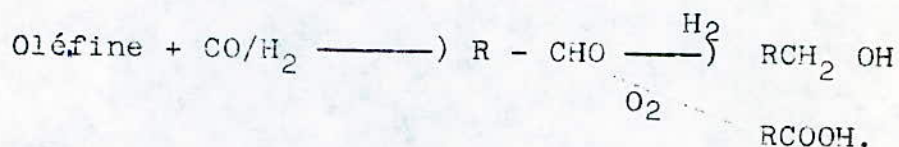
Le craquage thermique des huiles à hautes température et pression est le procédé industriel utilisé actuellement.



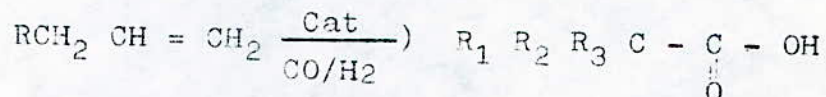
### II.2.2 Fabrication des Acides Gras Synthétiques.

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

\* L'hydroformylation: Le procédé le plus important à partir d'une oléfine subissant un craquage Ziegler ou SHOP.



\* Carboxylation: Le procédé utilise la réaction de KOCH, on part d'oléfines suivant cette réaction:



Les acides obtenus sont ramifiés et només (néo acides)

\* Oxydation de paraffines: Celle ci utilise les normales paraffines linéaires ( URSS, Chine). Les produits obtenus en  $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$  avec des nombres paires et impaires d'atomes de carbone contiennent des impuretés.

### II.3 Les methylesters d'Acides Gras

Obtenu par estérification des triglycérides, ou estérification des acides gras, le procédé le plus économique est la transestérification.

Ces méthylesters peuvent être hydrogénés, amidés, ou sulfonés en position alpha pour donner les dérivés correspondants; ( alcools gras, alcanolamides d'acides gras, et alphasulfomethylester d'acides gras respectivement.

### III PROPRIÉTÉS INTERFACIALES DES TENSIO-ACTIFS:

#### III.1 Phases interfaciales ou interfaces.

Pour les chimistes, une surface ou une interface constitue la limite de séparation de deux phases.

Dans tout système hétérogène, ces limites de séparation présente une importance fondamentale pour le comportement du système considéré en totalité. Elles sont particulièrement importantes en technologie. Par exemple le phénomène d'adhésion est un effet de surface ou d'interface entre deux phases solides, ou quelque fois entre une phase liquide et une phase solide.

De même les effets d'émulsification, de mouillage, d'étalement, de moussage, de détersion,, d'absorption, et de leurs combinaisons sont conditionnés par les phénomènes qui interviennent à la frontière de deux phases.

Il existe cinq types possibles d'interfaces: Solide-gaz; solide-solide, solide-liquide, liquide-gaz, et liquide-liquide.

Seuls les trois derniers types qui comportent au moins une phase liquide sont sensibles à l'influence des agents tensio-actifs. (9)



### III.2 Tensio-activité et Agents Tensio-Actifs.

Certains corps dissous possèdent la propriété étonnante de changer d'une façon très importante l'énergie superficielle de leur solvants même aux concentrations les plus faibles.

Il s'agit très généralement, d'une diminution plutôt que d'un accroissement de l'énergie superficielle.

Les substances qui sont ce pouvoir marqué de diminuer la tension superficielle de l'eau sont appelés " tensio - actives". Généralement les molécules de ces substances sont constituées d'une partie hydrophobe (qui n'a pas d'affinité pour l'eau) qui tend à sortir de la solution, et d'une partie hydrophile située à l'une des extrémités de la molécule et qui permet à celle-ci de s'accrocher à l'eau. Ces molécules sont dite amphiphiles(. Sangmirir a montré que pour ces substances, l'excès de ces substances en surface constitue une seule assise de molécules orientées formant une monocouche, ou couche monomoléculaire donnant lieu à ce phénomène d'adsorption

En effet alors qu'à l'intérieur de l'eau, l'ensemble de la molécule ( partie hydrophole et hydrophile ) semble s'accomoder de l'environnement en molécules d'eau, à la surface seule la partie polaire ( groupement fonctionnel ) est en contact avec l'eau, la chaine hydrocarbonnée qui est hydrophobe emmerge car elle n'a pas d'affinité pour l'eau.(10)

La tensio-activité a été particulièrement bien étudiée dans les solutions aqueuses pour lesquelles elle est la mieux connue; ainsi la plupart des agents tensio-actifs connus sont des corps solubles dans l'eau. Néanmoins, la tensio-activité peut être mise en évidence en solution non aqueuse.

Exemple: l'acide oléique dissout dans les hydrocarbures est nettement tensio-actifs.(9).



IV. CLASSIFICATION DES AGENTS TENSIO-ACTIFS

IV.1 Agents ioniques

IV.1.a. Agents cationiques

IV.1.b. Agents anioniques

IV.2 Agents non ioniques

IV.3 Agents ampholytes.

#### IV. Classification des agents tensio-actifs.

La majorité des agents tensio-actifs sont caractérisés dans leur structure moléculaire par une partie de grande dimension de faible affinité pour l'eau et par une extrémité d'affinité élevée.

Du point de vue chimique, on distingue deux grandes classes:

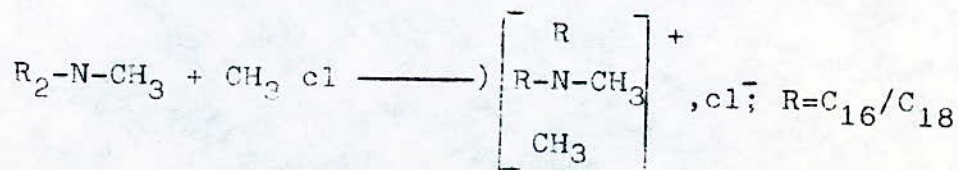
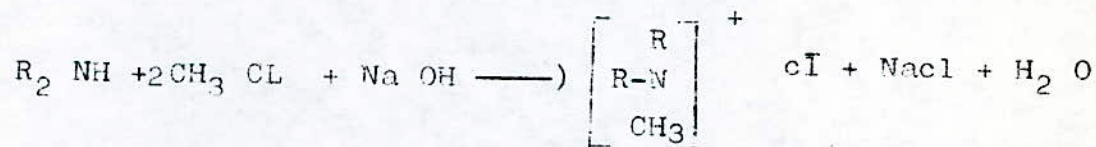
- \* Les agents ioniques
- \* Les agents non ioniques

##### IV.1 Les agents ioniques:

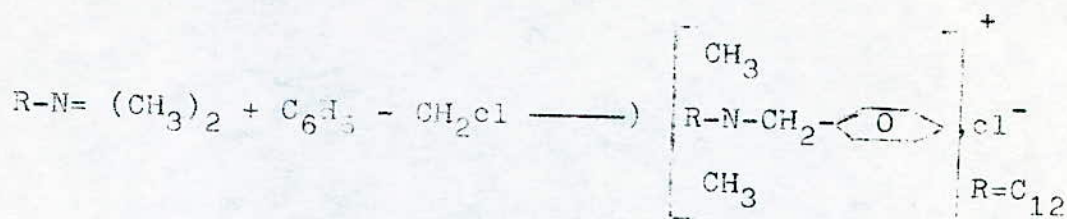
La classe ionique présente deux divisions principales:

##### IV.1.a. Les agents cationiques:

Les agents tensio-actifs à cation-actif ou cationiques forment un cation contenant la partie de grande dimension et de faible affinité pour l'eau de la molécule. Les alkyls ammoniums quaternaires constituent le groupe le plus important dans les applications industrielle. Ils sont obtenus, en général, en alkylant une amine primaire, secondaire ou tertiaire.








#### IV.1.b. Tensio-actifs anioniques.

Si la partie de grande dimension et de faible affinité de la molécule est incluse dans l'anion en solution aqueuse, la substance est dite à anion actif ou simplement anionique

##### \* Sels d'acides gras (savons)

Ce sont les plus anciens tensio-actifs. CooNa

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

##### \* Sulfates d'alcools gras

##### \* Sulfosuccinates d'éthers d'alcools gras.

##### \* Ethers sulfates d'alcools gras.

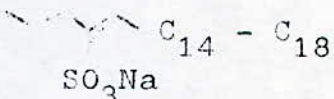
##### \* Carboxylates de Polyglycol éthers d'alcools gras.

##### \* Sulfosuccinates d'alcools gras.

##### \* Alkyl phosphates.

##### \* Alcansulfonates secondaires.

ces produits sont obtenus à partir de paraffines linéaires ( $C_{12} - C_{20}$ ,  $C_{13} - C_{18}$ ) par sulfoxydation ou sulfochloration ( $SO_2/O_2/UV$ ) ou ( $Cl_2/SO_2/UV$ ). Après neutralisation, on obtient les sulfonates. Le groupe sulfonate est réparti

statistiquement sur la chaîne alkyl.   $C_{14} - C_{18}$   
 $SO_3Na$

#### \* Pétrole-Sulfonates

Ce sont des alkyls aryls sulfonates de poids moléculaires entre 400-600. On les obtient directement à partir de fractions pétrolières sulfonnées avec du  $SO_3$ .

#### \* Les alpha oléfines sulfonates.

Durant la décade passée, une considérable quantité d'investigations était dirigée vers les procédés de conversion d'oléfines en dérivés d'acides sulfoniques ayant des propriétés tensio-actives. Seulement, deux principaux modes pour la sulfonation des oléfines ont été développés.

Une des méthodes est basée sur le mécanisme pour lequel un ion bisulfite est ajouté à une double liaison oléfinique qui, en présence d'une réaction d'initiation, produit un alkyl sulfonate.

Bien que le type particulier de sulfonates résultant de cette méthode présente d'excellentes caractéristiques surfactantes, mais la méthode présente quelques inconvénients, car même sous ces conditions les plus favorables, ce procédé ne permet d'avoir qu'une production peu élevée.

L'autre principale méthode de conversion d'oléfines en un dérivé d'acide sulfonique consiste en une réaction entre l'oléfine et le trioxyde de soufre. Cette méthode représente un procédé très efficace, cependant c'est une méthode très chère.





Le produit sulfuré est alors hydrolysé et neutralisé par une base puissante;

Durant cette procédure, l'hydrolyse de sultones donne suite à la production d'acides hydroxylalcanes sulfoniques.

Le produit neutralisé résultant a relativement un pouvoir détergent bas.

Son pouvoir détergent peut être amélioré de quelques degrés par des huilages pour enlever une quantité significative (15 à 25 % du contenu organique total) de la matière insoluble dans l'eau. Un tel des huilages est un procédé cher et son emploi augmente considérablement le coût de la matière détergente ainsi que le capital d'investissement requis pour la production de ce détergent.

Il est possible d'obtenir un détergent hautement efficace directement, sans recourir à l'étape de des huilages.

Ce processus est hautement économique et confère une grande efficacité à l'opération et réalise un capital d'investissement bas. Ce procédé est caractéristique car il emploie l'acide sulfurique fort.

Le traitement avec l'acide sulfurique est un procédé qui peut être appliqué à l'alimentation de mélanges d'oléfines contenant relativement une grande quantité d'alcane et ainsi que d'autres composés saturés, pour donner finalement des produits qui sont très efficaces comme détergents, bien que la présence d'alcane non réagit dans le produit réduit la qualité de la mousse du détergent, mais n'a aucun effet sur le pouvoir détergent.



La tolérance des produits obtenus pour les alcanes rend possible l'utilisation de mélange d'oléfines non pures, donc moins chères.

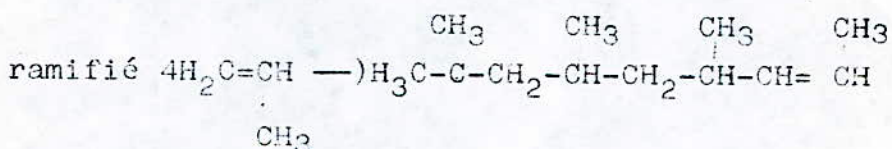
Conclusion: Ces détergents présentent un bas pouvoir moussant, pour cela, ils conviennent efficacement pour les machines à laver automatiques.

\* Sulfonates d'alkyl benzène

c'est les plus importants tensio-actifs d'origine pétrochimique.

Ils peuvent être fabriqués à partir du propène par.

-Oligomérisation du propène au tétramère qui est fortement



-Alkylation du benzène en présence de  $\text{AlCl}_3$  ou HF pour donner

le tétrapropylène benzène (TPB)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

-Sulfonation du (TPB) (Oléum,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



-Neutralisation de l'acide sulfonique par suite d'une biodégradabilité insuffisante (ramification). Les alkyls benzènes linéaires LAB furent alors développés à la place des TPB. Les produits biodégradables à plus de 90%, répondent aux législations sur l'environnement.

Composition et coût des matières premières qui composent:

1°/ un alkyl benzène sulfonate ou Détergent en poudre ISIS.

(matière active: Dodecyl benzène DDB)(utilisé en Algérie)

Matières premières	Pourcentage massique en %	Coût en Dinars par Kg
DDB	20	4,50
STPP	30	4,00
Silicate de Na	7	1,41
CMC	2	4,30
STS	2	4,30
Azurant optique	0,2	24,25
Parfum	0,15	7,49
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31	0,66
H <sub>2</sub> O	6	-

2°/ Telj: matière active: DDB.

Matières premières	Pourcentage massique en %	Coût en Dinars par Kg
DDB	3	4,50
Acide gras(savon)	8	4,00
Tensio actif non ionique	5	-
STPP	35	4,00
Perborate de Sodium	25	1,33
Silicates de Na	8	1,41
CMC	8	4,30
STS	2	4,30
Azurant optique	0,2	24,25
Sulfates de Na (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	6	0,66
Eau	5,8	-



Pour l'année 1983, on a pu estimer le prix de revient d'un kilogramme de détergent en poudre ISIS à 6,66 DA le Kg.

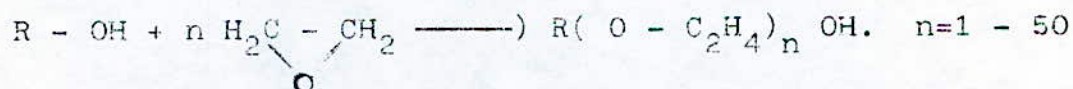
Rôle de certains composés

- CMC: Carboxyl cellulose: agent complexant.
- Perborate de sodium: agent de blanchiment
- sulfates et silicates de Na: employés comme charge et  
diminuent le prix de revient.
- TSS: Toluène sulfonate de Sodium: réduit le pouvoir  
moussant.
- STPP: Tripolyphosphate de Sodium: agent complexant pour  
les eaux dures.
- Azurant optique: joue le rôle dans le reflet de la lumière  
pour l'effet du blanchiment.

#### IV.2. Les Agents non Ioniques:

Classe d'importance croissante, possède des groupes non ionisables d'affinité élevée contenant en général des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre en un état non ionisable.

Ce sont en général des produits de condensation d'alcools gras et d'oxyde d'éthylène en présence de catalyseurs alcalins ou acides. L'oxyde d'éthylène est capable de se condenser avec une grande variété de corps et les brevets prévoient une grande diversité de produits de condensation possibles. Le cas de l'alcool ROH peut se condenser avec l'oxyde d'éthylène



#### IV.3. Tensio-actifs amphotères.

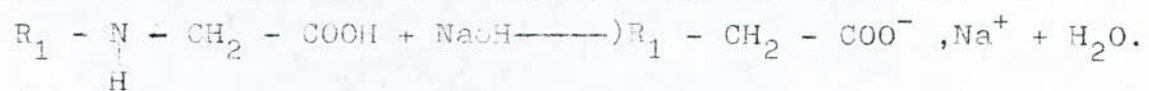
Une troisième classe de moindre importance, dans laquelle la molécule totale forme un ion dipolaire, cette classe d'agents tensio-actifs est appelée: classe d'ampholytes. Les ampholytes forment en milieu acide des cations et en milieu alcalin des anions; Comme la plupart des tensio-actifs, la partie hydrophobe est une longue chaîne linéaire hydrocarbonnée, la partie hydrophile apporte à la molécule son caractère amphotère grâce à la présence d'un groupe électro-négatif acide et d'un groupe électro-positif basique.

En milieu acide la dissociation du groupe négatif est retardée et on est en présence d'un tensio-actif cationique.





En milieu alcalin, la molécule a un caractère anionique car la dissociation du groupe positif est retardée



V. SULFONATION

V.1 Agents de Sulfonation

V.2 Procédés de Sulfonation

V.3 Sulfonation par le trioxyde de soufre

V.4 Conclusion



## V. Sulfoformation

La sulfoformation a été étudiée au cours des dernières décennies en tant que l'une des plus importantes réactions de préparation des substances à activité interfaciale.

Les procédés par charges successives sont de plus en plus remplacés par des procédés continus.

### V.1 Agents de sulfoformation

Les agents courants sont l'acide sulfurique à différentes concentrations, l'oléum, l'acide chlorosulfonique et depuis quelques années le trioxyde de soufre.

Le choix de l'agent dépend de la matière à sulfoner et de l'appareil disponible.

En discontinu, les alcools gras sont traités surtout à l'aide d'acide chlorosulfonique, les alkylbenzènes à l'aide d'oléum;

En continu, on utilise l'acide sulfurique, l'oléum et le trioxyde de soufre.

Les agents de sulfoformation ne doivent pas contenir du fer, ou tout au plus des traces, pour que les produits restent clairs, la présence du fer amenant le jaunissement des sulfates et des sulfonates(11).

### V.2 Procédés de sulfoformation

Les opérations de sulfoformation sont pratiquement semblables pour toutes les matières premières, elles se déroulent selon les phases suivantes:

- Sulfonation
- Lavage et séparation de l'excès d'agent de sulfonation
- Neutralisation et mise à la concentration désirée du produit fini.

Les installations de sulfonation comprennent la cuve de réaction, la cuve de lavage et de décantation, une ou plusieurs cuves de neutralisation et les cuves de mise au titre et de finition.

Les réacteurs sont des cuves équipées de dispositifs de refroidissement intérieurs et extérieurs; Elles sont autant que possible chauffables.(11)

Certaines comportent un circuit de mélange réactionnel passant par un échangeur de chaleur. Les cuves de lavage et de décantation ont un fond conique.

Certaines sont munies d'agitateurs et sont refroidissables.

Les cuves de neutralisation doivent être munies de dispositifs efficaces de réfrigération extérieur et intérieur ainsi qu'un mécanisme d'agitation très robuste; la viscosité augmentant en général très fortement lors de la neutralisation.

Tout l'appareillage doit être en matériaux résistants à la corrosion, cuves en fer plombées, ou en acier fin.

#### V.2.1 Sulfonation des alcools gras:

La température est d'autant plus basse que l'agent de sulfonation est efficace. Pour l'acide sulfurique à 98-100 %.

La température est en général maintenue constante à 25-35°C.



### V.2.2. Durée de la Réaction

Elle dépend de l'installation et surtout de son équipement de refroidissement. L'addition de certains solvants organiques, par exemple de chloroforme, se traduit par un temps de réaction plus court et des températures réactionnelles plus basses.

Pour obtenir un rendement de transformation élevé, il faut éviter les températures trop élevées et les surchauffés locaux tant au cours de la sulfonation que du traitement ultérieur du mélange réactionnel.

### V.3. Sulfonation par le Trioxyde de Soufre

Depuis que l'on a réussi à stabiliser l'oxyde sulfurique au point de pouvoir l'utiliser sans difficultés, il s'est introduit dans les pratiques industrielles comme un moyen de sulfonation extrêmement efficace.

Il faut toutefois transformer les procédés habituels de sulfonation et tenir compte de la corrosivité du trioxyde de soufre.

Le trioxyde de soufre est utilisé à l'état gazeux, dilué par des gaz inertes tels que l'air, l'azote ou encore le dioxyde de soufre et doivent être soigneusement séchés.

### V.5 Conclusion

Dans la sulfonation, les entités réactionnelles doivent être mélangées rapidement et uniformément, la chaleur réactionnelle dégagée doit être évacuée aussi vite que possible.

VI. PROPRIÉTÉS DES AGENTS  
TENSIO-ACTIFS

VI.1 Solubilité

VI.2 Pouvoir Moussant

VI.3 Pouvoir Emulsionnant

VI.4 Pouvoir Mouillant

VI.5 Pouvoir Détergent



## VI Propriétés des Agents Tensio-Actifs.

La diminution de la tension interfaciale a moins d'importance pour les applications pratiques de ces produits que les phénomènes l'accompagnent; il s'agit du mouillage, de l'effet émulsionnant, de l'effet détersif et de nettoyage, ainsi que du pouvoir moussant.

Ces propriétés sont fonction de certaines caractéristiques relatives à la structure du corps surfactant telles que la longueur le degré de ramification et de saturation de la partie hydrophobe de la molécule, du genre, du nombre et de l'emplacement du groupe hydrophile.

### VI.1 La solubilité.

Les substances à activité interfaciale sont généralement en solution aqueuse. La solubilité dans l'eau des combinaisons ioniques et non ioniques diminue quant le poids moléculaire de la partie hydrophobe de la molécule augmente.

### Propriétés reposant sur l'activité interfaciale

#### VI. 2 Pouvoir moussant.

L'aptitude à produire des mousses est l'une des propriétés les plus saillantes des agents tensio-actifs.

Le pouvoir moussant est d'une très grande importance dans certaines applications telles que la flottation des minerais, les produits pour extincteurs, certaines préparations cosmétiques, le béton mousse etc...

Une mousse est constituée par des cellules d'air, assemblées comme dans une ruche, et dont les parois sont de minces films liquides.

L'élément le plus simple d'une mousse est représenté par une bulle à la surface d'un liquide. On admet généralement que les liquides purs ne moussent pas. Néanmoins, en dehors des solutions qui contiennent des agents tensio-actifs on en connaît beaucoup d'autres ayant un pouvoir moussant appréciable. 9'

La tension superficielle d'un liquide s'oppose à la formation d'un film et ainsi à la formation de la melle de mousse si bien que seule la diminution de la tension superficielle à l'aide de substances à pouvoir interfacial, permet la formation de mousse.

Les composés non ioniques moussent plus faiblement que le plupart des ioniques. Quand on fixe un groupe hydrophobe constant, le pouvoir moussant augmente jusqu'à un maximum avec la longueur de la chaîne hydrophile. (11)

### VI.3 Pouvoir émulsionnant

Une émulsion est une répartition de deux liquides non miscibles ou à peine solubles l'un dans l'autre. Chaque émulsion se compose d'une phase extérieure et d'une phase intérieure ou dispersée. Qui se trouve sous la forme de gouttelettes les plus faibles.

Les émulsionnants à propriétés hydrophobes prépondérantes formeront des émulsions eau dans l'huile.



Les émulsionnants plus hydrophiles formeront des émulsions huiles dans l'eau. La connaissance du rapport des forces hydrophiles et hydrophobes dans la molécule permet de prévoir l'appropriation des différents émulsionnants à la préparation d'émulsions des différentes huiles, graisses solvants organiques etc...(11)

#### VI.4 Pouvoir mouillant.

Le pouvoir mouillant ainsi que la relation existant entre l'effet mouillant et la température sont régis par la constitution du produit.

Différentes méthodes ont été proposées pour l'examen du pouvoir mouillant envers des échevaux de filés, des coupons de tissu.

Dans la méthode Allemande normalisée DIN 52901, on utilise un tissu de coton Normalisé en forme de disques ronds de 10 cm<sup>2</sup> qui sont fixés à un fil de perlon (R) et plongés verticalement dans le bain à examiner.

On mesure le temps entre le moment de l'immersion du disque et sa chute au fond et prend la moyenne de dix (10) mesures. Les temps moyens de mouillage sur des échantillons de diverses concentrations de mouillant sont reportés sur du papier logarithme double, ils se trouvent à peu près sur une droite.

Le pouvoir mouillant est défini par la concentration extrapolée en grammes par litre qui correspond à une durée de mouillage de 100 secondes.

#### VI.5 Le pouvoir détergent.

En effet, toutes les propriétés qui sont liées à la diminution de la tension interfaciale sont mises pratiquement en action.

La marchandise nettoyer et la saleté sont mouillées les pigments de saleté sont dispersés et les solutions grasses finalement émulsionnées.

Le pouvoir de mise en suspension des salissures empêche que la particule sale ne se redépote à nouveau. A priori il n'y a pas d'influence de la mousse dans le processus de lavage. Beaucoup d'autres facteurs ont une influence sur le phénomène de lavage. Ce sont avant tout, l'importance et la composition des salissures, le genre de la marchandise textile, le corps contenus dans le bain, notamment les électrolytes et la valeur du PH.

Enfin, la température de lavage, l'importance des efforts mécaniques et la durée de lavage ont un effet important.

Pour que ce pouvoir soit efficace, il faut un minimum de longueur de chaîne du reste hydrophobe de la molécule.

Le pouvoir détergent s'améliore aux températures élevées avec la longueur de la chaîne.



Aux températures basses, le maximum du pouvoir détergent se déplace vers les combinaisons à chaîne plus courte et cela d'autant plus que la solubilité dans l'eau diminue rapidement avec la baisse de la température.

Les combinaisons de plusieurs substances actives ont parfois un pouvoir détergent meilleur que les composants isolés.(11)

VII. ANALYSE DES TENSIO-ACTIFS

VII.1 Introduction

VII.2. Analyse Qualitative

VII.3. Analyse Quantitative



### VII.1 Introduction.

La matière active des tensio-actifs, n'est que très rarement composée par un seul tensio-actif, mais dans la plupart des cas, par un mélange plus ou moins complexe de tensio-actifs. Il faut noter qu'en général chaque tensio-actif commercial est un produit technique, donc qui contient en outre des impuretés.

### VII.2. Analyse Qualitative de la matière active.

Différents tests ou analyses rapides permettent d'identifier le type de tensio-actifs présent dans la matière active à étudier. Les plus importants sont:

- . Les tests aux indicateurs colorés.
- . L'analyse élémentaire: c,h,n,o,s,p, cl,Br,f.
- . Le comportement à l'hydrolyse acide
- . Le comportement à l'hydrolyse alcaline
- . Le comportement à l'acide phosphorique
- . La recherche du point de trouble ( méthode normalisée caractérisant les dérivés non-ioniques).
- . La spectroscopie ultra-violette
- . Spectrométrie infra-rouge
- . Les méthodes chromatographiques.

Les méthodes donnant les résultats les plus intéressants sont les deux dernières de cette liste. Elles renseignent, en effet, l'analyste d'une part sur les fonctions principales du mélange de tensio-actifs ( bandes hydroxyles, sulfates éthers, esters, aromatiques etc...) et d'autre part sur les classes et parfois même sur les types de tensio-actifs présent.

### VII.2. Analyse Quantitative de la matière active.

Dans le cas des mélanges très simples, ou dans le cas où les tensio-actifs présents dans le mélange sont connus et bien définis, une analyse est possible sans séparation préalable de la matière active.

Certaines méthodes sont en effet suffisamment spécifiques: Ce sont par exemple.

- \* Les méthodes volumétriques:
- \* Les méthodes gravimétriques:
- \* Les méthodes colorimétriques: Complexation des dérivés cationiques et non ioniques par des colorants.
- \* Dans le cas de l'analyse d'un produit inconnu, une séparation préliminaire est alors nécessaire.

En effet, les différentes techniques citées ci-dessus ne peuvent avoir qu'une valeur qualitative, le mode d'expression et la masse molaire des composés dosés n'étant pas souvent définis.

PARTIE EXPERIMENTALE



1ère PartieI.1.1. Propriétés physiques du gas-oil.

Par la méthode nd Pa, qui repose sur la connaissance de trois caractéristiques densité  $d$ , indice de refraction  $\eta$  et points d'aniline PA, et qui permettent de calculer directement par des formules, les pourcentages d'atomes de carbone  $C_P$ ,  $C_N$ ,  $C_A$  présents dans les éléments paraffines, naphthéniques et aromatiques des diverses molécules complexes d'une fraction pétrolière.

Caractéristiques	Notation	Valeurs
Indice de refraction	$\eta_{20}$	1,4636
Densité	$d_4^{20}$	0,8265
Point d'aniline	PA (°C)	72
Point de congélation(°C)	.	- 15
Point initial(°C)	PI	232
Point final(°C)	PF	345
% poids en aromatiques	% $C_A$	15,5
% poids en Naphténiques	% $C_N$	20,6
% poids en ison paraffinique	% $C_P$	63,8

1ère PartieI.1.1. Propriétés physiques du gas-oil.

Par la méthode nd Pa, qui repose sur la connaissance de trois caractéristiques densité  $d$ , indice de refraction  $\eta$  et points d'aniline PA, et qui permettent de calculer directement par des formules, les pourcentages d'atomes de carbone  $C_P$ ,  $C_N$ ,  $C_A$  présents dans les éléments paraffines, naphthéniques et aromatiques des diverses molécules complexes d'une fraction pétrolière.

Caractéristiques	Notation	Valeurs
Indice de refraction	$\eta_{20}$	1,4636
Densité	$d_4^{20}$	0,8265
Point d'aniline	PA (°C)	72
Point de congélation(°C)	.	- 15
Point initial(°C)	PI	232
Point final(°C)	PF	345
% poids en aromatiques	% $C_A$	15,5
% poids en Naphténiques	% $C_N$	20,6
% poids en ison paraffinique	% $C_P$	63,8



I.1.2. Chlatriation sans activateur et sans solvant.

L'objectif visé lors de cette première partie a consisté en l'extraction des normales paraffines par l'urée à partir d'une fraction pétrolière gas-oil.

Charge utilisée: 20g d'urée

40ml de gas-oil

Vitesse d'agitation 300 tr/mn.

Dans un ballon réactionnel, les proportions citées ci-dessus sont mélangées, agitées et chauffées à différentes températures et pendant différents temps de contact.

Les rendements en paraffines extraites sont données dans le tableau n°1.

Tableau n°1.

Températures(°C)	80			90		100	
Temps de contact(mn)	20	40	120	30	60	40	120
Densité $d_{4,20}$	0,8277	0,8279	0,8288	0,8270	0,8250	0,8289	0,8255
Indice de réfraction $n_{20}$	1,4637	1,4643	1,4640	1,4647	1,4645	1,4547	1,4642
Point d'aniline (°C) PA	72,5	72,3	73	73,3	72	72,3	71
% Aromatiques	14,9	15,5	14,5	18	17,9	15,4	16,9
% Naphtétiques	21,3	20,6	21,5	18,7	17,2	20,8	22,3
% Paraffiniques	63,8	63,9	63,5	63,3	64,8	63,8	60,7



### I.1.3. Commentaire .

Les valeurs des pourcentages paraffiniques calculés pour les filtrats sont très proches du pourcentage calculé pour le gas-oil.

Donc, nous pouvons dire qu'il n'y a pas eu de déparaffinage, d'où la nécessité de l'emploi de l'activateur et du solvant dans le processus de déparaffinage par l'urée.

### I.2. Chlatriation avec l'activateur et le solvant.

Charge utilisée: 20g d'urée

40ml de gas-oil

40ml de benzène( solvant)

30ml d'éthanol (activateur)

Vitesse d'agitation 300tr/mn

#### I.2.1. Propriétés physiques de la solution mère.

- Densité  $d_{4,20} = 0,8357$

- Indice de réfraction  $n_{20} = 1,4615$

- Point d'aniline PA= 58°C.

- %  $C_A = 13,4$

- %  $C_N = 38,2$

- %  $C_P = 48,4$

#### I.2.2 Procéssus de la chlatriation.

Le procéssus figure dans plusieurs travaux cités en bibliographie (15), (16), (17) et dans plusieurs projets de fin d'études (20),(21),(22).

Le procéssus de chlatriation est représenté en figure n°2

Les mêmes expériences ont été refaites à  $T=80,90$  et  $100^{\circ}\text{C}$  maintenues pendant différents temps de contact.

L'analyse des filtrats a donné les résultats suivants qui sont résumés dans le tableau n°2

### I.2.3 Tableau résumant les résultats obtenus.

Tableau n°2

Températures( $^{\circ}\text{C}$ ) T	80			90	100	
	40	60	120	60	40	120
Temps de contact(mn)	40	60	120	60	40	120
Densité $d_4^{20}$	0,8456	0,8351	0,8078	0,8481	0,8420	0,8404
Point d'Aniline( $^{\circ}\text{C}$ )PA	42,5	53,5	44,5	58	53	47,5
Indice de réfraction $\eta_{20}$	1,4686	1,4676	1,4706	1,4681	1,4696	1,4696
% Natphtènes % $C_N$	42,4	30,1	6,6	38,2	34,2	33,0
% Aromatique % $C_A$	21,0	21,4	40,2	14,4	22,9	20,4
% paraffines % $C_P$	36,5	48,4	53,1	47,4	42,8	46,5

### I.2.4 Commentaires.

Le pourcentage paraffinique le moins élevé correspond à l'expérience pour laquelle  $T=80^{\circ}\text{C}$  et  $t=40\text{mn}$ .

Pour cette température, nous présentons les volumes des phases paraffiniques obtenues, ainsi que le pourcentage d'extraction.

$T=80^{\circ}\text{C}$ .

Temps de contact(mn)	40	60	120
Volumes des NP en(ml)	8,5	6,5	4
% d'extraction	33,3	25,4	15,7



Pour T= 80°C

Quand la durée de complexation varie de 0 à 40mn, la quantité des normales paraffines récupérée augmente et l'équilibre est en faveur de la formation du complexe ce qui explique notamment la diminution du pourcentage d'extraction en passant de 40mn à 120 mn. Mais à partir de 40mn, l'équilibre est largement en faveur de la destruction du complexe quand les temps de chauffage sont plus longs.

Pour T= 90°C et 100°C

A ces températures les tensions de vapeur de l'activateur (éthanol) et du solvant (benzène) devenant de plus en plus importantes ainsi que la stabilité de l'urée qui diminue, feront que le complexe normales paraffines-urée, s'il se forme, aura une faible durée de vie.

I.3 Expérience avec Soutirages.

Cette expérience consiste en une seule réaction à T=80°C et pendant laquelle, nous avons effectué des prélèvements à intervalle de temps réguliers.

L'installation est formée d'un ballon tricol, placé à l'intérieur d'un bain thermostaté à 80°C. L'agitation est assurée par un moteur qui tourne à 250 tr/mn.

La condensation est assurée par réfrigérant.

Les quantités utilisées sont:

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



La réaction a été maintenue pendant une heure et demi. Après chaque soutirage, nous avons procédé à une filtration sous vide. Le filtrat obtenu est par la suite analysé.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau n°3

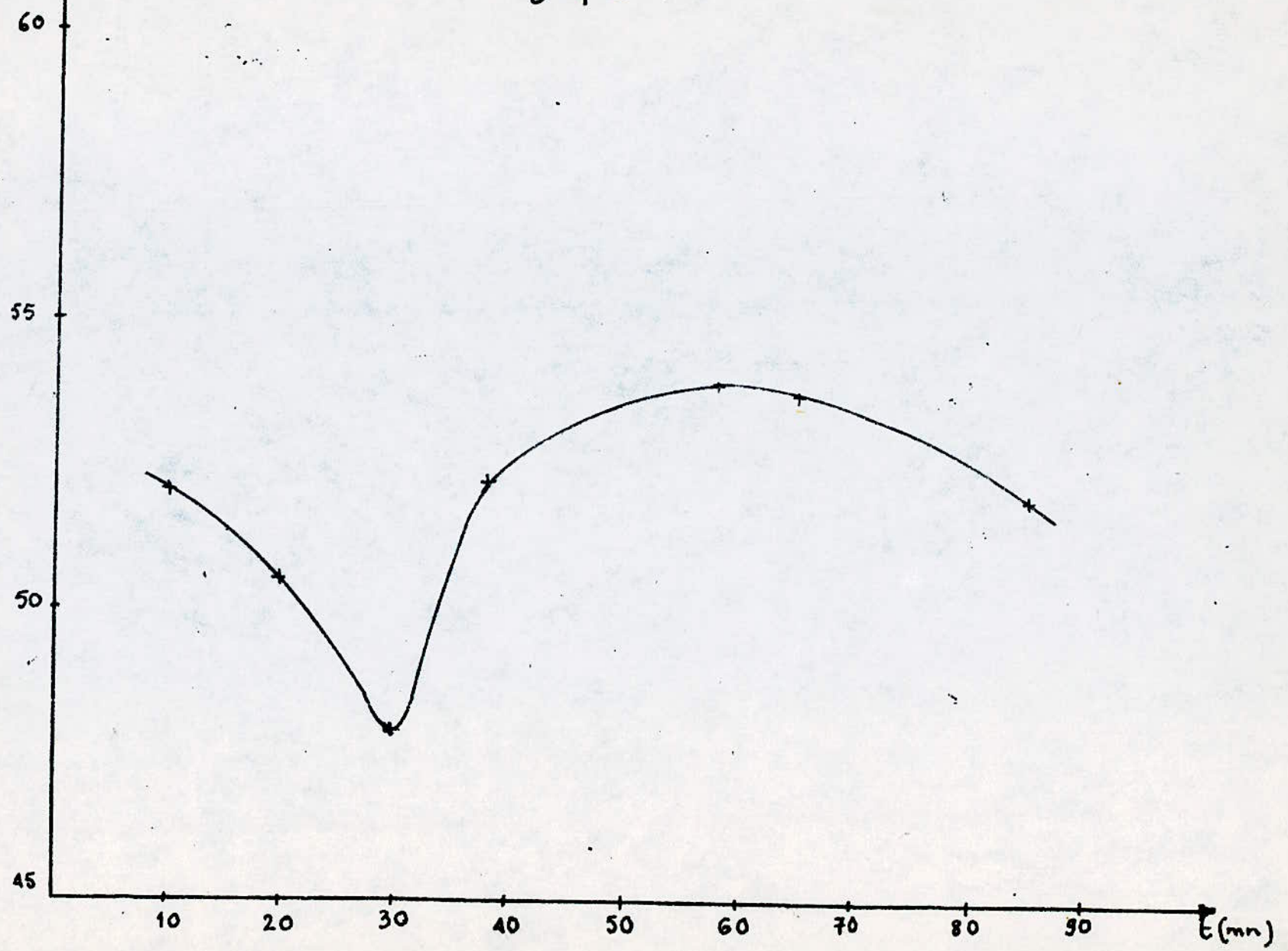
I.3.1 Tableau résumant les résultats obtenus. (3)

Soutirage	D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	$\eta_{20}$	PA (gC)	Temps (mn)	%C <sub>A</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>P</sub>
1	0,8401	1,4664	61,5	10	15,3	32,5	52,2
2	0,8439	1,4618	64,5	20	7,8	41	50,6
3	0,8394	1,4611	54,5	30	10,8	41,2	48,0
4	0,8382	1,4611	64,5	38	9,8	37	52,4
5	0,8312	1,4572	67	58	8,2	37,0	54,0
6	0,8391	1,4609	67	65	8,33	37,79	53,8
7	0,8438	1,4606	67	85	5,81	42,21	52
Fraction mère	0,8257	1,4586	58	0	15,1	34,3	50,6

I.3.2. Voir graph donnant le pourcentage paraffinique % C<sub>P</sub> en fonction du temps de contact (graphe n°1)

% Cp dans le filtrat.

graphe n° 1



### I.3.3. Commentaires

Le pourcentage paraffinique diminue entre 0 et 30mn, l'équilibre se déplace dans le sens de la formation du complexe normales paraffines. Orée la quantité de normales paraffines récupérées augmente.

Pour les temps de contact plus long supérieurs à 30mn, c'est la cinétique de décomposition qui l'emporte, ce qui correspond à une augmentation du pourcentage paraffinique dans le filtrat jusqu'à l'établissement d'un équilibre.



## IIème Partie

### ECHELLE PILOTE

Les paramètres influants sur le rendement d'extraction des normales paraffines récupérées ayant été optimisés à l'échelle laboratoire, nous avons essayé de travailler à l'échelle pilote, mais pour des raisons d'indisponibilité de benzène et pour extraire le maximum de normales paraffines, nous avons utilisé les quantités citées ci-dessous.

Le schéma de principe de cette installation est donné par la figure 1.

#### II.1 Mode Opératoire.

Dans un réacteur d'une capacité de 50 litres, nous mettons en contact:

- 20 litres de gas-oil chauffé préalablement à 80 °C.
- 6Kg d'urée technique à 46 %.
- 3 Litres de benzène ( solvant)
- 3 Litres d'éthanol( activateur).

La température réactionnelle est maintenue constante égale à 80°C et la vitesse d'agitation, à 250tr/mn. Le temps de contact est de 30 minutes. La condensation des vapeurs est assurée par un réfrigérant à serpentin.

Les toiles du filtre presse, sont disposées sur les plateaux avec interposition des cadres, l'ensemble est bloqué assez fortement et comprimé à une pression de 10 tonnes, afin d'éviter toutes fuites éventuelles.

Le nombre de toiles utilisées est égal à 7 toiles.

II.2 Schéma de l'appareil.

Voir figure n°1

II.3 ANALYSES PHYSIQUESII.3.1. Gas-Oil.

Indice de réfraction	$\eta_{20} = 1,4590$
Densité	$D_{420} = 0,8264$
Point d'aniline	PA = 85°C
Point de congélation	= -5°C
Point initial (°C)	PI = 200°C
Point final (°C)	PF = 390°C
% Poids en aromatiques	= 6,7 %
% Poids en Naphtènes	= 21,8%
% Poids en iso et $\eta$ paraffines	= 71,5 %

Voir chromatogramme du gas-oil n°1

II.3.2 Ethanol.

Indice de réfraction	$\eta_{20} = 1,3642$
Densité $D_4^{20}$	$D_4^{20} = 0,7965$

I.3.3. Benzène

Indice de réfraction	$\eta_{20} = 1,5092$
Densité	$D_4^{20} = 0,8760$

I.3.4. Urée Technique.

Température de fusion: 133°C  
Urée technique à 46 %.

II.3.5. Propriétés Physiques la Coupe (Normale Paraffine)

Quantité obtenue = 31  
Rendement 21 %  
Densité  $D_4^{20} = 0,8186$   
Point d'aniline  $P_A = 37^\circ\text{C}$

SSHEMA DE L'INSTALLATION  
DU FILTRE PRESSE  
POUR LE DEPARAFFINAGE

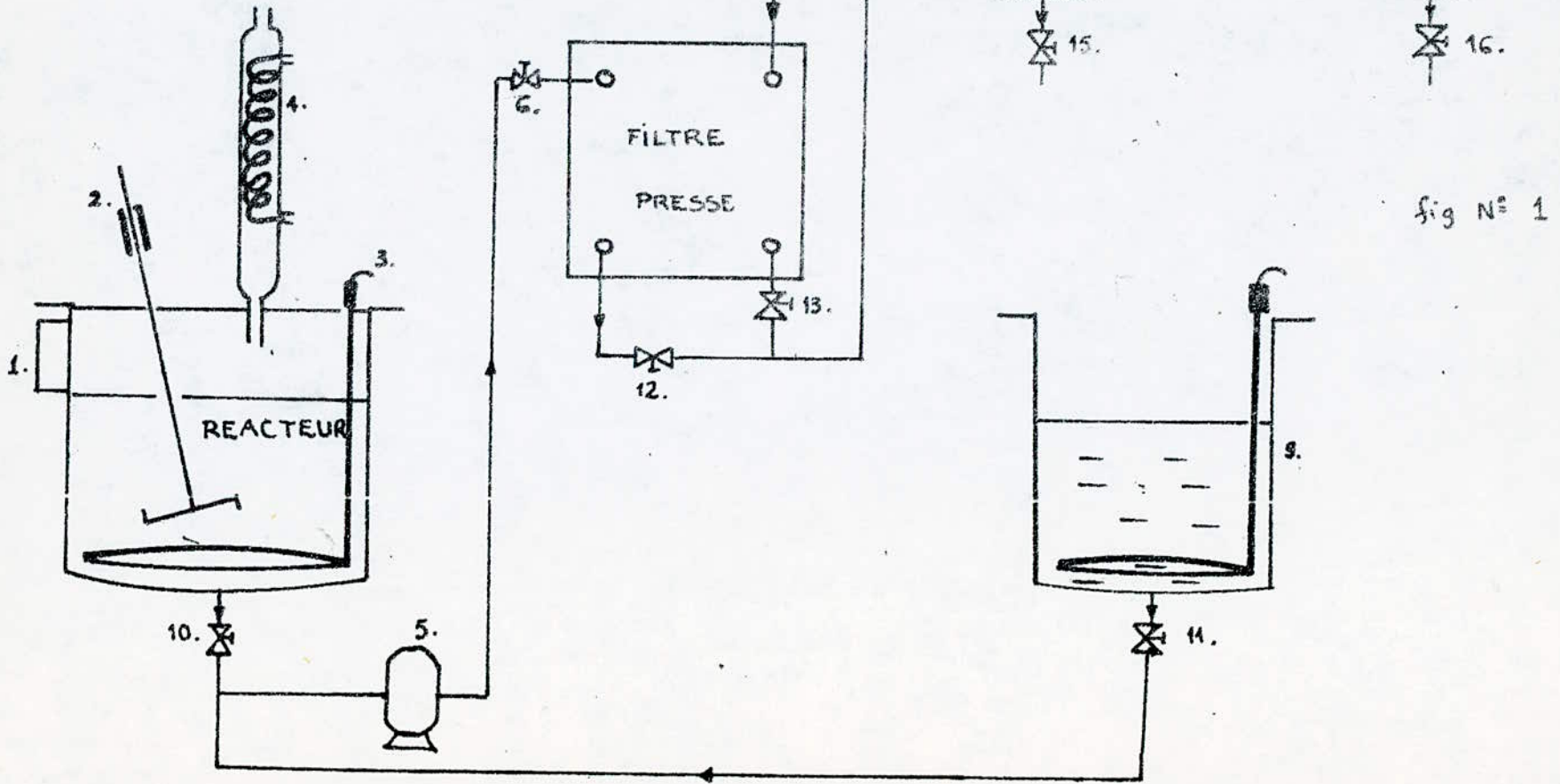
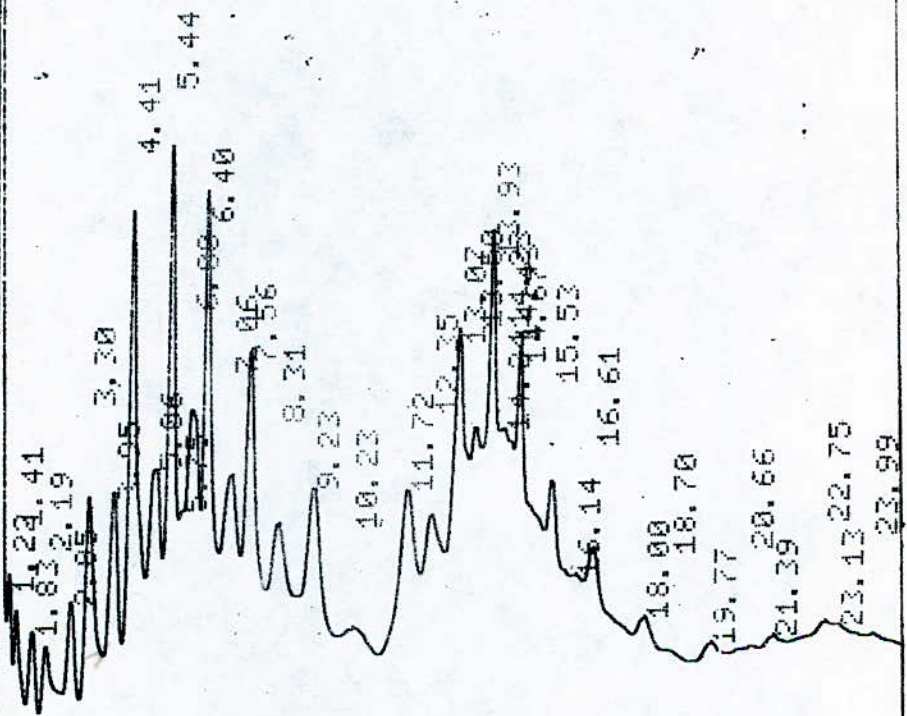


fig N° 1





chromatogramme N° 1  
Gas-oil.

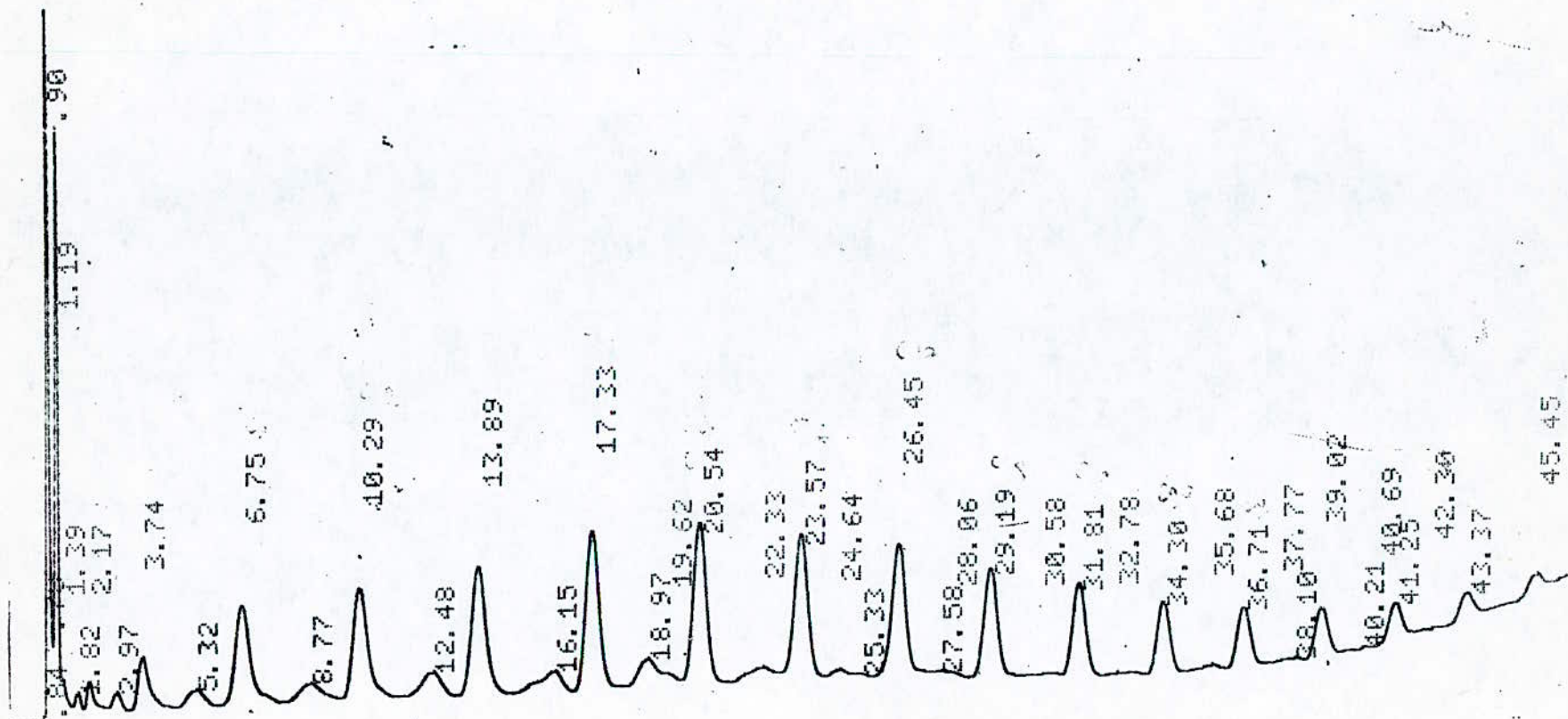
Indice de réfraction  $n_{20} = 1,4593$   
 Point de congélation =  $-1^{\circ}\text{C}$   
 Tension superficielle =  $25 \text{ dyne cm}^{-1}$  à  $12^{\circ}\text{C}$   
 Distillation ASTM a donné:  
 PI =  $198^{\circ}\text{C}$   
 PF =  $386^{\circ}\text{C}$   
 % poids aromatiques  $\%C_A = 10,0$   
 % Poids naphthènes  $\%C_N = 13,8$   
 % Poids paraffiniques  $\%C_P = 76,2$

Cette coupe paraffinique a été analysée par chromatographie en phase gazeuse, en Infra-rouge

Les conditions opératoires pour la CPG utilisées sont:  
 Température de colonne: programmation de  $80$  à  $260^{\circ}\text{C}$   
 Facteur de chauffe:  $4^{\circ}\text{C mn}^{-1}$   
 Température de l'injecteur  $300^{\circ}\text{C}$   
 Température du détecteur  $300^{\circ}\text{C}$   
 Vitesse du papier:  $0,5 \text{ mm. mn}^{-1}$   
 Atténuation: 16  
 Sensibilité :  $10^3$   
 Quantité injectée:  $0,1 \text{ ul}$   
 Colonne: OV 17.  
 En verre L =  $1,5\text{m}$   
     Diamètre intérieur: 4mm  
     Phase stationnaire: 3% d'OV 17 AQ 100-120 mesh

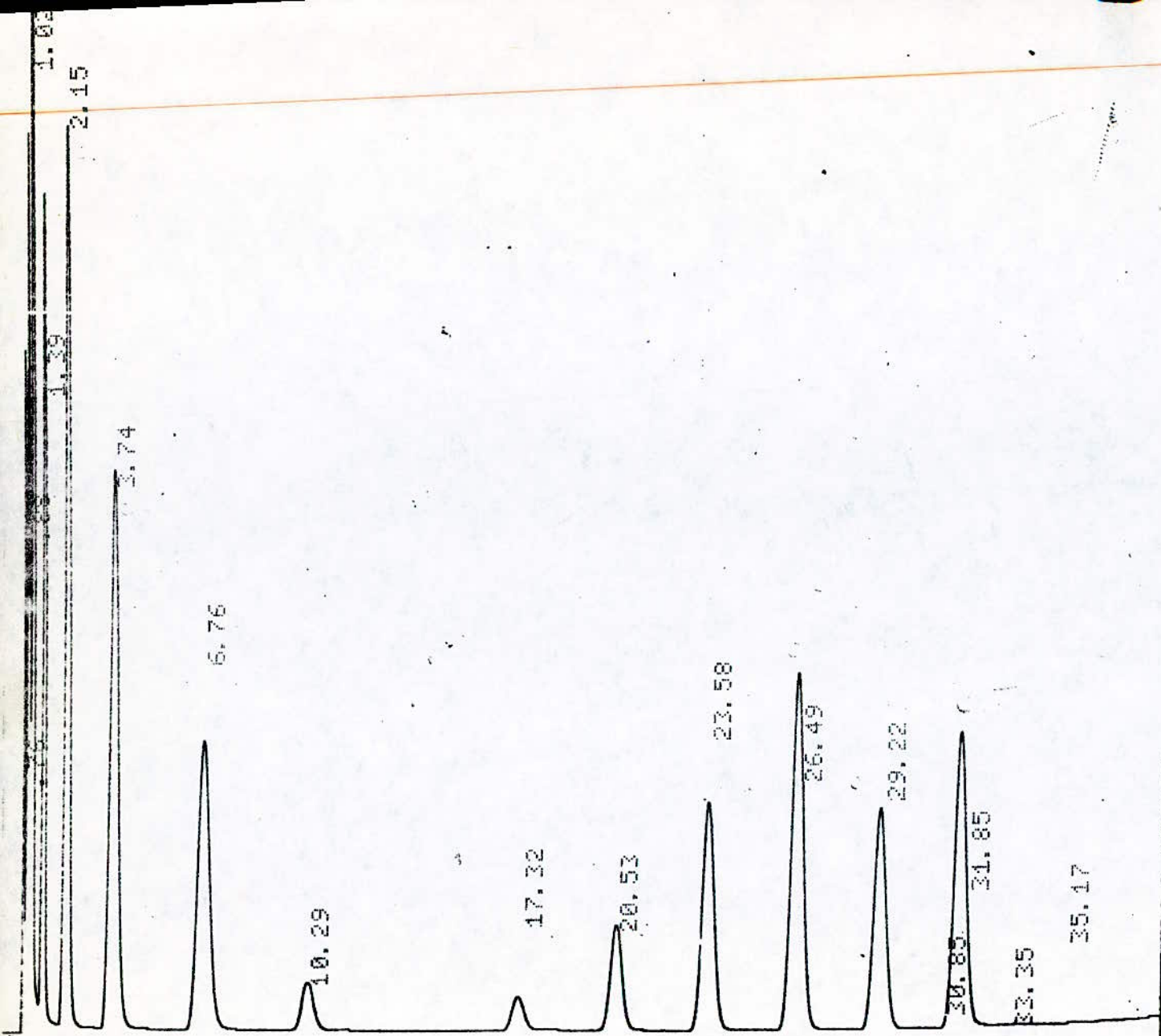
Par chromatographie en phase gazeuse, nous avons calculé le rendement en normales paraffines.

% en poids en normales paraffines par CPG =  $86,8\%$   
 voir chromatogramme n°2 par CPG et spectre infra-rouge n°1 des  $\eta_p$ .



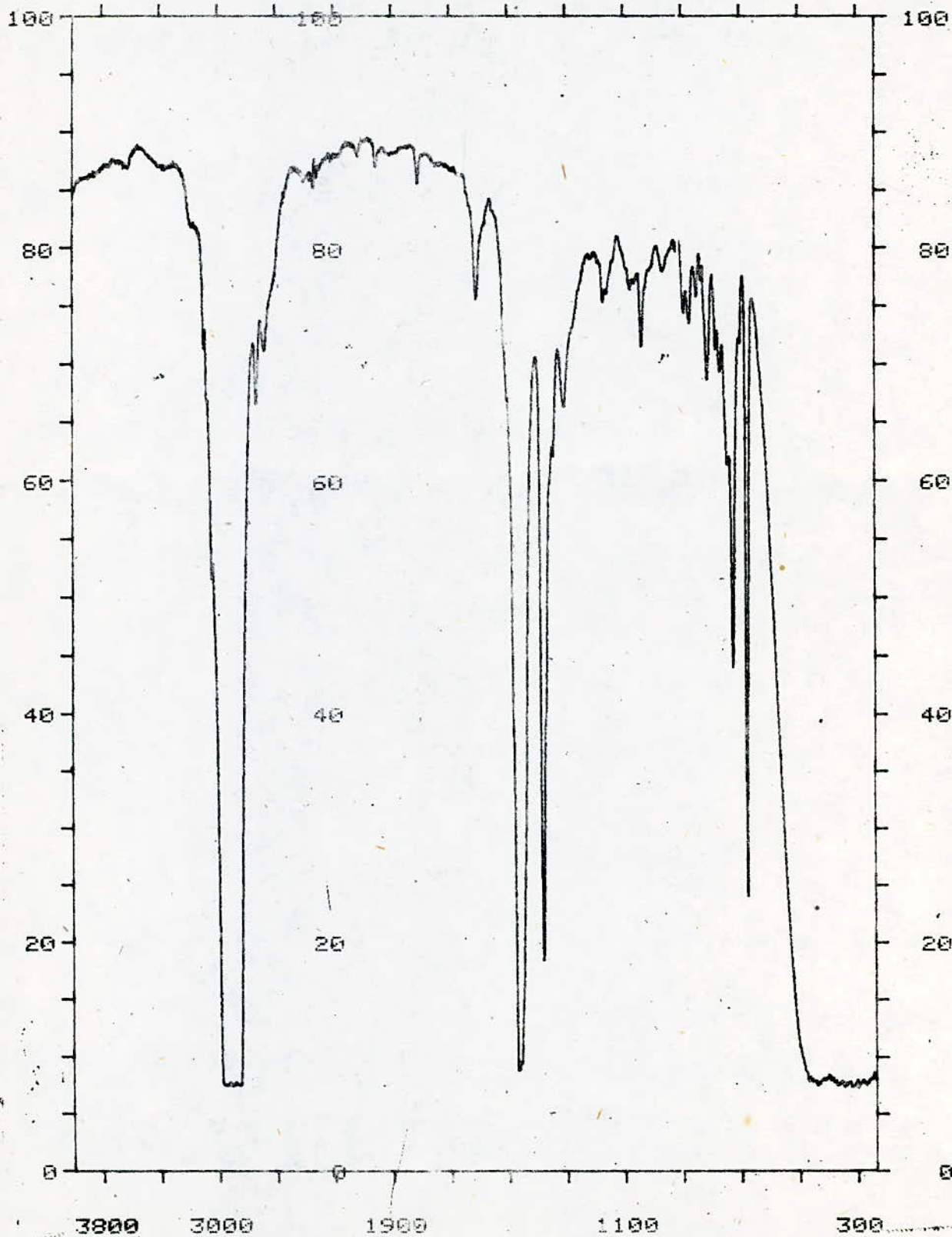
chromatogramme N° 2: Normales paraffines.





chromatogramme des normales paraffines  
étalons de C<sub>5</sub> à C<sub>19</sub>

N°1 . Spectre infra rouge des normales paraffines



PERKIN-ELMER 983

DATE 26.12.1987

SAMPLE n-paraffin mixture

OPERATOR REKAB Linda  
SOUAMBA Finiga

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4  
NOISE FILTER 1  
RESOLUTION 3.0  
ORDINATE MODE %T  
RANGE 4000.0- 238.0  
ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 5 %T

CM-1	%T
2985.0	7.28
2729.0	66.58
1696.0	75.67
1463.0	8.70
1378.0	18.30
1037.0	71.57
872.0	73.49
811.0	68.67
722.0	43.78
675.0	23.63



II.3.6 Propriétés Physiques du filtrat.

Densité  $D_4^{20} = 0,8364$   
 Indice de réfraction  $n_{20} = 1,4680$   
 Point d'aniline PA = 71°C  
 Point de congélation = -14°C  
 Point initial PI(°C) = 72  
 Point final PF(°C) = 375  
 % Poids aromatique % C<sub>A</sub> = 15,73  
 % Poids natphtène % C<sub>N</sub> = 22,49  
 % Poids iso et  $\eta$  paraffines % C<sub>P</sub> = 61,77.

Voir chromatogramme n°3

(La programmation suivie est donnée en annexe).

II.3.6 Propriétés Physiques de la fraction mère.

Point d'aliline PA = 76°C  
 $D_4^{20} = 0,8266$

$n_{20} = 1,4578$

Chromatogramme n°4

% C<sub>A</sub> = 8,2 %

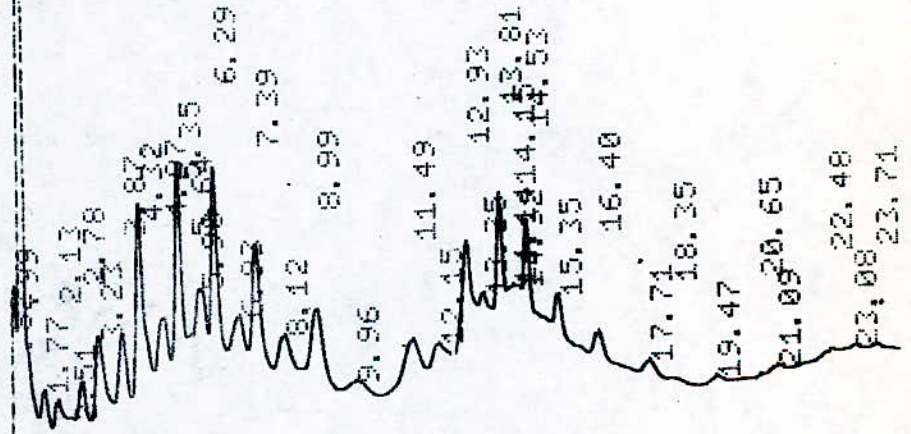
% C<sub>N</sub> = 28 %

% C<sub>P</sub> = 63,8%

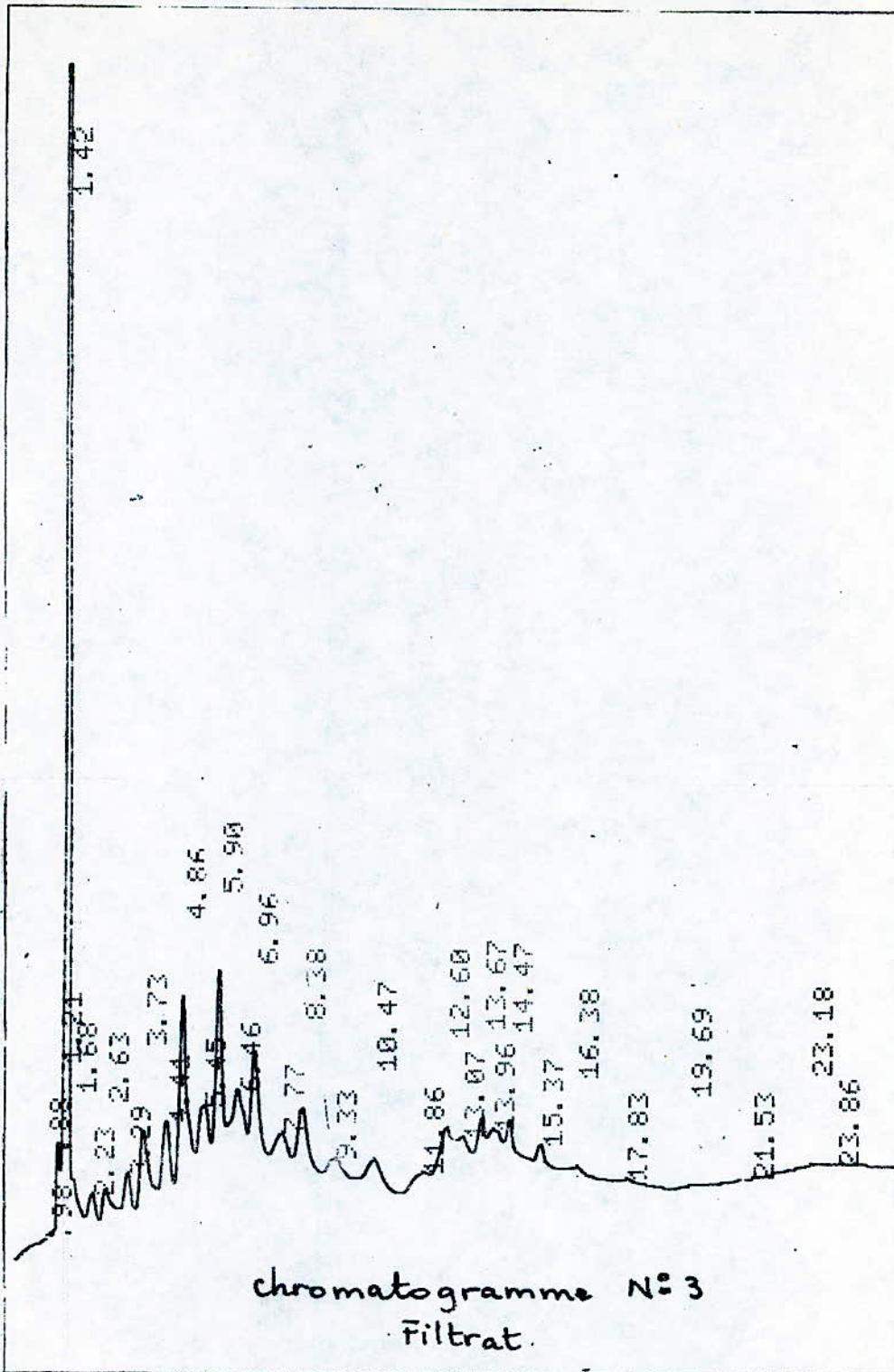
Point de congélation : - 6°C

CHANNEL A INJECT 30.12.87 2.17:51

1.16



chromatogramme N° 4.  
Fraction - mere.



chromatogramme N° 3  
Filtrat.



### III Partie

#### CRAQUAGE THERMIQUE

##### III.1 Mode Opérateur.

Un réacteur de 93 cm<sup>3</sup> de volume a été raccordé à une pompe doseuse par sa partie postérieure.

L'autre partie, antérieure, passe à travers un four tubulaire au bout duquel, nous avons relié un erlen meyer.

La pompe doseuse, est reliée à un bac par des conduites (voir figure n°3).

Nous introduisons la quantité désirée de normales paraffines dans le bac. Nous affichons la température de craquage voulue au four tubulaire. Nous actionnons la pompe doseuse et nous ouvrons la vanne du bac.

Le produit sort du bac et est conduit jusqu'à l'entrée du réacteur, puis traverse le réacteur dans lequel le produit est transformé, et enfin il est recueilli à la sortie dans l'erlen meyer.

##### III.1.1 Craquage Thermique à 500°C.

Quantité de normales-paraffines introduite dans le bac

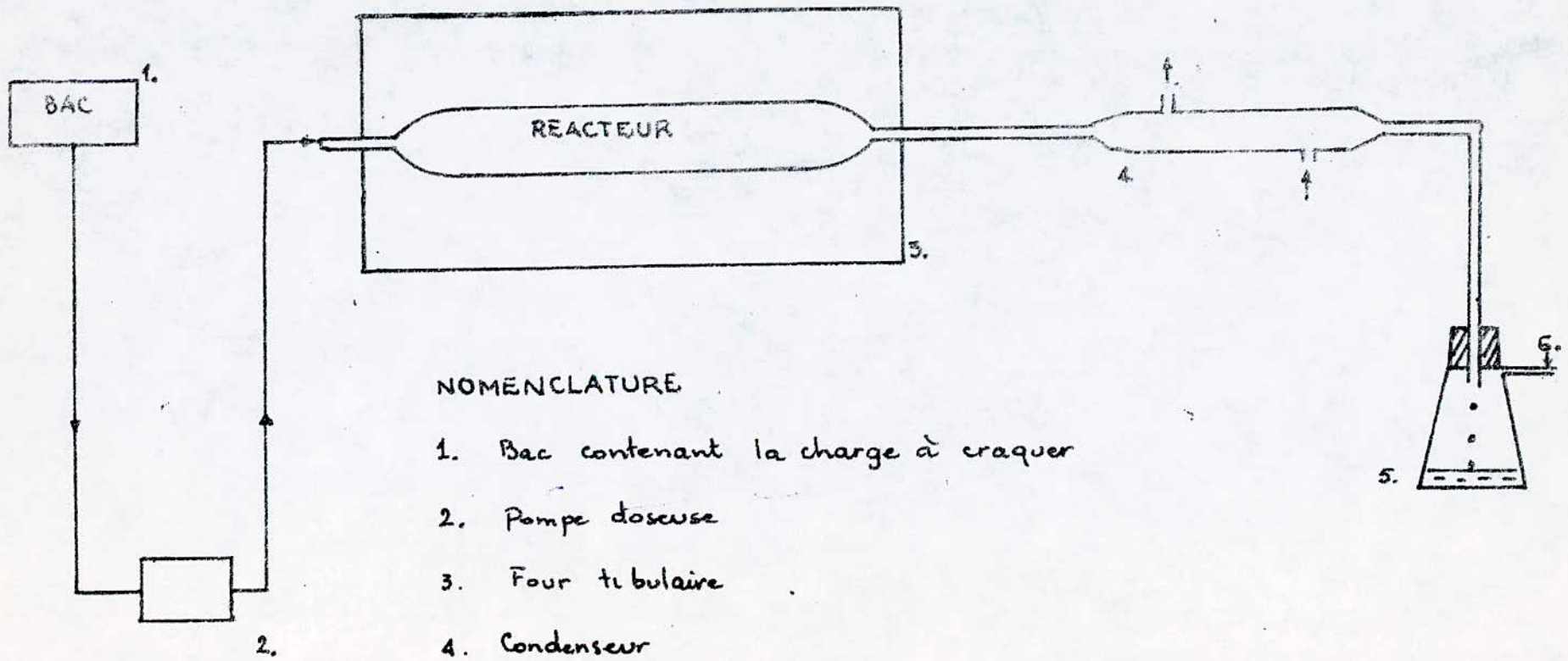
V = 600ml:

température de craquage T= 500°C.

##### III.1.1.A Voir chromatogramme n°5

MONTAGE POUR LE  
CRAQUAGE THERMIQUE

fig N° 3

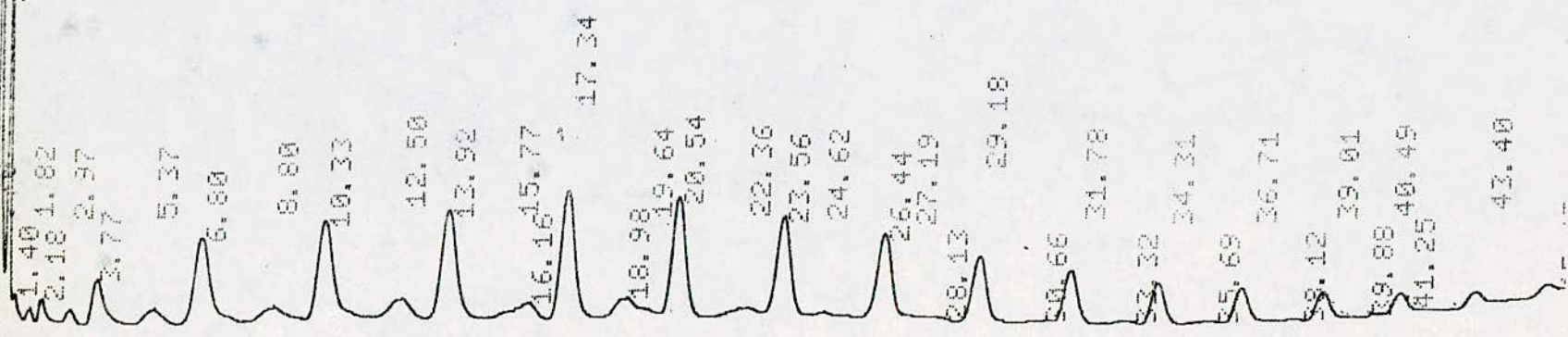


NOMENCLATURE

1. Bac contenant la charge à craquer
2. Pompe doseuse
3. Four tubulaire
4. Condenseur
5. Erlen meyer recueillant le produit de craquage
6. Evacuation des gaz.

.87

1.19



chromatogramme N° 5 : produit de craquage à 500 °C.



III.1.1.B Commentaires:

Comparaison des temps de rétention des normales paraffines et du produit craqué à 500°C.

Paraf-fines	% massiques des $\eta$ -Paraf-fines	T <sub>R</sub> des $\eta$ <sub>P</sub>	% massique des produits craqués à 500°C	T <sub>R</sub>
C <sub>8</sub>	0,58	1,39	0,10	1,40
C <sub>9</sub>	0,81	2,17	0,48	2,18
C <sub>10</sub>	1,77	3,74	1,53	3,77
C <sub>11</sub>	4,49	6,75	4,01	6,80
C <sub>12</sub>	5,05	10,29	4,98	10,33
C <sub>13</sub>	5,38	13,89	5,07	13,92
C <sub>14</sub>	6,26	17,33	5, 4	17,34
C <sub>15</sub>	6,38	20,54	5,04	20,54
C <sub>16</sub>	6,19	23,57	4,50	23,56
C <sub>17</sub>	5,85	26,45	3,77	26,44
C <sub>18</sub>	4,19	29,19	2,49	29,18
C <sub>19</sub>	3,36	31,81	1,95	31,78

III.1.1. C Conclusion.

Nous avons remarqué que les temps de rétention des normales-paraffines sont les mêmes que ceux observées pour le produit craqué à 500°C, néanmoins les pourcentages massiques ont diminué, ce qui nous incite à dire qu'à cette température, les normales paraffines ne se sont pas convertis.

totalelement, mais seulement un petit pourcentage a subi une tranformation.

Analyse infra-rouge du produit de craquage à 500°C.

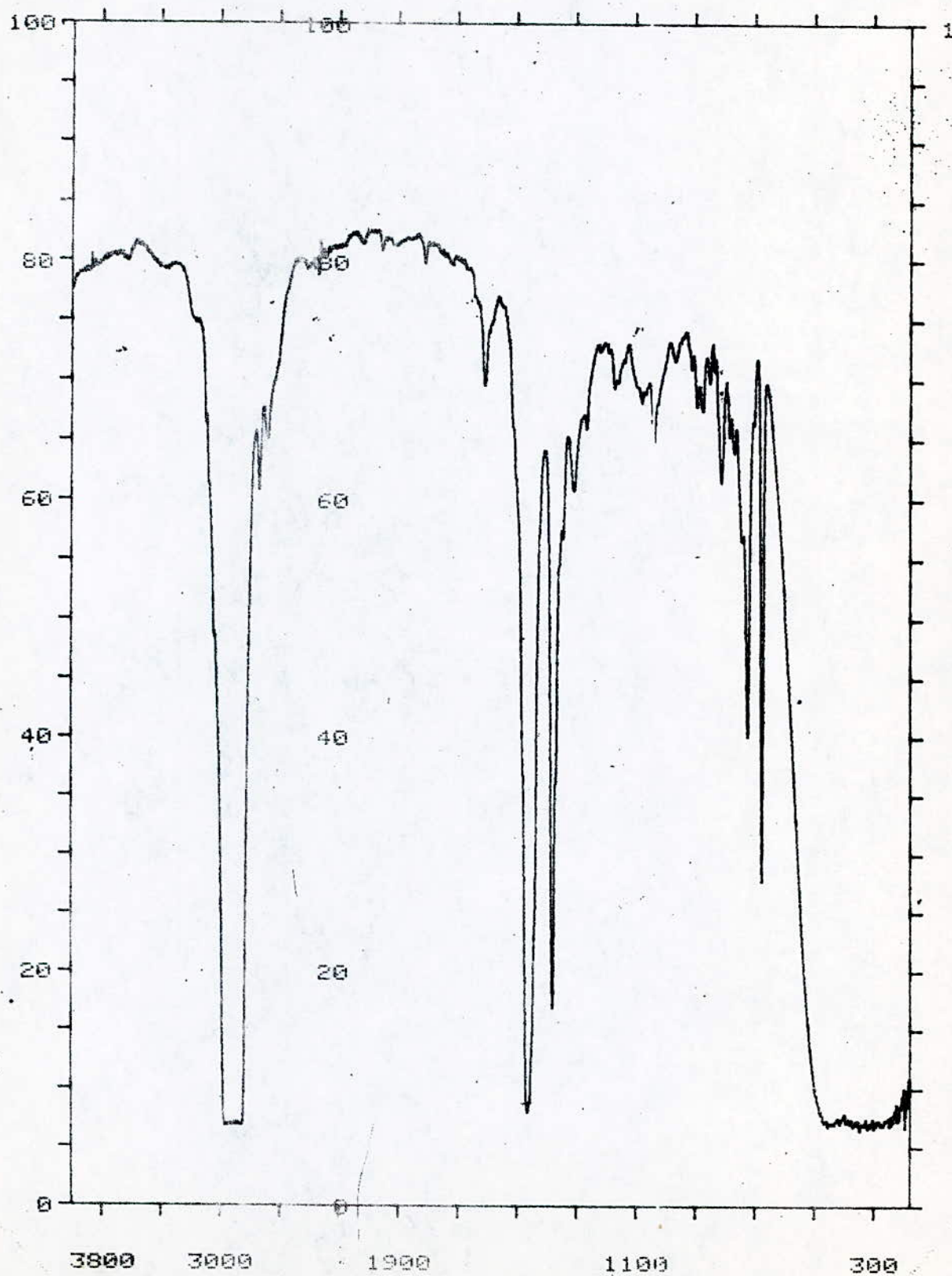
Le spectre infra-rouge effectué sur le produit de craquage à 500°C nous a permis de constater l'absence des raies suivantes  $1640\text{cm}^{-1}$ ,  $990\text{cm}^{-1}$ ,  $910\text{cm}^{-1}$ , correspondant respectivement à D( C = C )

D( =CHR) vibration de déformation à

D( =CH<sub>2</sub> " "

On peut conclure clairement que les conditions de craquage sont insuffisantes

spectre infra rouge : Produits de craquage à 500°C





PERKIN-ELMER 983

DATE 24.12.87

SAMPLE Produits de craquage  
à 500 °C

OPERATOR T. Ahmed Zaïd

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4  
NOISE FILTER 1  
RESOLUTION 3.0  
ORDINATE MODE %T  
RANGE 4000.0- 180.0  
ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 5 %T

CM-1	%T
2905.0	6.73
2731.0	60.71
1606.0	69.58
1462.0	7.95
1378.0	16.84
1036.0	64.81
872.0	67.52
811.0	61.47
722.0	40.02
675.0	27.43

Analyse du Produit du craquage à 550°C.

III.1.2. Craquage Thermique à 550°C.

Volume de normales-paraffines: V=600ml.

Température de craquage: T=550°C

III.1.2.A. Voir chromatogramme n°6.

III.1.2.C Commentaire.

La comparaison des temps de rétention des normales paraffines et du produit craqué à 550°C, nous permet de dire qu'il y a eu transformation.

Analyse infra-rouge du produit de craquage à 550°C.

2. Commentaire sur le produit de Craquage à 550°C.

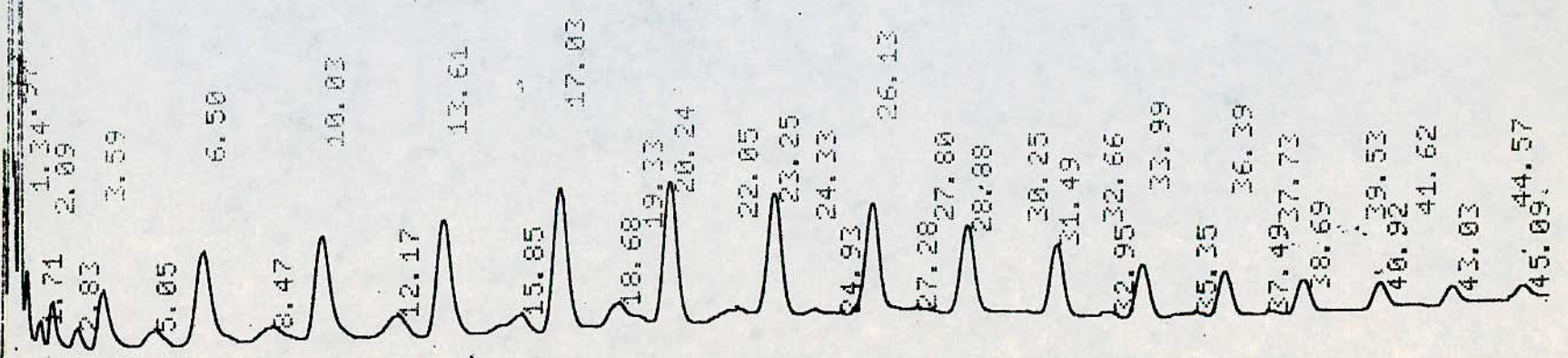
Le spectre infra-rouge de ce produit de craquage nous a révélé, l'existence d'un pic qui vibre à  $1642\text{cm}^{-1}$  correspondant à la fréquence d'allongement de la double liaison qui apparaît à 65 % de transmittance, ainsi que l'apparition de la bande à  $\nu = 910\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la fréquence de déformation de  $=\text{CH}_2$  et la bande à  $\nu = 811$  correspondant à la fréquence de déformation de  $=\text{CHR}$ , ce qui suggère que nous avons obtenu des doubles liaisons.

III.1.3 Craquage Thermique à 600°C.

Volume de normales paraffines introduites dans le bac  
V= 600ml.

Température de craquage: T= 600°C.

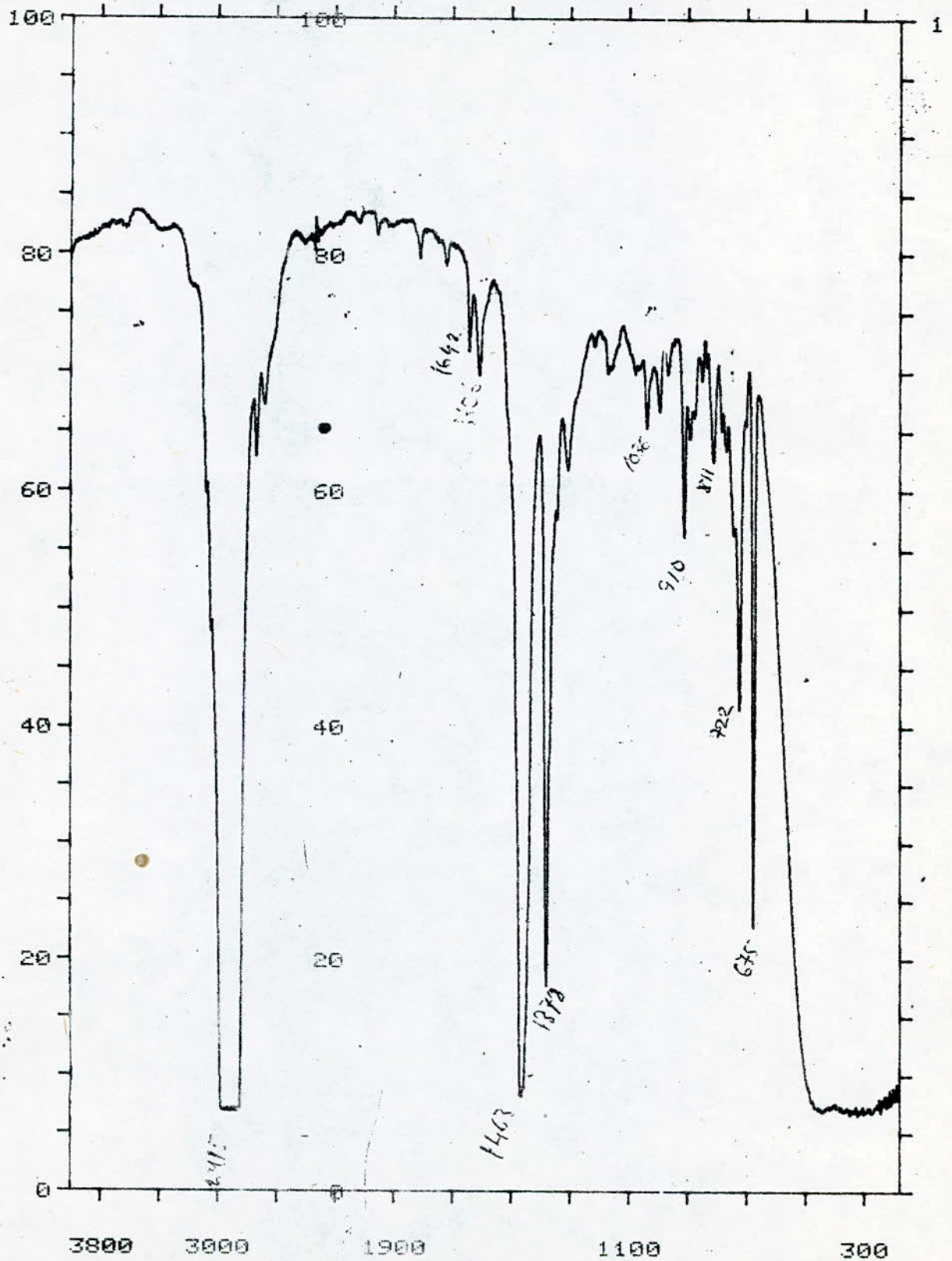




chromatogramme N° 6 : produit de craquage à 550°C.



Spectre infra rouge : Produits de craquage  
à 550°C



PERKIN-ELMER 983

DATE 20.12.87

SAMPLE Produits de craquage  
à 550 °C

OPERATOR T. Ahmed Zaïd

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4  
NOISE FILTER 1  
RESOLUTION 3.0  
ORDINATE MODE %T  
RANGE 4000.0- 180.0  
ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 5 %T

CM-1	%T
2915.0	6.78
1606.0	69.20
1463.0	8.15
1378.0	17.58
1036.0	65.32
910.0	56.13
811.0	62.51
722.0	41.42
675.0	22.40

La conversion volumique est 76,66 %, sur 600 ml de normales-paraffines nous avons recueilli 460 ml de produit de craquage, avec un débit de  $0,055 \text{ cm}^3/\text{sec}$

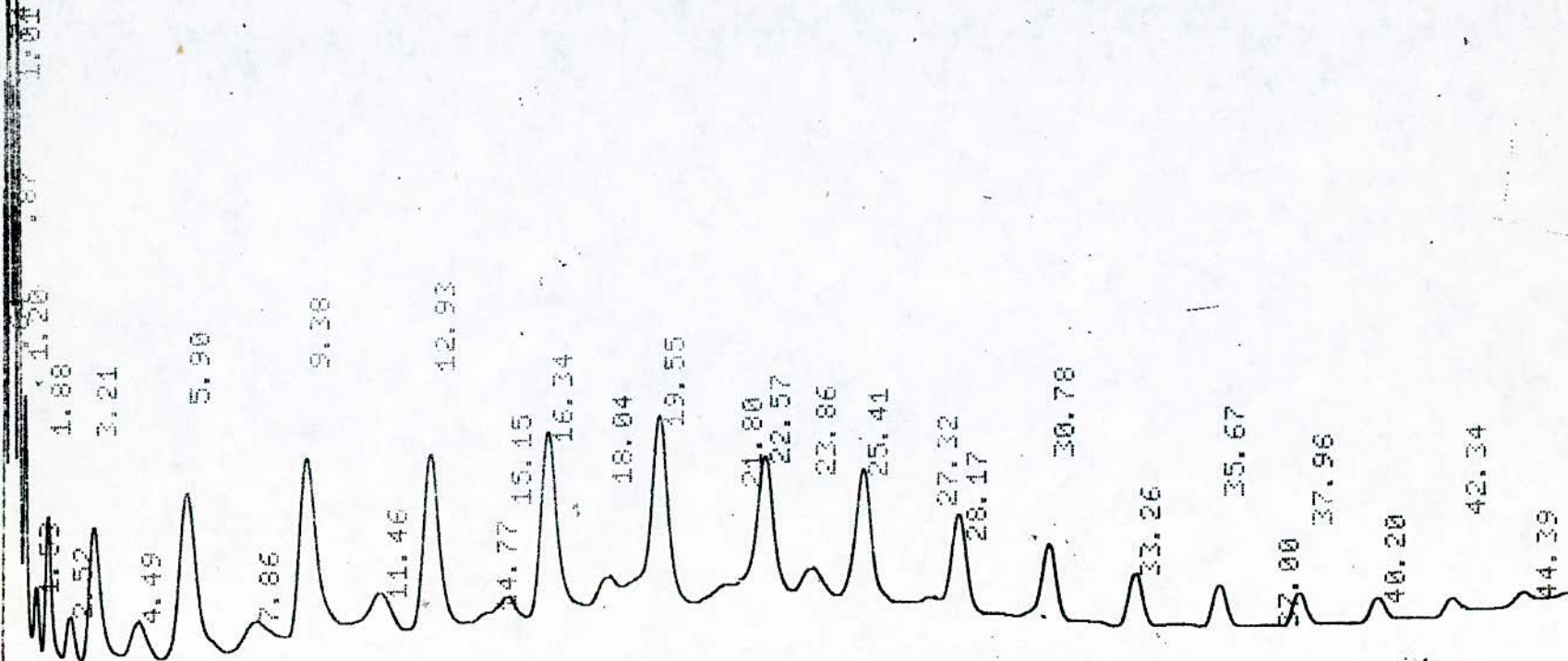
Voir graphe n°2. Représente l'étalonnage de la pompe.

Débit =  $\mathcal{F}$  (position du curseur)

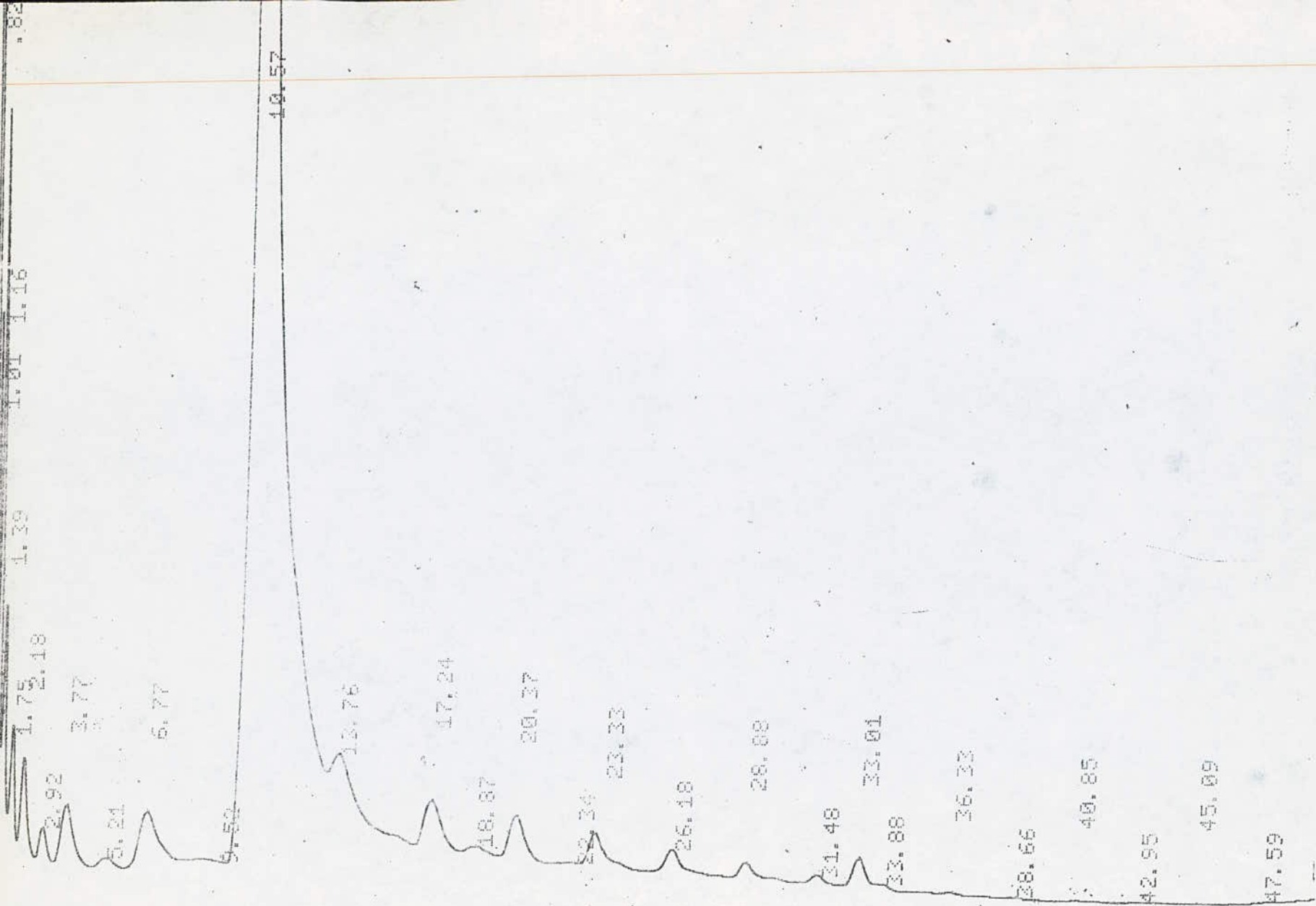
III.1.3.1 Chromatogramme n°7. ainsi que le spectre infra-rouge n°2.



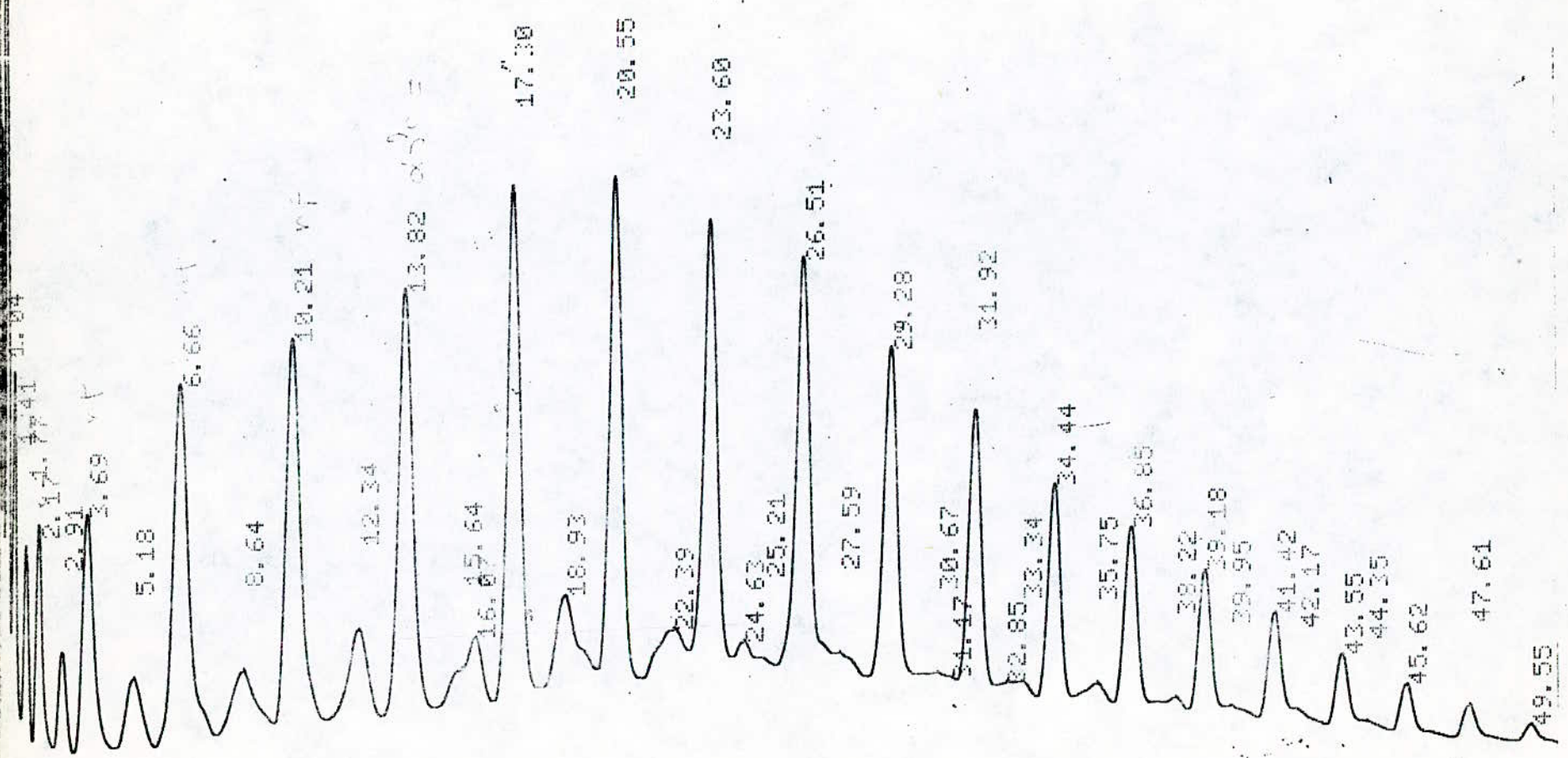
CHANNEL A INJECT 16/12/87 13:08:21



chromatogramme N°7 : oléfines issues du craquage à 600°C



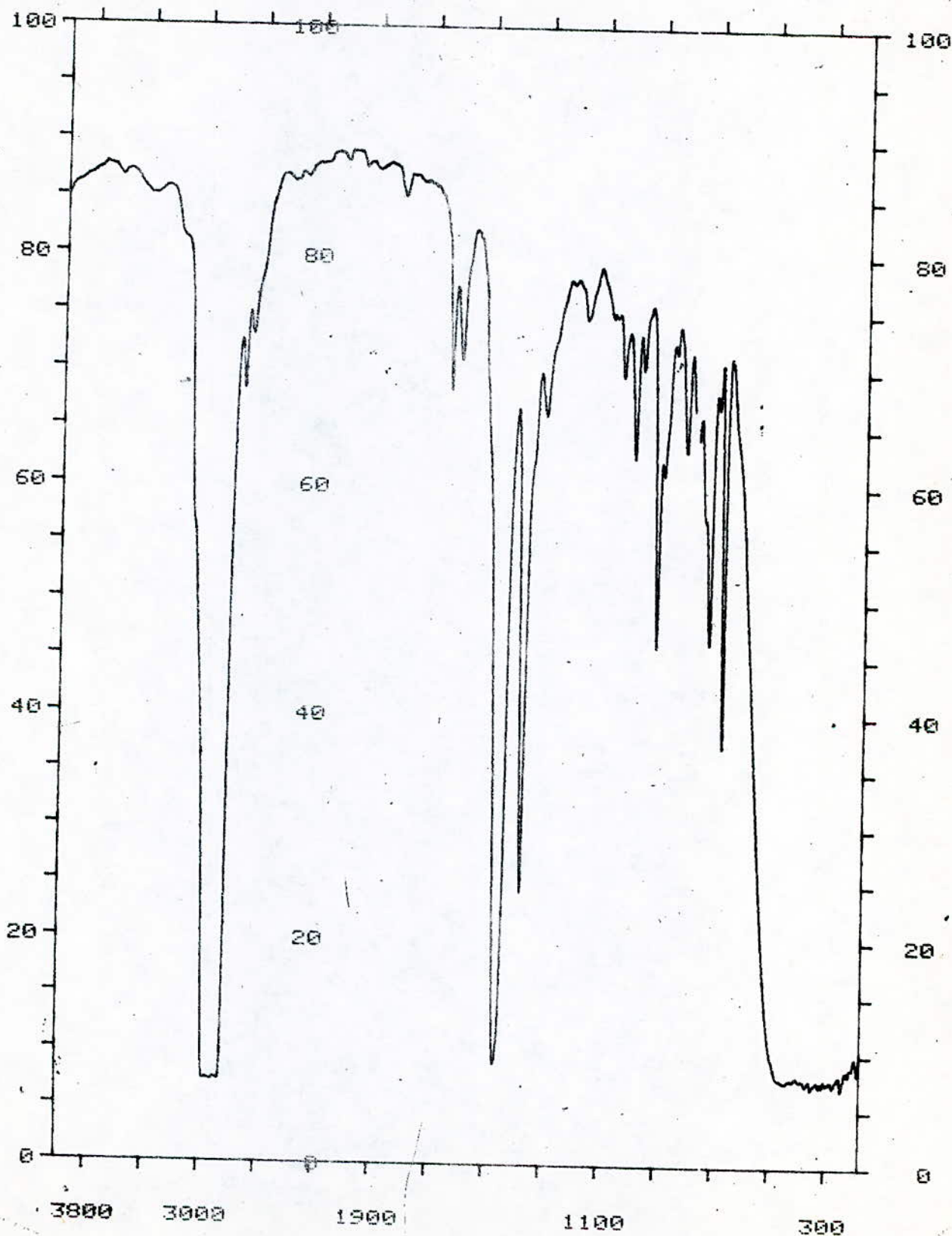
chromatogramme des oléfines issues du craquage à 600°C  
+ dodécane



chromatogramme des normales paraffines + oléfines issues du craquage à 600°C



Spectre infra-rouge N° 2  
" oléfines issues du craquage à 600°C .



DATE : 26.12.1987

SAMPLE : produit de craquage  
à 600°C :

OPERATOR : REKAB et BOUAMRA

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 1  
NOISE FILTER 1  
RESOLUTION 10.0  
ORDINATE MODE %T  
RANGE 4000.0- 180.0  
ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 5 %T

CM-1	%T
2920.0	7.21
1640.0	68.33
1606.0	71.05
1463.0	8.92
1378.0	24.33
992.0	62.48
909.0	46.01
811.0	63.09
724.0	46.36
674.0	37.19

Analyse de Produits de Craquage à 600°C.

3. Commentaires sur les produits de craquage à 600°C.

La également , on peut constater l'existence du pic à  $1642\text{ cm}^{-1}$  qui devient plus important que celui observé pour le produit de craquage à  $550^\circ\text{C}$ , et ainsi que ceux à  $910\text{ cm}^{-1}$  et  $811\text{ cm}^{-1}$ , de même qu'on note l'apparition de la bande d'absorption à  $992\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation de  $=\text{CHR}$ .

Nous pouvons conclure que la présence de ces pics, militerait en faveur de la présence des oléfines.

Pour estimer au mieux le pourcentage d'oléfines présent dans les produits de craquage, nous avons été emmenés à préparer des solutions étalons à 10,25,50 et 100% en alpha-oléfines à l'aide de mélange de normal-hexane et l'octène 1.

La bande d'absorption intense observée vers  $910\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration du groupement  $(=\text{CH}_2)$  et caractérise la double liaison en bout de chaîne des alpha-oléfines.

Nous avons mesuré les absorbances ( densités optiques) des différentes solutions et avons porté celle ci en fonction des concentrations des solutions.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Solution	Absorbance
N°1 (10% d'oléfines)	0,42
N°2 (25% d'oléfines)	0,75
N°3 (50% d'oléfines)	1,04
N°4 (100% d'oléfines)	1,12



Les échantillons issus du craquage à différentes températures soumis à l'analyse ont donné vers la bande  $910\text{cm}^{-1}$  les absorbances suivantes d'ou nous avons obtenu leurs concentrations en alpha-oléfines déduits à partir de la courbe d'étalonnage.

Echantillons	Absorbance	Concentration en % d'oléfines
N°1 500°C	Aucune	Nulle
N°2 550°C	0,25	5
N°3 600°C	0,40	10

Nous pouvons conclure finalement que le produit issu du craquage à 600°C présente un pourcentage en oléfines supérieur à celui à 550°C, mais ces 10% en oléfines représentent un rendement de conversion assez faible.

Nous suggérons une augmentation de la température de craquage à 650°C voir même à 700°C qui pourrait donner un pourcentage plus élevé ou alors, un craquage thermique accompagné d'un vapocraquage.

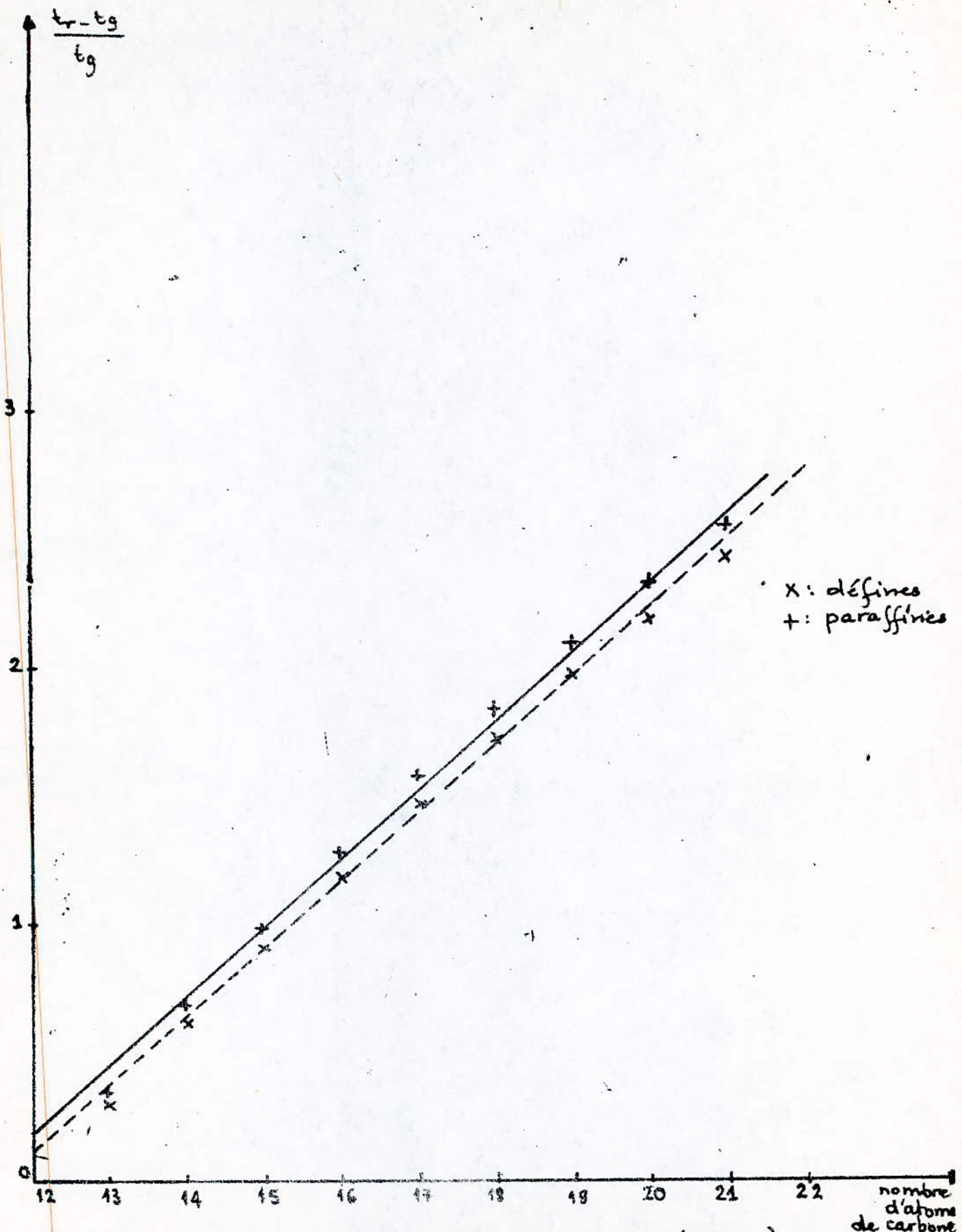
III.1.3 B. Analyses physiques des Produits de Craquage à 500°C, 550°C, 600°C par la méthode NMPA.

	Filtrat	normales paraffines	Craquage à 500°C	Craquage à 550°C	Craquage à 600°C
$D_{420}$	0,8364	0,8186	0,8147	0,8132	0,8094
$\eta_{10}$	1,4680	1,4593	1,4574	1,4576	1,4561
PA(°C)	71	87	85	83	74,5
% C <sub>N</sub>	15,73	10,02	10,52	12,07	14,97
% C <sub>N</sub>	22,51	13,85	14,49	13,83	16,92
% C <sub>P</sub>	61,75	76,13	74,99	74,10	68,11

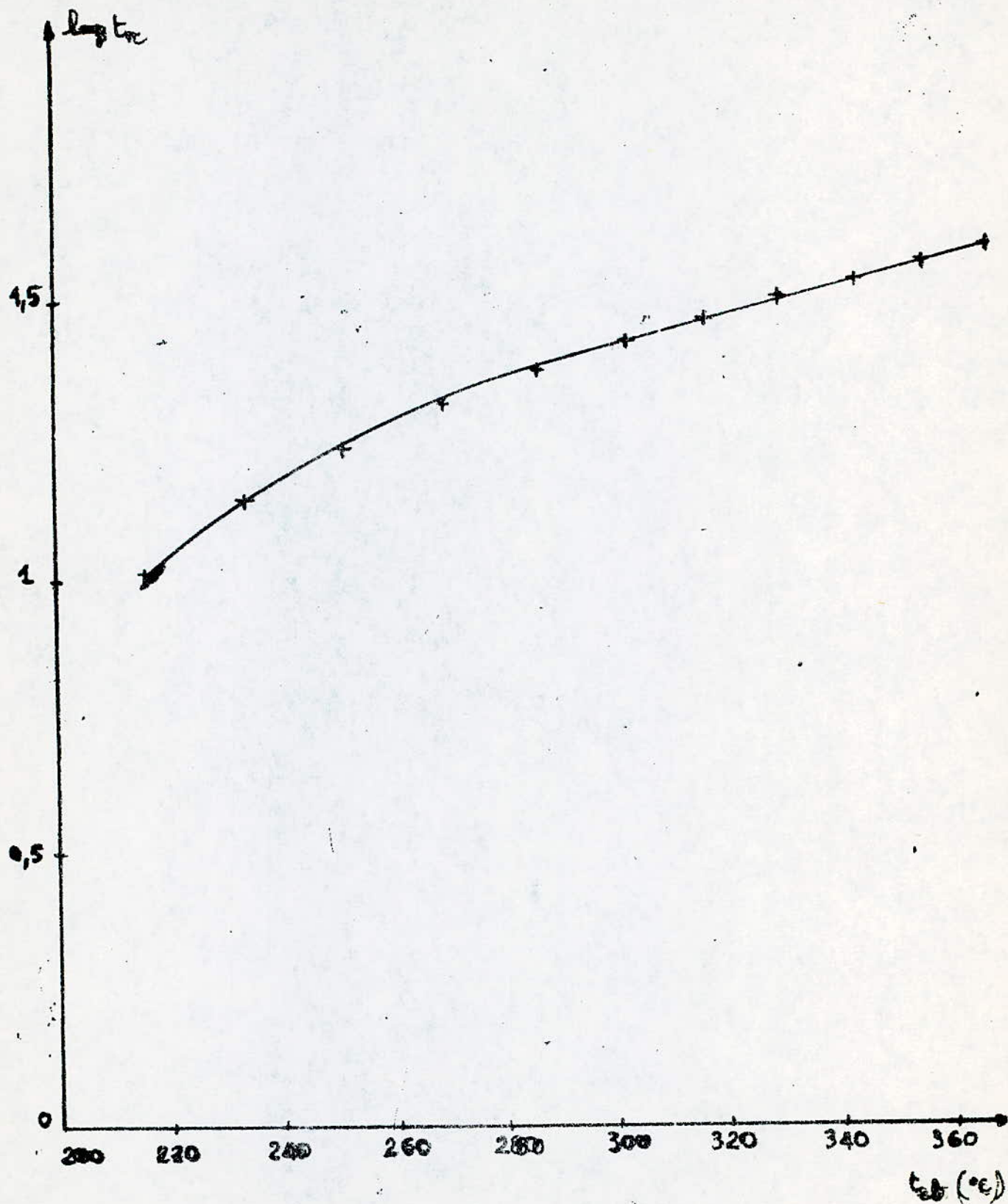
Log. 10 $t_r$	Temps de rétention $t_r$ des normales paraf- fines.	Nombre d'atomes de carbone	Température d'ébullition (°C) des nor- males paraf- fines théo- riques
1,012	10,29	C <sub>12</sub>	216,2
1,142	13,89	C <sub>13</sub>	234,0
1,238	17,33	C <sub>14</sub>	252,5
1,312	20,54	C <sub>15</sub>	270,5
1,372	23,57	C <sub>16</sub>	287,5
1,422	26,45	C <sub>17</sub>	303,0
1,465	29,19	C <sub>18</sub>	317,0
1,50	31,81	C <sub>19</sub>	330,0
1,535	34,3	C <sub>20</sub>	344,0
1,564	36,71	C <sub>21</sub>	356,0
1,591	39,02	C <sub>22</sub>	368,0



Composés	$t_r$	Log $t_r$	$\frac{t_r - t_g}{t_g}$	$T^\circ$ esp.	$T^\circ$ theo.
1C <sub>12</sub>	10,57	1,024	0.	-	-
1 C <sub>13</sub>	13,76	1,138	0,301	-	-
1C <sub>14</sub>	17,24	1,236	0,631	249,0	251,10
1C <sub>15</sub>	20,37	1,303	0,927	269,0	268,34
1C <sub>16</sub>	23,33	1,367	1,207	285,5	284,87
1C <sub>17</sub>	26,18	1,418	1,476	1,476	300,06
1C <sub>18</sub>	28,88	1,460	1,732	316,5	314,65
1C <sub>19</sub>	31,48	1,498	1,978	327,0	328.
1C <sub>20</sub>	33,88	1,518	2,205	335,0	341,7



graphe donnant  $\frac{t_r - t_g}{t_g} = f(\text{nombre d'atomes de carbone})$



graphe donnant  $\log t_r = f(t_{cb})$ .



Commentaire:

D'après l'étude faite sur l'analyse chromatographique des alpha oléfines, on remarque que les températures d'ébullition calculées expérimentalement sont proches de celles données par la théorie voir tableau (B), pour le dodécène et le tridécène les températures trouvées étaient différentes de celles données par la théorie, effectivement le chromatogramme des oléfines + dodécène ne nous a pas permis d'affirmer l'existence du dodécène dans notre produit, et pour une raison d'indisponibilité d'étalons oléfines nous n'avons pas pu identifier les pics concernant chaque oléfine un à un.

Pour cela nous avons essayé d'approximer le % d'oléfines par CPG en injectant les normales paraffines et les alpha-oléfines; le pourcentage trouvé en alpha oléfine est de 14 %.

## IV. SULFONATION

### IV.1. Caractéristiques des Produits Utilisés.

- Acide sulfurique à 96 %  
1l = 0,98 Kg.
- Acide sulfufique fumant à 65% de SO<sub>3</sub>  
1l = 1,99 Kg.

### IV.2 Mode Opératoire.

L'installation de sulfonation comporte un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre qui doit plonger dans la solution, d'une ampoule à brome qui nous permet de verser l'acide goutte à goutte, et d'un agitateur magnétique.

Nous introduisons 30 cm<sup>3</sup> d'oléfines dans le ballon nous versons goutte à goutte 20cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 96%, nous maintenons la température réactionnelle pendant deux heures.

Une fois le temps de contact écoulé, nous versons le mélange obtenu dans une ampoule à décanter.

Après la décantation qui a duré plus de douze heures, deux phases distinctes sont apparues une phase organique noire et une phase aqueuse transparente.

La phase organique est par la suite neutralisée avec une solution de soude à 10 %.

Voir schéma de l'installation de sulfonation . Figure N°4.

Nous avons réalisé quatre expériences de sulfonation.

Calcul de la masse moléculaire moyenne du produit de  
de Craquage à 600°C

La Distillation ASTM a donné:

$$PI = 54^{\circ}C$$

$$t_{10} = 132^{\circ}C$$

$$t_{50} = 266^{\circ}C$$

$$t_{70} = 300^{\circ}C$$

$$t_{90} = 360^{\circ}C$$

$$PF = 373^{\circ}C$$

$$\eta_{20} = 1,4561$$

$$D_{420} = 0,8094$$

$$PA = 74,5^{\circ}C$$

1°/ Par une formule  $nd_pA$  de M Robert (20)

$$M = 1705,45 \eta_{20} + 792,43 d_4^{20} + 4,553 PA - 3287$$

$$M = 177 \text{ g.}$$

2°/ Par abaque ( 20 )

$$t_v = \frac{t_{10} + 2t_{50} + t_{90}}{6} = 256^{\circ}C$$

$$= \frac{t_{70} - t_{10}}{6} = \frac{300 - 132}{6} = 2,8$$

$$t_{mav} = t_v - 30 = 256 - 30 =$$

$$t_{mav} = 226^{\circ}C$$

connaissant  $d_4^{20} = 0,8094$

$$t_{mav} = 226^{\circ}C$$

Par abaque on déduit

$$M = 178$$



	Première expérience	Seconde expérience	Troisième expérience	Quatrième expérience
Volume d'oléfines (cm <sup>3</sup> )	30	30	30	30
Volume d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 96% (cm <sup>3</sup> )	20 + 15cm <sup>3</sup> d'oléum à 60 %	20	20	20
Température de sulfonation(°C)	50	50	40	60
D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	1,1165	1,1010	1,1176	1,0990
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,3492	1,3560	1,3500	1,3548
Point de congélation (°C)	+ 5	-3	+1	-4
Pouvoir moussant	élevé	élevé	moyen	faible
Couleur	Marron claire	marron clair	marron clair	marron clair
Tension superficielle dyne cm <sup>-1</sup>	26,5 à 15°C	22 à 16°C	25,4 à 15°C	25,6 à 14,4°C

A N N E X E

## CRAQUAGE THERMIQUE

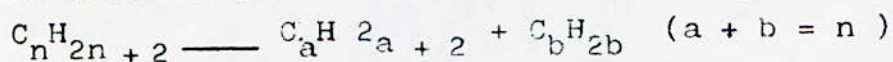
### Introduction

Le terme cracking s'applique à toutes les réactions de décomposition des hydrocarbures. L'opération consiste à décomposer, à haute température, un gaz ou coupe liquide légère pour obtenir les hydrocarbures, bases de la pétrochimie (éthylène, propylène, etc..)

Le cracking des hydrocarbures peut être obtenu par un simple effet de chauffe (cracking thermique.) ou à l'aide de catalyseurs qui permettent, à température égale, la transformation plus profonde et mieux dirigée de coupes qui peuvent être éventuellement plus lourdes.

### Cracking des paraffines.

Ces hydrocarbures se décomposent généralement en deux, formant une paraffine nouvelle plus légère et une oléfine



Paraffine --- paraffines + oléfines.

Beaucoup de réactions secondaires ont lieu au cours des opérations de cracking. Elles tendent généralement à la formation de produits plus lourds que ceux qui ont été formés au cours de la première réaction. C'est ainsi que les oléfines produites peuvent se polymériser ou former un alkylat par association avec un hydrocarbure paraffinique. Les oléfines peuvent également réagir entre elles ou se séparer à nouveau suivant la température à laquelle se fait l'opération et le temps pendant lequel on les maintient à cette température.



### Le Taux de Conversion.

Les facteurs influant sur le taux de conversion sont:

- La nature de la matière première à craquer,
- La température de réaction
- La durée de cracking ; et le taux de recyclage.
- La pression de cracking
- L'activité du catalyseur.

### Durée du Cracking.

Dans le cas du cracking thermique, la durée du cracking c'est le temps de séjour de la matière première dans les tubes de four à la température requise pour l'opération

### Pression

Sous l'effet de la pression, les molécules ont d'avantage tendance à se couper vers leur milieu plutôt qu'à leurs extrémités.

D'autre part, les oléfines légères ont tendance à se polymériser. Si l'on désire éviter la polymérisation des oléfines légères que l'on prépare pour la pétrochimie, on opérera donc à une pression aussi faible que possible et on limitera à une très faible valeur la durée du cracking.

Le cracking thermique est encore formellement préféré dans les applications suivantes.

- 1) La fabrication d'hydrocarbures légers non saturés (éthylène, propylène, etc..) à partir de coupes pétrolières légères qui peuvent être de l'éthane, du propane.

2) La réduction de la viscosité et l'abaissement du point de congélation des résidus de distillation et éventuellement de gas-oils provenant de certains bruts paraffiniques. (18)

Les réactions thermiques des hydrocarbures empruntent soit un mécanisme moléculaire, soit un mécanisme radicalaire en chaîne ou sans chaîne.

Le mécanisme radicalaire en chaîne est aujourd'hui celui que l'on attribue le plus souvent au craquage. Tout processus radicalaire de décomposition thermique comporte trois stades initiation, propagation et rupture. (14)

## LE FILTRE PRESSE

### 1. Principe.

Le filtre presse est un appareil conçu, pour présenter le maximum de surface filtrante qui est constituée le plus généralement par des pièces de tissus appelées " toiles ", celles-ci peuvent être disposées parallèlement ou verticalement.

La suspension est distribuée simultanément dans les chambres qui servent pour l'accumulation des solides destinés à être retenus.

Des dispositifs sont prévus pour la récolte du liquide filtré et son évacuation à l'extérieur de l'appareil.

### 2. Mode Opératoire.

Les toiles doubles sont placées à cheval sur les plateaux . Une tige se déplaçant suivant son axe permet le serrage de l'ensemble toiles et intercalaires à une force de 15 tonnes.

### 3. Nomenclature:

1. Régulateur de température
2. Agitateur
3. Thermoplongeur
4. Réfrigérant
5. Pompe filtration
6. Alimentation filtre presse
7. Bac qui recueille le filtrat.
8. Bac contenant les deux phases



9. Bac dans lequel l'eau chaude à 80-90°C est préparée.
10. Vanne qui permet la sortie du mélange réactionnel.
11. Vanne qui permet la sortie de l'eau chaude à 80-90°C.
12. et 13. Sortie du filtrat.
14. Arrivée de l'air comprimé pour le séchage
15. Evacuation du filtrat
16. Vanne qui permet l'évacuation de phase aqueuse d'urée et de la phase organique.
17. Phase aqueuse d'urée
18. Phase contenant les normales paraffines.

A la fin de la réaction, la vanne 10 est ouverte et la pompe est mise en marche; ainsi que la vanne 6. Par les vannes 12 et 13 le filtrat quitte les toiles et est recueilli dans le bac 7.

A la fin de la filtration, le gâteau est séché en envoyant de l'air comprimé par la vanne 14.

Après le séchage du gâteau ( complexe: urée - normales paraffines) la vanne 11 est ouverte pour envoyer de l'eau chaude, préparée dans le bac 9; le gâteau est ainsi décomplexé et on recueille les deux phases dans le bac 8.

La décantation est immédiate, la phase aqueuse d'urée occupe la partie inférieure, et la phase qui surnage est celle qui comporte les normales paraffines.

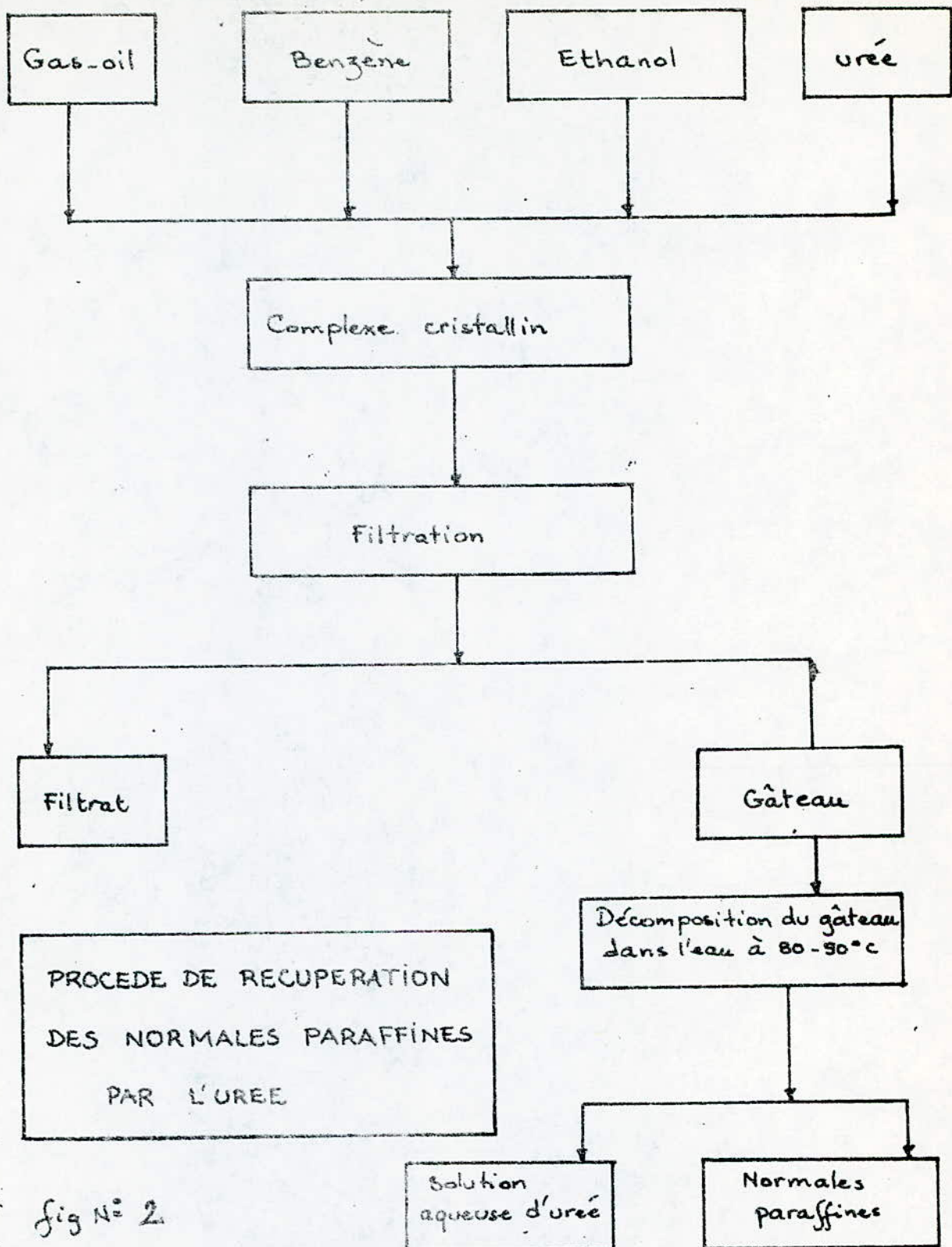
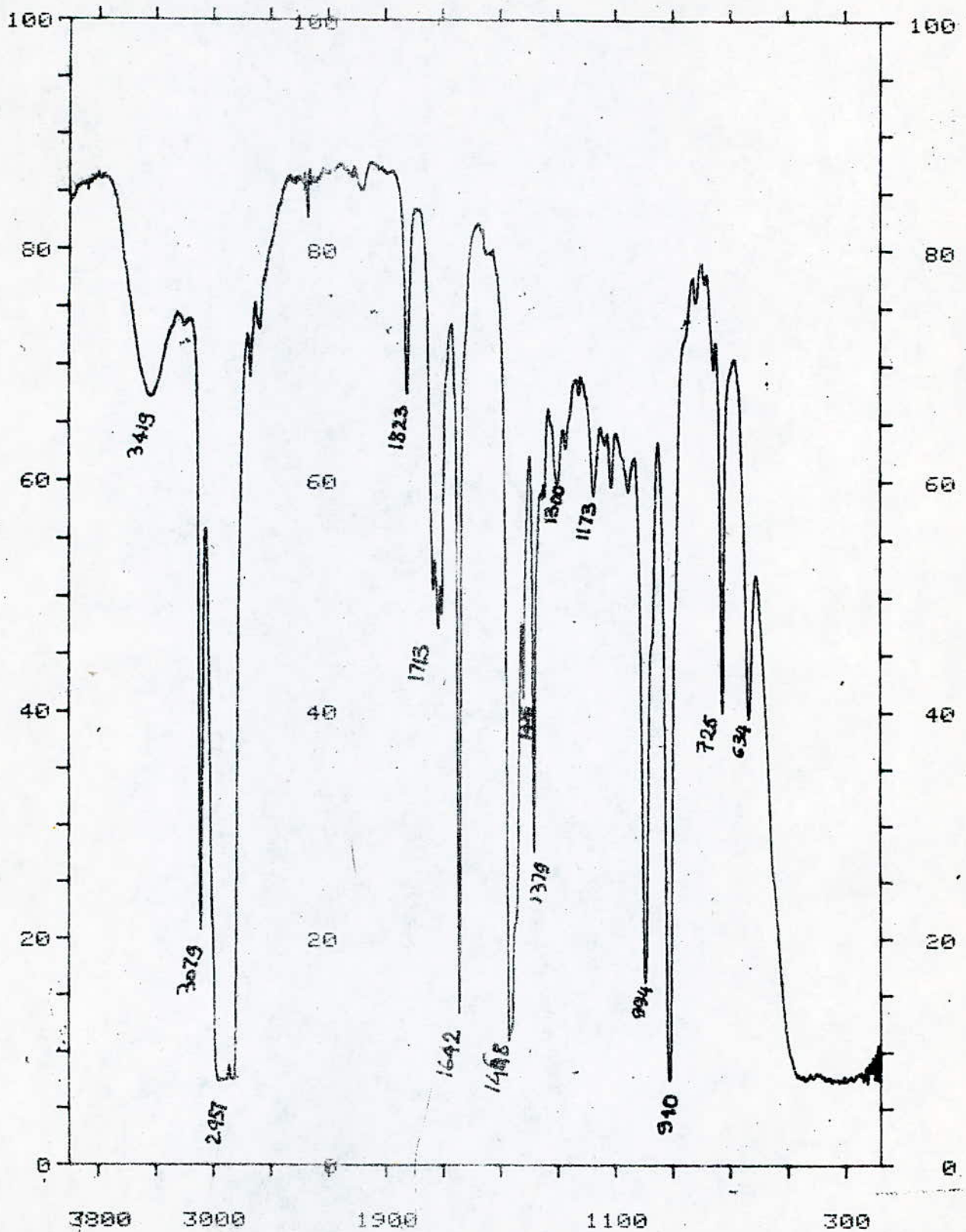


fig N° 2.

Spectre infra rouge octène 1.





PERKIN-ELMER 983

DATE 30.12.87

SAMPLE Octene-1

OPERATOR T. Ahmed Zaïd

REPLOTTED SPECTRUM

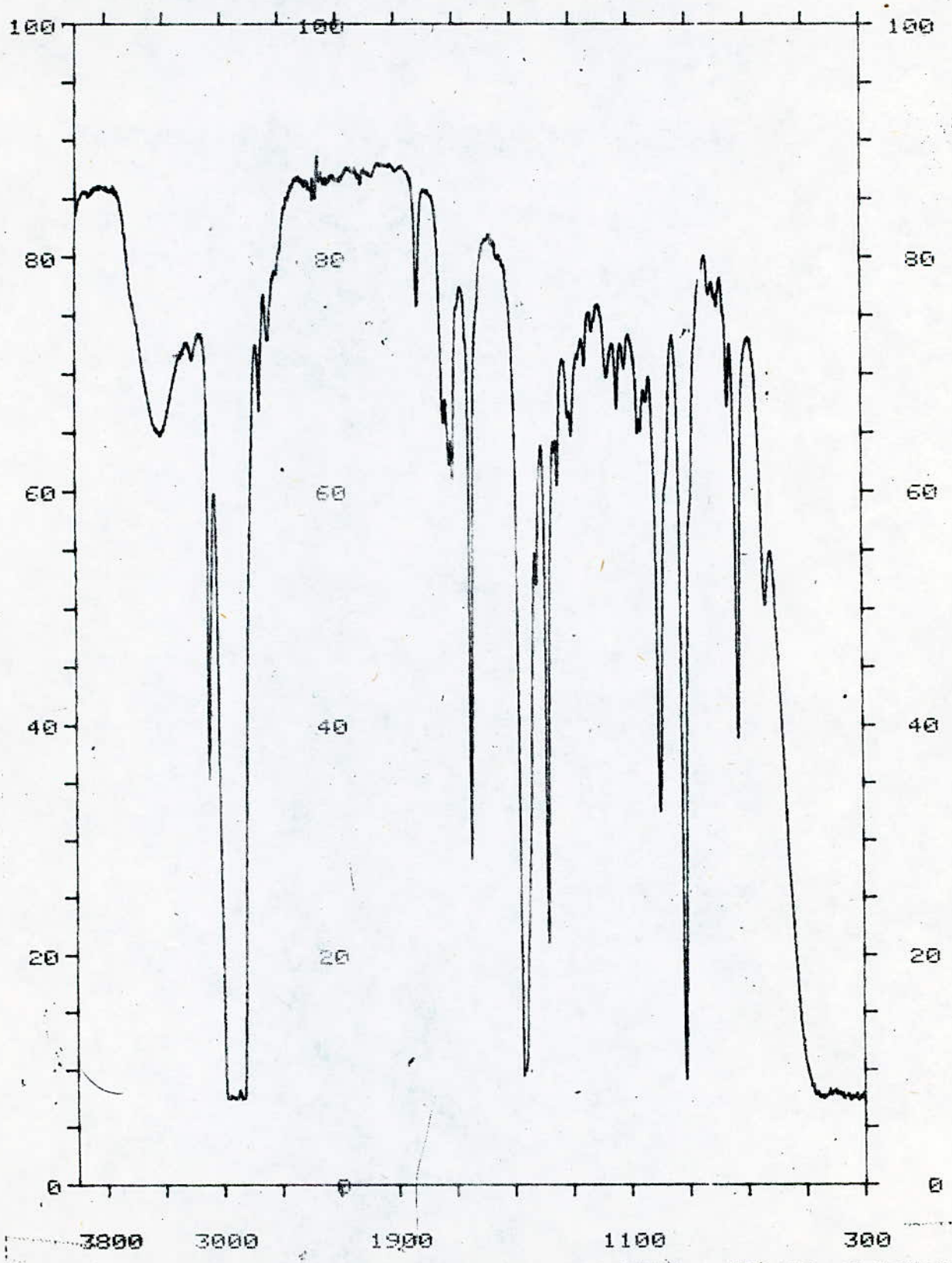
SCAN MODE 4  
NOISE FILTER 1  
RESOLUTION 3.0  
ORDINATE MODE %T  
RANGE 4000.0- 180.0  
ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 5 %T

CM-1	%T
3419.0	67.20
3079.0	26.39
2957.0	7.22
1823.0	67.52
1713.0	47.22
1642.0	13.32
1468.0	11.10
1415.0	41.01
1379.0	27.20
1300.0	59.67
1173.0	58.80
994.0	16.13
910.0	7.49
725.0	39.83
634.0	39.41

Spectre Infra rouge

: 50% n. hexane  
50% octane 1.



PERKIN-ELMER 983

DATE 30.12.87

SAMPLE 50% n-hexane  
50% octane-1,

OPERATOR T. Ahmed Zaïd

REPLOTTED SPECTRUM

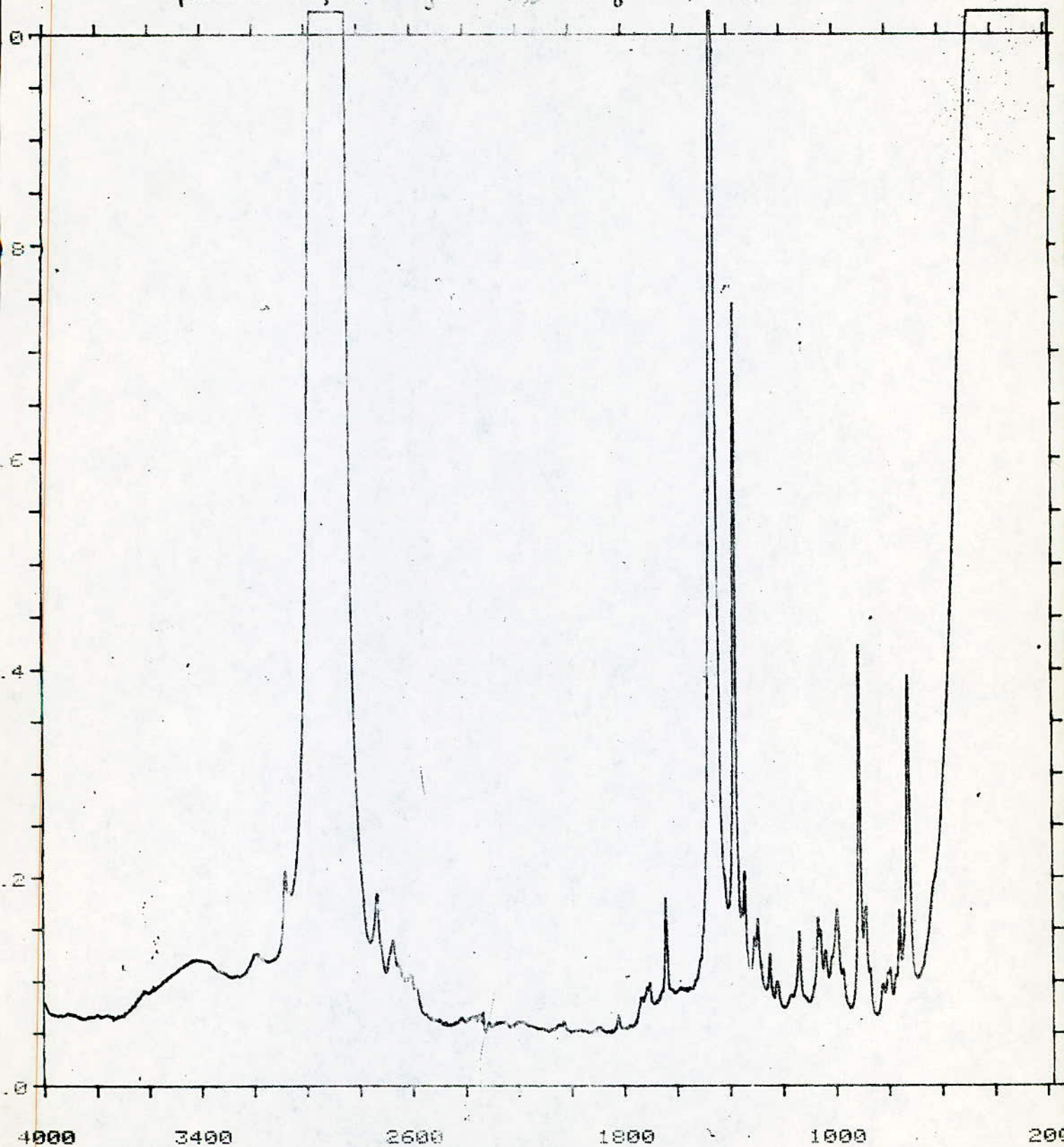
SCAN MODE 4  
NOISE FILTER 1  
RESOLUTION 3.0  
ORDINATE MODE %T  
RANGE 4000.0- 300.0  
ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 5 %T

CM-1	%T
3411.0	64.72
2979.0	35.24
2921.0	7.36
2733.0	66.85
1822.0	75.88
1782.0	61.07
1642.0	28.24
1468.0	9.56
1379.0	20.89
1293.0	64.77
1137.0	57.14
994.0	32.51
911.0	9.18
759.0	67.21
725.0	38.70



spectre infra-rouge. 15% d. dé fines + 90% n. alcane.



4000 3400 2600 1800 1000 200

PERKIN-ELMER 983

DATE 30-12-87

SAMPLE 10% olefine  
90% n. alcane

OPERATOR T. Ahmed Zaid

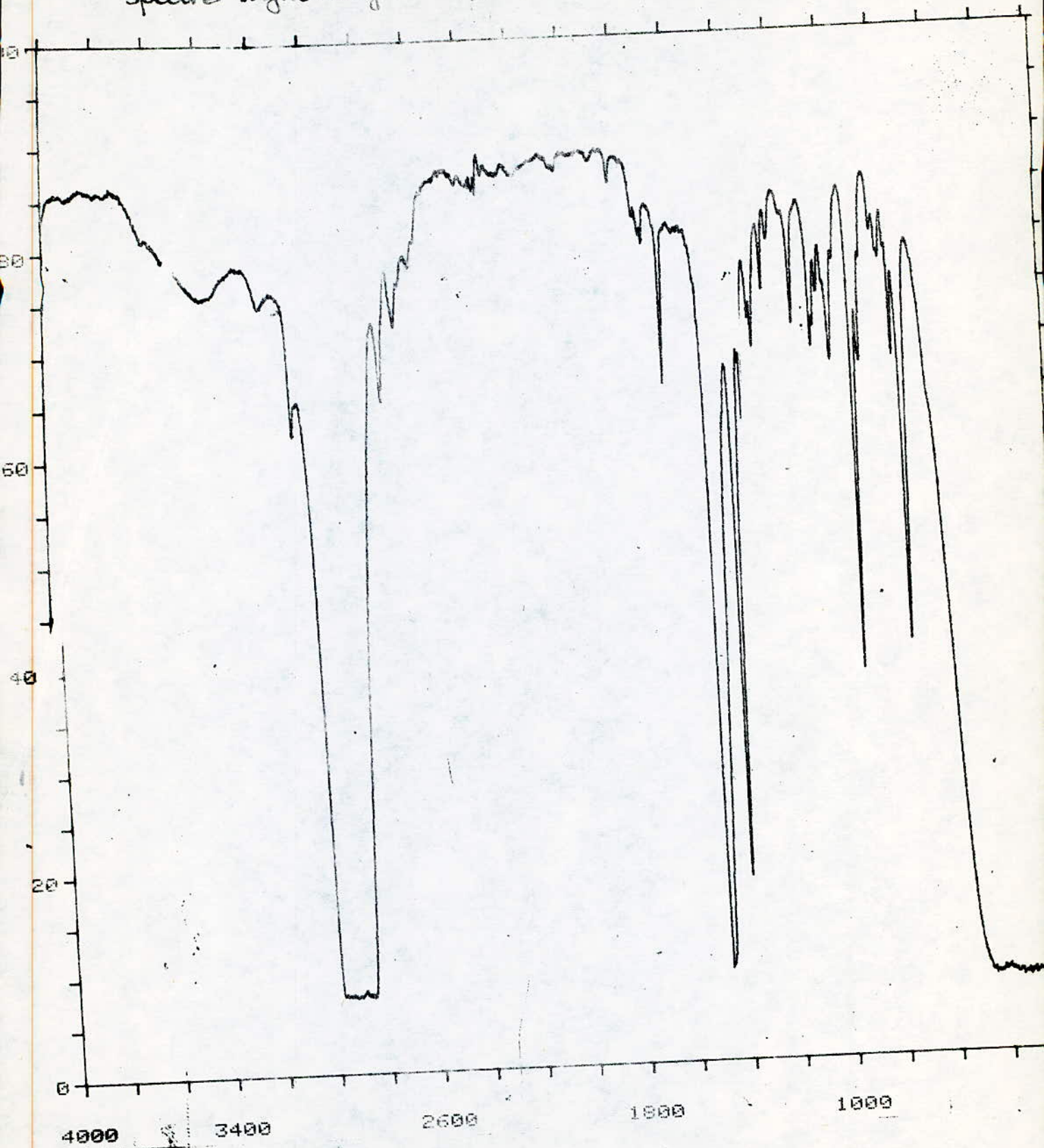
REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4  
NOISE FILTER 1  
RESOLUTION 3.0  
ORDINATE MODE ABS  
RANGE 4000.0- 100.0  
ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 5 %T

CM-1	A
2905.0	1.1299
2732.0	0.1846
2673.0	0.1396
1642.0	0.1804
1480.0	1.0460
1379.0	0.7509
1342.0	0.2057
1294.0	0.1593
1248.0	0.1259
1137.0	0.1462
1066.0	0.1608
995.0	0.1688
911.0	0.4189
759.0	0.1677
725.0	0.3938

Spectre infrarouge 10% acétène 1 + 90% n. hexane





PERKIN-ELMER 983

DATE 30.12.87

SAMPLE ~~30.12.87~~  
10% octene-1  
90% n. hexane

OPERATOR T. Ahmed Zaid

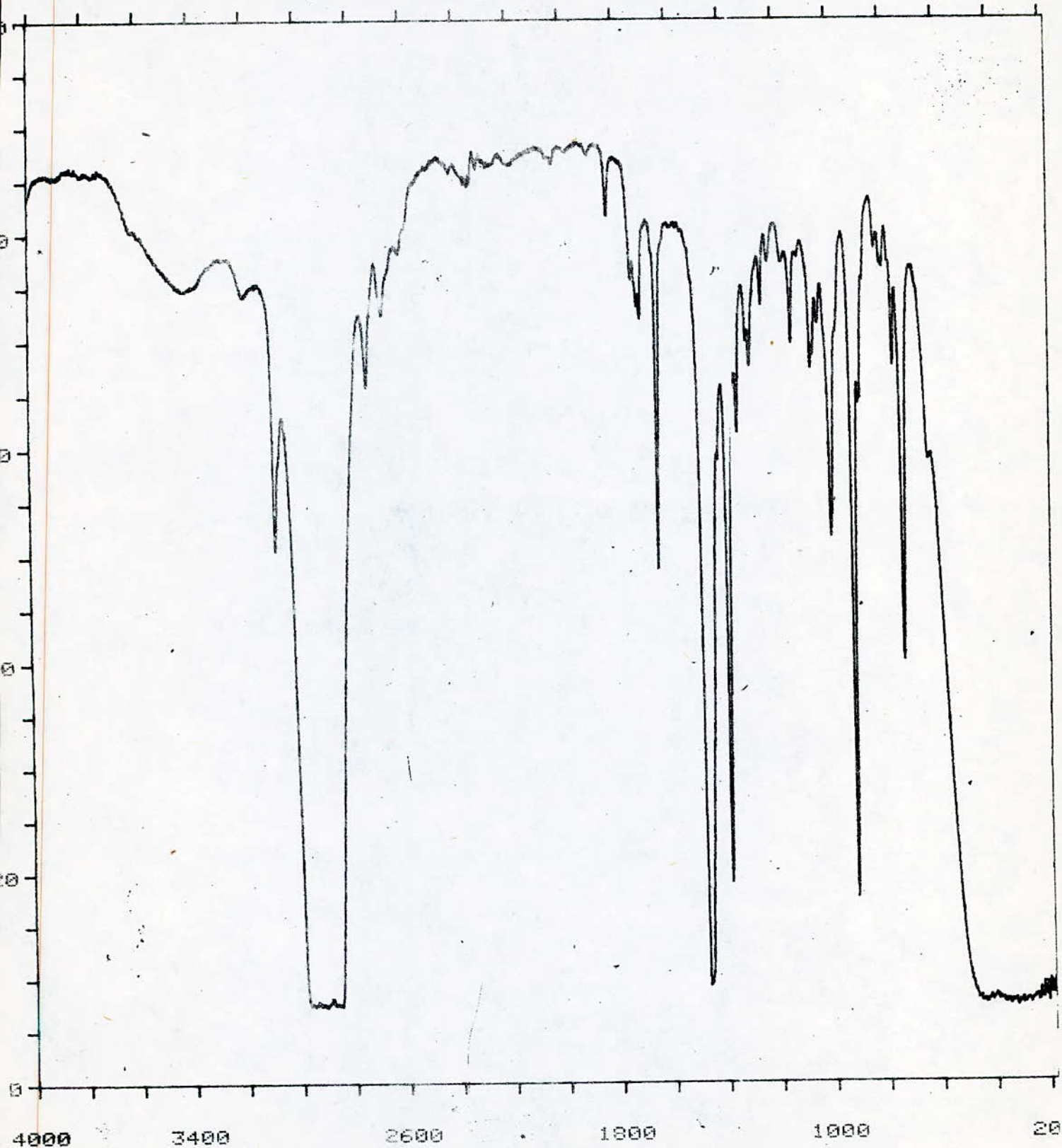
REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4  
NOISE FILTER 1  
RESOLUTION 3.0  
ORDINATE MODE %T  
RANGE 4000.0- 100.0  
ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 5 %T

CM-1	%T
2985.0	7.41
2732.0	55.38
2673.0	72.50
1642.0	66.01
1468.0	8.99
1379.0	17.74
1342.0	62.27
1294.0	69.30
1248.0	74.83
1137.0	71.42
1066.0	69.05
995.0	67.79
911.0	38.11
759.0	67.96
725.0	40.38

spectre infra rouge 25% octène 1. + 75% m-hexane



4000 3400 2600 1800 1000 20

PERKINELMER M883 983

DATE 30.12.87

SAMPLE 25% octene-1  
75% n. hexane

OPERATOR T. Ahmed Zaid

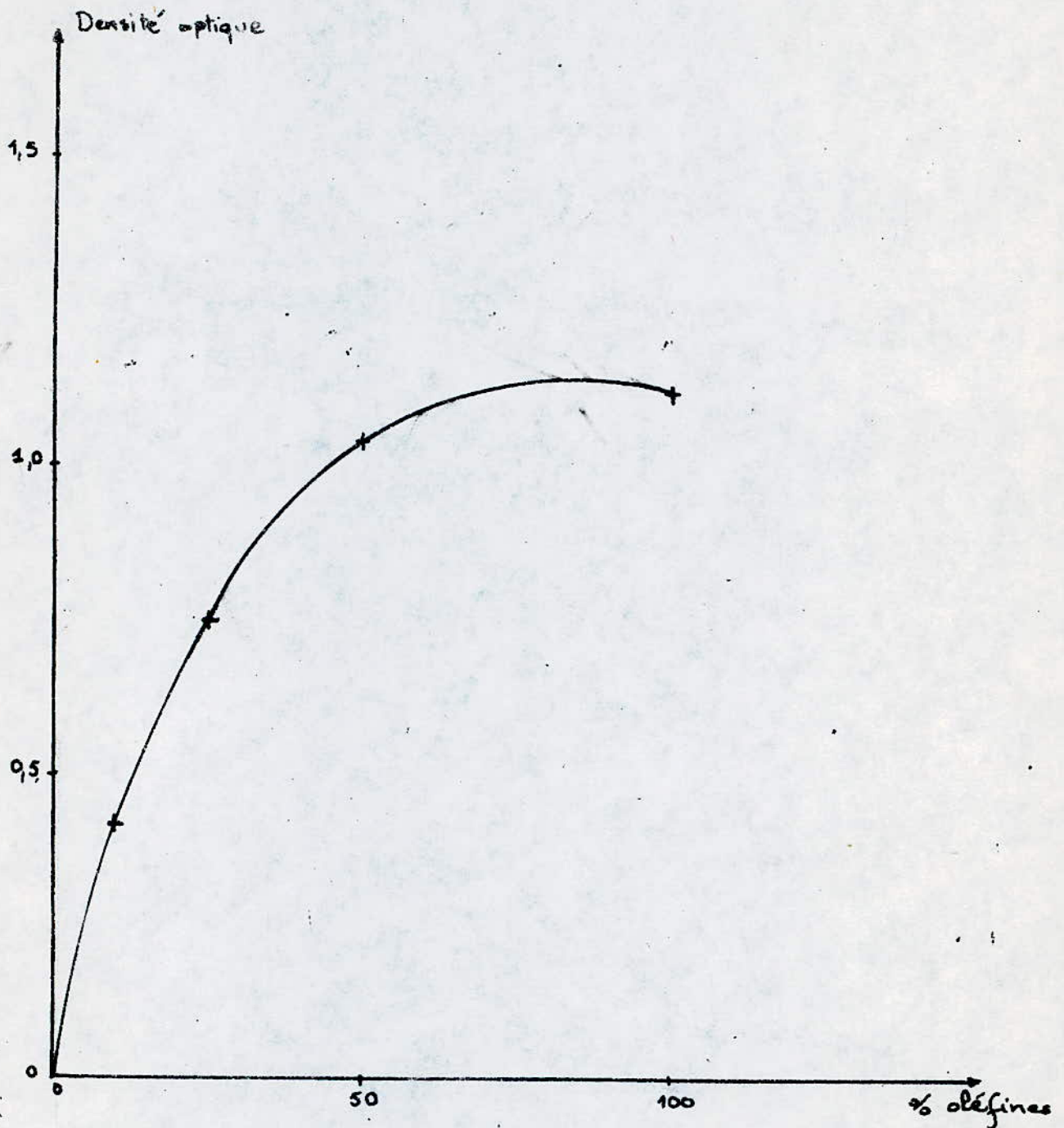
REPLACEMENT SPECTRUM

SCANS/MODE 4 4  
NOISE FILTER 1 1  
RESOLUTION 3.0  
ORDINATE MODE %T  
RANGE 4000.0- 180.0  
ABSC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 5 %T

CM-1	%T
3079.0	50.55
2907.0	7.24
2703.0	65.81
1922.0	91.58
1702.0	71.96
1642.0	48.44
1468.0	9.13
1379.0	13.67
1342.0	61.32
1294.0	67.51
1137.0	69.63
1066.0	67.27
994.0	51.51
911.0	17.66
759.0	67.57
725.0	39.84



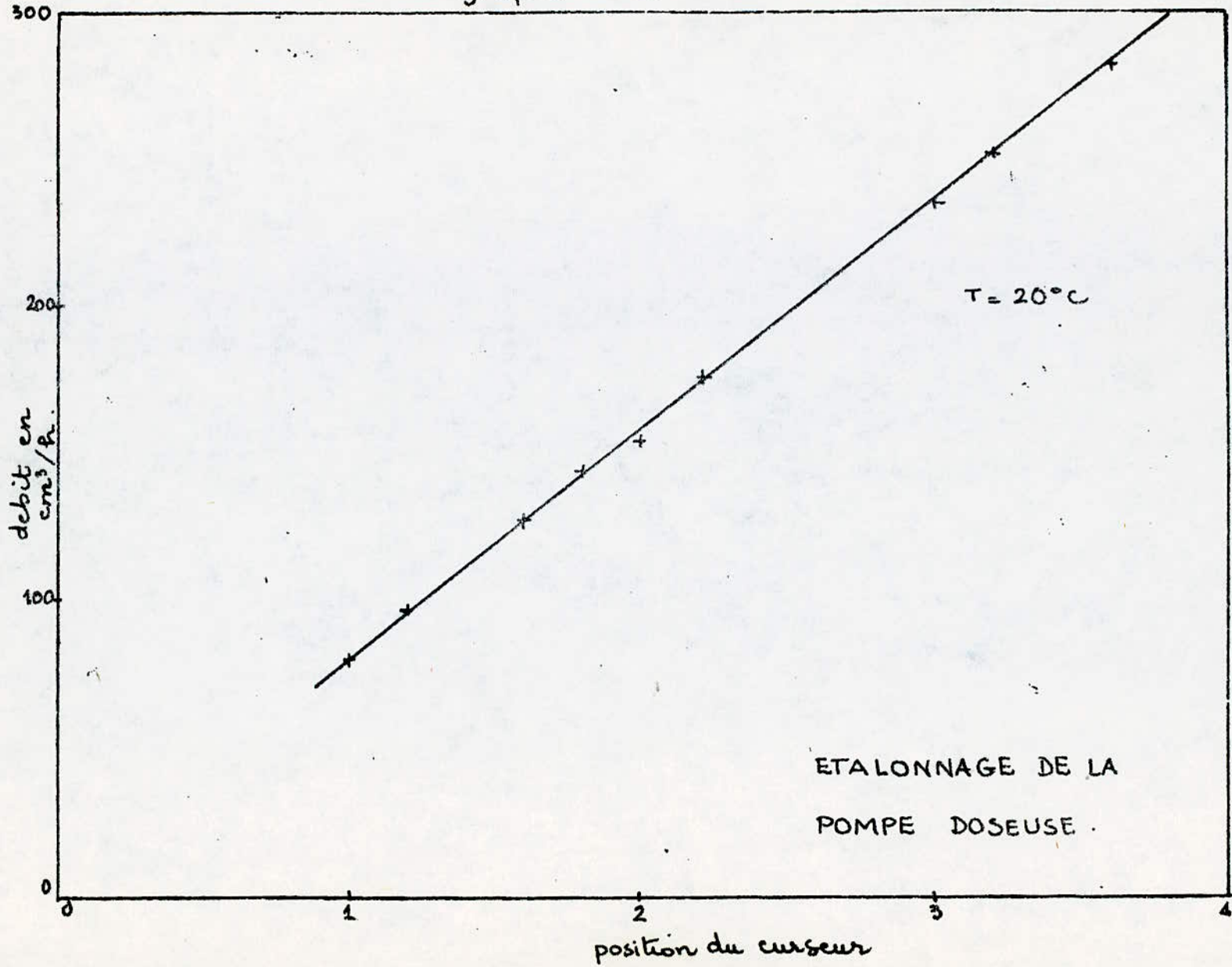


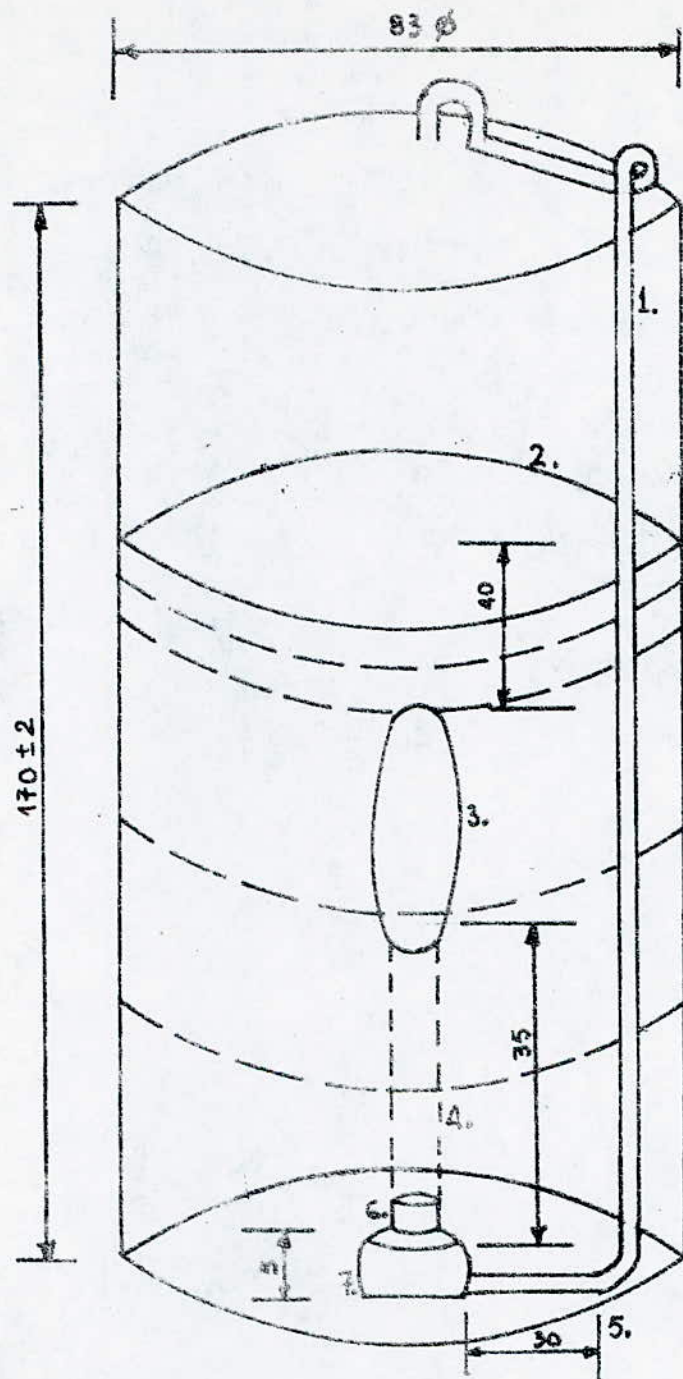
Courbe d'étalonnage

Densité optique =  $f$ (concentration en oléfines)

pic considéré : bande forte à  $910\text{ cm}^{-1}$  de vibration ( $=\text{CH}_2$ ).

graphe N°2





EXAMEN  
DU POUVOIR  
MOUILLANT  
D'APRES

DIN 53901

1. Fil non corrodable
2. Hauteur de liquide pour 500 ml de contenu
3. Disque mouillé  $\phi$  35 mm
4. fil de Perlon
5. Marque de mesure
6. Bouchon de caoutchouc
- F. Bague avec perforation conique de 4 mm.



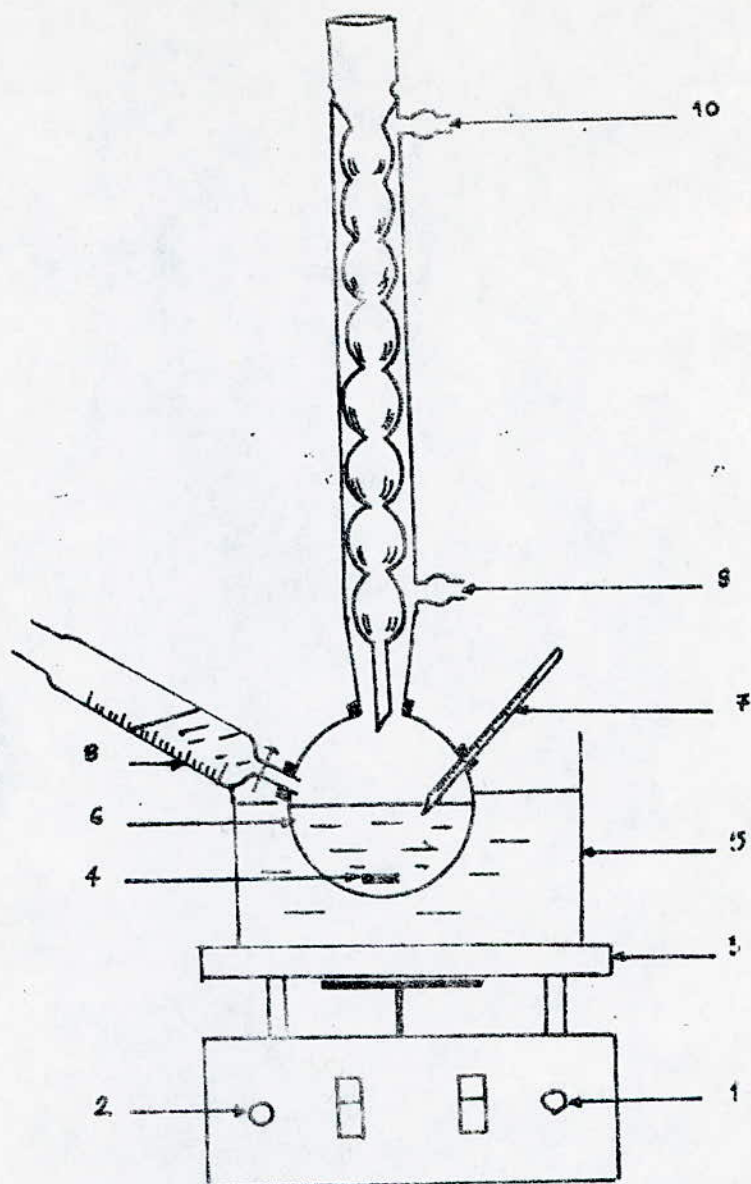
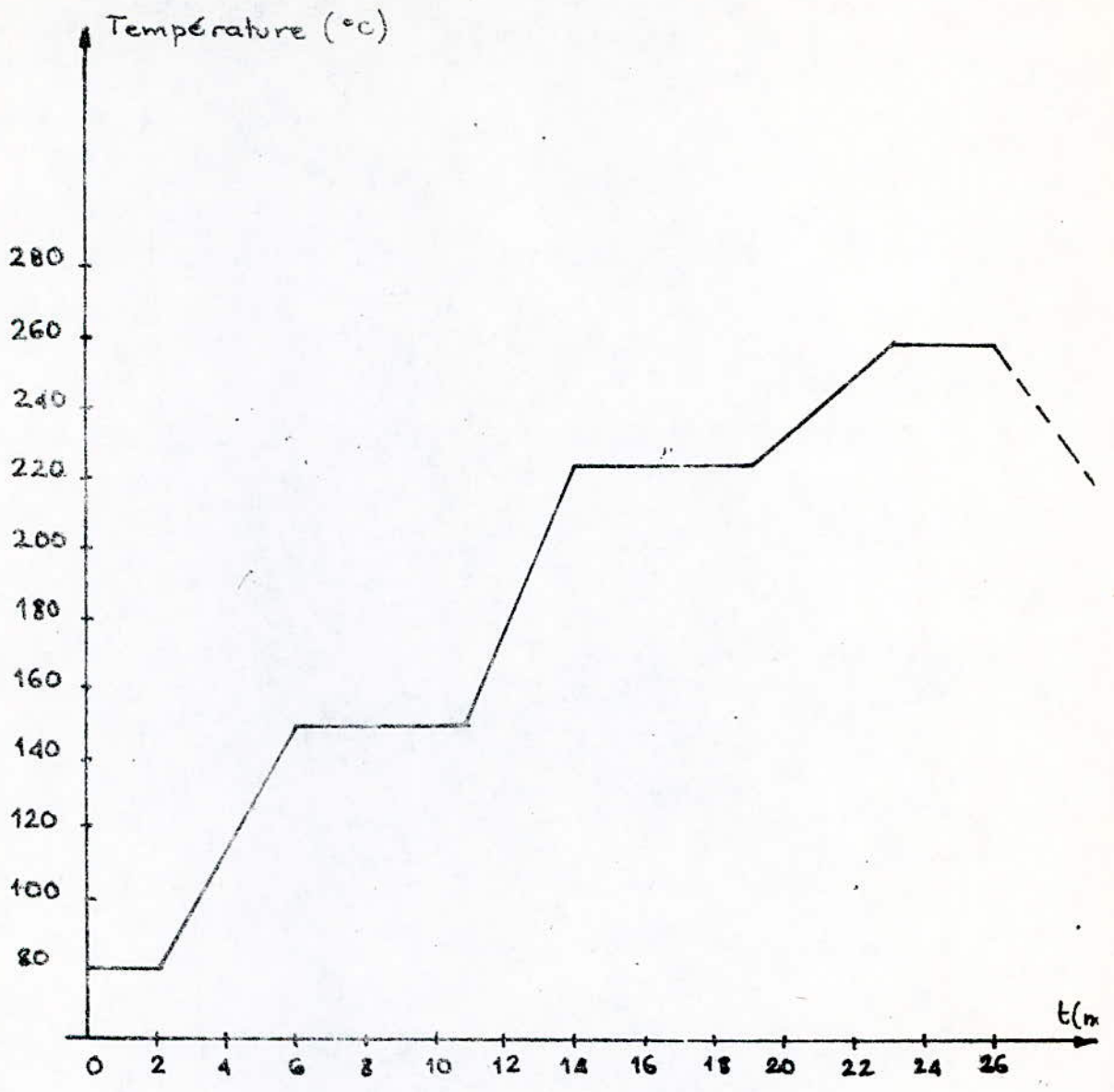


Fig N° 4

- 1 bouton de réglage de chauffe
- 2 bouton de réglage de l'agitation
- 3 plaque chauffante
- 4 barreau magnétique
- 5 cristalliseur rempli d'eau : bain marie
- 6 ballon tricol rempli du mélange réactionnel
- 7 thermomètre
- 8 ampoule à brome
- 9 entrée d'eau dans le réfrigérant
- 10 sortie d'eau du réfrigérant.

MONTAGE DE LA SULFONATION



Programmation suivie  
pour le gas-oil et  
du filtrat.

## C O N C L U S I O N .

Le but de ce travail a consisté en l'élaboration d'un tensio-actif anionique biodegradable.

Pour satisfaire cette propriété (biodégradable) et respecter la législation relative à la protection de l'environnement, la voie de la production des alpha-oléfinnes a été suivie.

L'ors de la première étape de notre travail, nous avons procédé à l'optimisation des paramètres influant sur le rendement en normales paraffines récupérées par chlattration de l'urée à partir d'une coupe pétrolière correspondant à un gas-oil.

La transition à l'échelle pilote a été faite sur un appareil (filtre presse) qui a été remis en marche.

Les normales paraffines recupérées ont été identifiées par chromatographie en phase gazeuse et contiennent des chaines linéaires hydro-carbonées allant de  $C_8$  à  $C_{22}$

La seconde partie constitue l'étape du craquage thermique des normales paraffines. Le craquage thermique ne donne pas uniquement des alpha-oléfinnes, mais également de petites quantités de diennes et de composés cycliques, les rendements en oléfinnes sont très variables suivant les conditions opératoires utilisées. Effectivement les rendements en oléfinnes obtenus sont relativement faibles le meilleur rendement est obtenu lors du craquage à  $600^{\circ}C$ .



Il faut souligner que l'effet de la température n'est pas suffisant à lui seul pour optimiser le rendement en alpha oléfines, d'autres paramètres tout aussi importants doivent être pris en ligne de compte.

La sulfonation fût la dernière étape qui a été effectuée sur le produit de craquage à 600°C. Après neutralisation des produits obtenus quelques propriétés caractérisant les tensio-actifs ont été vérifiées.

Nous citons notamment, le moussage, la tensio-activité et le pouvoir détergent qui ont donné des résultats convenables.

(Le pouvoir mouillant et la biodégradabilité n'ont pu être réalisés car pour la première elle nécessite un matériel normalisé qui n'est pas disponible; et la seconde un temps relativement long.

Une suite à ce travail peut être proposée concernant surtout la partie craquage thermique ou nous suggérons vivement qu'il soit effectué en présence de vapeur d'eau, (qui joue un rôle important), et d'étudier l'effet de la température, l'influence du temps de séjour et le débit sur le taux de conversion.

- de prévoir un piège à gaz qui peuvent éventuellement renfermer un pourcentage élevé en oléfines.

On suggère également après l'étape de sulfonation de procéder à une étape de purification.

Les impuretés principales des tensio-actifs anioniques réside dans les insulfonés et les traces de sultones qui sont réputés pour leur effet concérigène. Ces derniers sont mesurés par chromatographie liquide haute performance ou par chromatographie en phase gazeuse, compté avec la spectrométrie de masse.

Les di et polysulfonates présents en particulier dans les apha-oléfinés sulfonates sont dosés par extraction aux solvants par échange d'ionis ou par chromatographie sur couche mince.

- 1) V. PROSKOURIAKOV et A. DRABKINE  
"la chimie du pétrole et du gaz"  
Edition Mir, Moscou, 1983.
- 2) J.D HARGROVE, G.J ELKES, A.H RICHARDSON.  
"New dewaxing processus proven in opération,  
The oil and Gas Journal,  
British Petroleum Co. Ltd. Sunbury on Thames  
England, January, 1979.
- 3) M.K BOUAMOUD  
"Contribution à la récupération des normales-paraffines  
ex- fraction pétrolière par la méthode de l'urée.  
Thèse de magister, Mai, 1986.
- 4) MARSHALL, SITTIG  
"Detergent Manufacture including Zeolithe Builders,  
and other New Mathérials"  
Chemical Technology Review n°128  
NOYES DATA CORPORATION; 1979
- 5) A BRUYLANTS, J.C JUNGERS et J. VERHUIST,  
"Chimie Générale Organique"  
DUNOD, Paris, 1961
- 6) R. BOULET, N. GUICHARD .LOUDET, P. MENRION,  
M. RAYNAL, J. ROUACHE, A. CORNU, et J. ULRICH,  
Revue IFP, Mars, 1968
- 7) R. PETIT , R. PALAUD  
"Chimie analytique"  
46, n°9, Septembre, 1974
- 8) N.L SOULAGES AND BRIEVA  
"Journal of Chromatography" n°10, 1974



- 9) A.M SCHWARTZ et J.W PERRY  
"chimie et technologie des agents tensio-actifs"  
Dunod , Paris, 1955
- 10) Chimie des Surface, INTroduction à la catalyse  
S.E CHITOUR, OPU, 1981
- 11) K. WINNACKER et L.KUCKLER  
"traité de chimie appliquée"  
chimie organise. Editions Eyrolles  
Paris 1968
- 12 JACQUES BERGERON  
"Savons et Détergents"  
Collection Armand - Collin, 1954
- 13 G.SARAZIN  
"Séminaire sur les tensio-actifs"  
Henkel, Düsseldorf, RFA, 1986
- 14) G. LEFEBRE  
"Craquage Thermique". Chimie des Hydrocarbures  
Publications de l'Institut Français du Pétrole  
Société des Editions, Technip, 1978
- 15) NIPPON - MINING.  
"Chiyoda chemical engeneering and construction".  
Co. Ltd NUREY Process the oil and gas journal  
Août , 1969
- 16) Dr. INGE, A HOPPE and H. FRANZ,  
"Low pour oils made by urea Process,  
Pétroleum Refiner"  
3 n°5, Mai, 1967.

- 17) HERMANN FRANZ  
"Urea dewaxing Process and Yield normal paraffins"  
44 n°9 , Septembre, 1965.
- 18) XAVIER. NORMAN.  
"Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole"  
Institut Français du Pétrole  
Cinquième édition, Tome 1, 1977
- 19) S.E CHITOUR  
"Correlations sur le pétrole brut et les fractions  
pétrolières"  
Tome 2, OPU, 1983
- 20) Contribution à la récupération des normales paraffines  
issues d'un gas-oil par la méthode de l'urée proposé par  
S.E CHITOUR. Etudié par M. CHAOUCH et M. ZERFA (Janvier 87)
- 21) Contribution à l'étude de la récupération des normales  
paraffines issues d'un gas-oil  
Proposé par S.E. CHITOUR, Etudié par J. ARRAR, 1983
- 22) Conception d'un appareil d'extraction des normales  
paraffines et contribution à l'élaboration d'un détergent.  
Proposé par S.E CHITOUR et Etudié par:  
A. BELLAMINE et R. HABBICHE Juin 1987.
- \*) Renseignements pris auprès de l'Entreprise Nationale  
de Développement des Industries Chimiques ( EDIC)

