

6/87  
Lax

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

### PROJET DE FIN D'ETUDES

en vue de l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur  
d'Etat

#### SUJET

CONTRIBUTION A LA RECUPERATION  
DES NORMALES-PARAFFINES ISSUES  
D'UN GAZ-OIL PAR LA METHODE DE  
L'UREE

Proposé par :

S. E. CHITOUR

Etudié par :

M. CHAOUCH

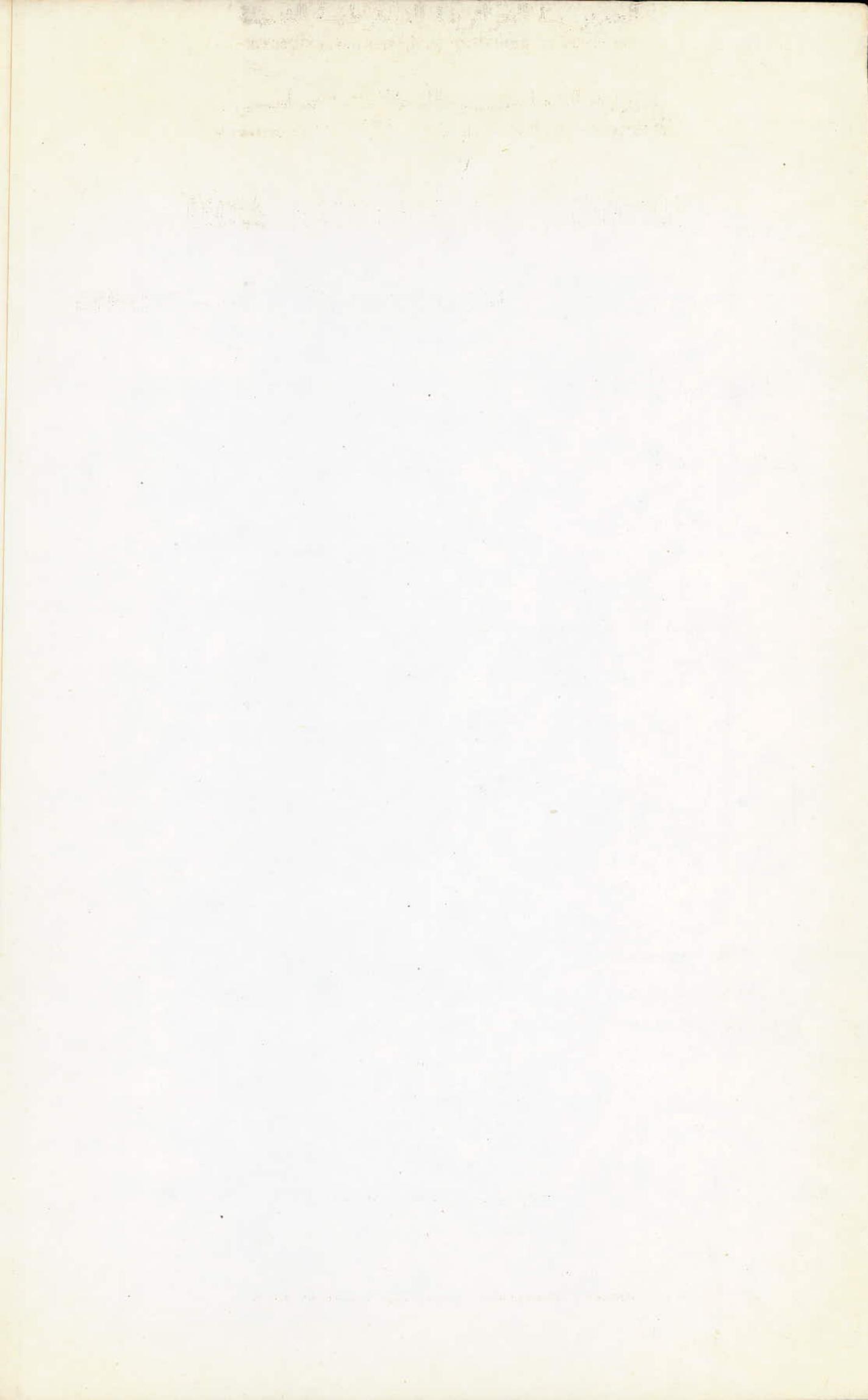
Med ZERFA

Dirigé par :

S. E. CHITOUR

M. K. BOUAMOUD

PROMOTION: Janvier 1987



## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

### PROJET DE FIN D'ETUDES

en vue de l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur  
d'Etat

#### SUJET

CONTRIBUTION A LA RECUPERATION  
DES NORMALES-PARAFFINES ISSUES  
D'UN GAZ-OIL PAR LA METHODE DE  
L'UREE

Proposé par :

S. E. CHITOUR

Etudié par :

M. CHAOUCH

Med ZERFA

Dirigé par :

S. E. CHITOUR

M. K. BOUAMOUD

PROMOTION: Janvier 1987

- Ministère de l'enseignement supérieur
- Ecole Nationale Polytechnique
- Département: Genie Chimique
- promoteurs: M.M. CHITOUR et BOUAMOUD
- élèves ingénieurs: M.M. CHAOUCH et ZERFA

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع: المساهمة في الحصول على البرافينات العادية الناتجة من المازوت بطريقة الكرباميد

ملاحظ: تعتمد المرحلة الأولى من عملنا في إيجاد الشروط القصوى على مستوى المخبر، العوامل المؤثرة على نزع البرافينات بطريقة الكرباميد كحرارة التفاعل، الوقت وكمية الكرباميد والعامل المساعد. الانتقال إلى مستوى ما قبل الصناعي سمح لنا بإيجاد كتلة الكرباميد وحجم العامل المساعد مع حفظ الحرارة والوقت ثابتين. في الجزء الأخير تم الإمتحان بوضع جهاز يسمح خلع البرافينات على المستوى الصناعي.

Sujet: Contribution à la recuperation des n-paraffines issue d'un gaz-oil par la methode de l'urée.

Resumé: Dans une première étape, nous avons optimisé à l'échelle du laboratoire les paramètres influents sur l'extraction des n-paraffines par la methode de l'urée tels que la température, le temps, les quantités d'urée et d'activateur. Le passage à l'échelle semi-pilote nous a permis d'optimiser les quantités d'urée et d'activateur tout en gardant la température et le temps constants. Dans la dernière étape, nous avons fait la conception et la réalisation d'un process permettant d'extraire les n-paraffines à l'échelle pilote.

Subject: Contribution at the recuperation of n-paraffins issued about gas-oil by the ura method.

Summary: Our work consist in first time to optimize in laboratory, the factors which influence in extraction of n-paraffins by the urea method as operating temperature, time of contact, the quantities of urea and activator. The second time the work at level semi-pilot allowed us to optimize the quantities of urea and activator, the temperature and the time of contact still stay constant. In the last time, we have made conception and realisation for a process allowing extraction of n-paraffins in level pilot.

D  
E D I C A C E S

A ma mère

A mes freres

A ma soeur

A mes neveux et mes nièces

A celle qui m'est très chère

Je dédie ce modeste travail

—CHAOUCH MOURAD—

---

A ma mère et mon pere

A mes freres et soeurs

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce modeste travail

—ZERFA MOHAMED—

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

PRESIDENT:

-Monsieur BELABBES Professeur à l'E.N.P

EXAMINATEURS:

-Mademoiselle ABSI Assistante à l'E.N.P

-Madame DERRICHE Chargée de cours à l'E.N.P

-Monsieur CHITOUR Professeur à l'E.N.P

-Monsieur BOUAMOUD Maitre assistant à l'E.N.P

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été effectué au laboratoire du département de Genie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Nous prions Monsieur S.E.CHITOUR, secrétaire général du ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche scientifique et professeur au département de Genie Chimique de trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour les conseils avisés qu'il nous a prodigué et l'aide constante qu'il nous a apporté tout au long de notre travail.

Nous remercions également Monsieur M.K.BOUAMOUD, maître assistant au département de Genie Chimique, pour son aide, ses conseils, et son soutien moral, témoignés tout au long de notre travail.

Nous remercions vivement Monsieur R.BELABBES, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour les conseils qu'il nous a prodigué et d'avoir bien voulu accepter de presider ce jury.

Nos remerciements vont également à l'égard de Mademoiselle ABSI et Madame DERRICHE, pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

Enfin, que tous ceux qui nous ont encouragés à réaliser ce projet, trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude.

S O M M A I R E

Introduction

Etude Bibliographique

I-Differentes methodes utilisées pour l'extraction des normales-paraffines.

II-Application au domaine du petrole

III-Procédés industriels d'extraction des n-paraffines

IV-Description de quelques procédés commerciaux

Partie Experimentale

V-Echelle laboratoire

V-1.Chlatriation du n-dodecane par l'urée

V-2.Etude de la fraction petrolière:gaz-oil

V-3.Optimisation des parametres: -temperature et temps decontact  
-volume de l'activateur  
-masse de l'urée

VI-Echelle semi-pilote

VII-Echelle pilote

A-Deparaffinage de deux operations successives

B-Serie de trois déparaffinages sur la même charge

C-Serie de deux déparaffinages sur la même charge

-Conclusion generale

-ANNEXE:

.Chromatographie en phase gazeuse

.Principe du filtre presse

## INTRODUCTION

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 et des pétroprotéines.

Des techniques classiques telles que la distillation, la cristallisation, ne permettent pas la séparation des composés à point d'ébullition voisins ou formant des mélanges azéotropes.

Des chercheurs se sont penchés alors, sur d'autres méthodes, de séparation, telle que, l'extraction des normales-paraffines sur tamis moléculaires 5A° où la séparation par chlathration par l'urée.

Nous nous intéressons au protocole opératoire issu de ce procédé.

La première partie de ce travail consiste à optimiser les conditions de séparation des normales-paraffines à l'échelle du laboratoire, à partir de la fraction: Gaz-oil; Ainsi l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée (masse de l'urée, volume de l'activateur, température réactionnelle et temps de contact).

Dans un second temps, nous sommes passés à l'utilisation de quantités plus importantes (2 litres de gaz-oil; échelle semi-pilote), on a fait varier la masse de l'urée et le volume de l'activateur selon un plan de travail défini préalablement ( $3^k$  avec k: nombre de variables)

Enfin, dans une troisième partie, nous passons à l'échelle pilote, nous avons établi un schéma de fabrication et mis en marche un process, qui nous a permis de récupérer les normales-paraffines.

E T U D E

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

Généralités:

Les normales-paraffines peuvent être extraites des distillats moyens des fractions pétrolières.

La tensio-activité, qui est un facteur très important, contribue en grande partie à la demande croissante en normales-paraffines car les détergents qui en découlent sont biodégradables.

Les normales-paraffines, trouvent de larges applications dans divers domaines de la pétrochimie, elles s'emploient dans la production:

- Des acides gras de synthèse.
- Des alcools aliphatiques supérieures.
- Des dérivés tensio-actifs biodégradables: détergents, émulsifs, additifs.
- Des alpha-oléfinés.
- Des plastifiants.
- Des papiers ignifugés.
- Des paraffines chlorées, utilisées dans la fabrication d'additifs pour les huiles lubrifiantes.

L'un des domaines essentiels de l'application des alcanes normaux, est la synthèse microbiologique, c'est à dire, la production à partir de normales-paraffines, des protéines pour l'alimentation du bétail et des volailles(1).

- Les hydrocarbures linéaires de  $C_{10}$  à  $C_{14}$ , à faible point d'ébullition constituent une bonne charge pour la production de détergents alkylés.
- Les hydrocarbures de  $C_{12}$  à  $C_{20}$  peuvent être fermentés pour obtenir des protéines.
- Les hydrocarbures plus lourds ( $C_{14}$  à  $C_{27}$ ) peuvent être oxydés pour produire des acides gras (1)

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

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

La figure(1) décrit les différentes opérations, qu'un pétrole brut doit subir avant de pouvoir déterminer la teneur en normales-paraffines.

La séparation sur gel de silice est décrite par Boulet, Guichard et collaborateurs(2). Nous présentons brièvement les points essentiels de cette méthode:

- Activation du silica-gel pendant quatre(4)heures dans l'étuve à température de 140°C.
- Mouillage du silicagel se trouvant dans une colonne d'un mètre de long et 30 cm de diamètre avec du n-pentane
- Introduction de l'échantillon(25 à 30 grs)
- Elution des aromatiques par le benzène
- Élimination du solvant par simple distillation pour les corps légers et à l'aide d'un évaporateur rotatif pour les corps lourds.

### I-2.Séparation des n-paraffines par tamis moléculaires

#### I-2-1.Définition:

Les tamis moléculaires sont des cristaux poreux de silico-aluminates alcalins ou alcalino-terreux. Ils se présentent sous la forme de poudre cristallines ou de granulés obtenus en agglomérant la poudre avec un liant (3) .

La séparation dans ce cas est basée sur le fait que seules les molécules ayant un diamètre inférieur ou égal au diamètre des pores peuvent être retenues.

#### I-2-2.Différents types de tamis:

Le nom de ces tamis provient de leur susceptibilités de séparer des molécules suivant leurs tailles.

C'est ainsi que les tamis 5 A° absorbent les normales-paraffines (de diamètre 4,9 A° ), mais non les iso-paraffines(24)

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

Le tableau(1) regroupe les différents types de tamis:

(5)

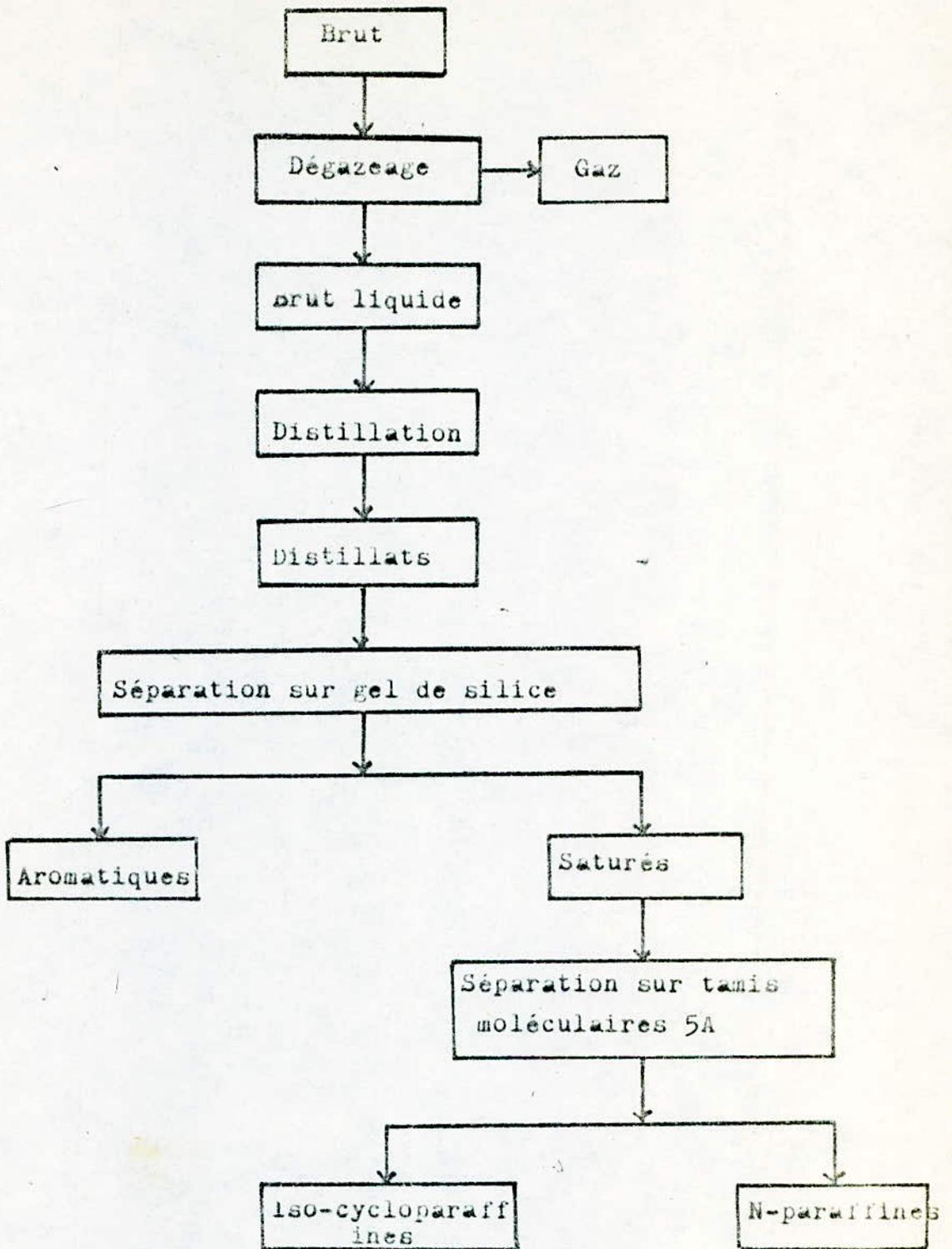


Figure (1)

Designation	Nature des cations	Diamètre effectif des pores (A°)	Molécules absorbées
3 A	K	3	H <sub>2</sub> O
4 A	Na	4,2	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , et les alcools
5 A	Ca	5	n -paraffines, alcools supérieurs oléfinés linéaires
10 X	Ca	8	aromatiques iso-paraffines
13 X	Na	10	naphéniques iso-alcools

Tableau (1): Différents types de tamis moléculaires

### I-2-3. Application à la séparation des hydrocarbures

Les tamis moléculaires 5 A permettent de séparer les normales-paraffines à chaîne ramifiée ou cyclique.

L'échantillon de pétrole doit subir au préalable un fractionnement pour le séparer en une coupe d'aromatiques et une coupe de saturés.

C'est cette dernière qui est soumise à l'action des tamis moléculaires.

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

En phase liquide, deux méthodes sont mises en oeuvre:

a/ séparation par contact et filtration:

Dans cette méthode, l'insertion des normales-paraffines dans les tamis moléculaires 5A est effectuée à reflux en présence d'un solvant (iso-octane ou benzène) et la récupération des n-paraffines se fait par:

-Destruction des tamis par HF, ou:

-Par le déplacement des n-paraffines par le n-pentane

b/Separation par percolation:

cette méthode consiste à faire passer à travers une colonne de tamis moléculaires 5A, un échantillon (généralement une coupe d'hydrocarbures saturés), en présence d'un éluant qui entraînerait les hydrocarbures non adsorbés(4).

-O'CONNOR et NORRIS (4) ont étudié une coupe 100-600°F et ont utilisé de l'isopentane comme éluant.

-L'éluution a duré 2 heures, la teneur en normales-paraffines est déterminée par pesée de la colonne avant et après adsorption

-GRINES ET NELSON (4) indiquent que l'adsorption des normales-paraffines est bonne à une température de 100°C pour des fractions dont l'intervalle de température est de 60-400 °F.

-SISTA et SRIVASTA proposent pour une coupe 200-470 °C, une adsorption en deux temps:

-Une heure à température ambiante

-Une heure à température élevée (200 °C) pour favoriser la cinétique d'adsorption des molécules lourdes (20)

### I-3. Separation des n-paraffines par chromatographie en phase

gazeuse:  
Cette méthode a été développée par BRALL et BAUMAN (5) pour la séparation des normales-paraffines de C<sub>7</sub> à C<sub>20</sub> en présence d'hydrocarbures ramifiés dont la contribution varie de 0 à 99%.

#### I-4. Séparation des normales-paraffines par l'urée

##### I-4-1. Définition

Souvent la formation des produits d'addition résulte de la faculté qu'ont certains composants du mélange à séparer, de pénétrer dans les vides du réseau cristallin de l'additif.

On distingue les composés d'insertion, dont les vides ont la forme de canaux et ceux qui possèdent des "cages" fermées: ces derniers ont reçu le nom de chlathrates (25).

La formation de chlathrates fut observée pour la première fois en 1886 par Mylius(25), qui remarqua que l'hydroquinone formait des complexes avec quelques corps fugitifs comme le sulfure d'hydrogène et les gaz inertes: Azote, argon, xénon, crypton.

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

Mylius fit donc l'hypothèse que le complexe se formait du fait de l'enveloppement d'une molécule par plusieurs molécules de l'autre composant.

Plus tard, cette hypothèse fut confirmée par l'étude aux rayons X sur la proposition de POWELL.

Ces composés furent appelés chlathrates, du latin chlathratus qui veut dire "inséré" ou "mis en cage".

LES molécules étrangères peuvent être liées en chlathrates si leur tailles et formes répondent aux dimensions et à la forme de la cellule du réseau cristallin de l'hôte.

C'est sur ce fait qu'est basée la séparation des hydrocarbures.

#### I-4-2. Les complexes Urée-normales-paraffines

Le chercheur allemand BENGEL (6) a établi en 1940 que les composés aliphatiques de structure linéaire, particulièrement les alcanes à plus de six(6) atomes de carbones, forment avec l'urée des complexes cristallins.

La stabilité de ces complexes d'urée, augmente avec la longueur, de la chaîne carbonnée(7).

En général, la stabilité des complexes d'urée, varie avec la pression de vapeur des composés complexés(6).

Néanmoins, il n'existe pas de composés ou de complexes d'urée stable au delà de 132,7 °C, qui est le point de fusion de l'urée.

-Le n-octane est la plus courte chaîne qui donne en présence d'urée, un complexe stable à la température ambiante.

Dans les mêmes conditions, le n-hexane et le n-heptane forment aussi des complexes avec l'urée, mais leur durée de vie est très courte, la dissociation du complexe commence avant d'atteindre l'équilibre(6).

Actuellement, les complexes d'urée sont importants et largement utilisés pour les raisons suivantes :

- Disponibilité de l'urée.
- Les complexes obtenus sont faciles à manipuler et ont des propriétés intéressantes.

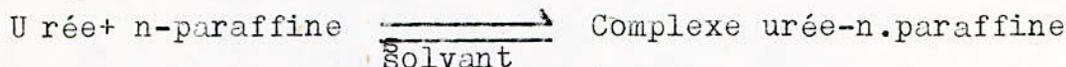
Les complexes alcanes normaux-carbamides sont des composés d'insertion non stoechiométriques: le rapport molaire entre les composants du complexe n'est pas un nombre entier

On a proposé diverses formules empiriques pour déterminer ce rapport, elles donnent environ 0,7 moles de carbamides par groupe  $\text{CH}_2$  de la molécule d'hydrocarbure(8).

La chlathration est un processus exothermique, où la chaleur de réaction est, soit égale, ou légèrement supérieure à la chaleur de vaporisation des n-paraffines(9)(15), voir tableau(2).

La formation du complexe urée-normale paraffine donne lieu

à un équilibre:



Le déplacement de l'équilibre dépend de :

- La température de réaction
- La nature du solvant
- La concentration de l'urée

paraffines	chaleur de formation du complexe - $\Delta H$ (Kcal/g.mol)
n-hexane	7,6
n-octane	9,7
n-décane	13,1
n-dodecane	16,1
n-hexadecane	21,0

Tableau(2)

chaleur de formation de quelques paraffines

#### I-4-3. Formation du complexe

Plusieurs facteurs entrent en jeu dans la formation des complexes d'urée. L'un des principaux est le type de solvant utilisé.

Les fractions pétrolières contenant peu de normales-paraffines peuvent être déparaffinées avec de l'urée seulement; mais lorsque la quantité en normales-paraffines est appréciable, nous obtenons un mélange d'huile brute et d'urée conduisant très rapidement à une pâte qui ne peut être, ni agitée, ni pompée. De telles fractions doivent être diluées avec un solvant approprié avant d'être traitées.

La formation du complexe est rapide quand le contact entre les phases est intime et parfait.

L'utilisation de l'urée en solution permet d'avoir un contact intime entre les différents constituants, une bonne initiation et un temps limité pour la formation du complexe(10).

#### I-4-4. Influence du solvant

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

D'une façon générale, le choix du solvant dépend de:

- La stabilité et la non corrosivité.
- La disponibilité et le prix.
- La facilité de manipulation et de régénération.
- La solubilité des paraffines dans le solvant: les solvants ayant une faible solubilité pour les paraffines et une température élevée de déparaffinage sont préférables(11).

Les résultats obtenus lors de l'utilisation du procédé de déparaffinage(12) par l'urée pour abaisser les points de gaz-oils et ceci pour différents solvants sont donnés dans le tableau(3).

solvant	rendement(%pds)		p <sup>t</sup> d'écoulement (°C)		p <sup>t</sup> de solidification (°C)	
	raffinat	paraffine	raffinat	paraffine	raffinat	paraffine
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	85,8	14,2	6 -7		39,5	
CCl <sub>4</sub>	87,5	12,5	7		37,0	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	85,6	14,4	-16		40,0	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	85,0	15,0	-16		40,0	
$\frac{CH_2Cl_2}{C_2H_4Cl_2} = \frac{50}{50}$	85,0	15,0	-15		40,0	

Tableau(3): effets des différents solvants

L'emploi du chlorure de méthylène comme solvant conduit à un pouvoir de séparation des normales-paraffines élevé, grâce à sa température d'ébullition de 41 °C, située dans l'intervalle spécifiquement utilisé pour former le maximum de complexe, il est aussi choisi, aussi bien comme solvant, qu'activateur, c'est le cas du procédé EDELEANU (12)(13).

#### I-4-5. Influence de l'activateur

Matrissof .R.A et collaborateurs(14) se sont intéressés à l'effet d'activation d'un certain nombre d'alcools allant du méthanol jusqu'au nonanol, sur la formation des complexes normales-paraffines solides-urée ; les résultats sont illustrés dans le tableau(4).

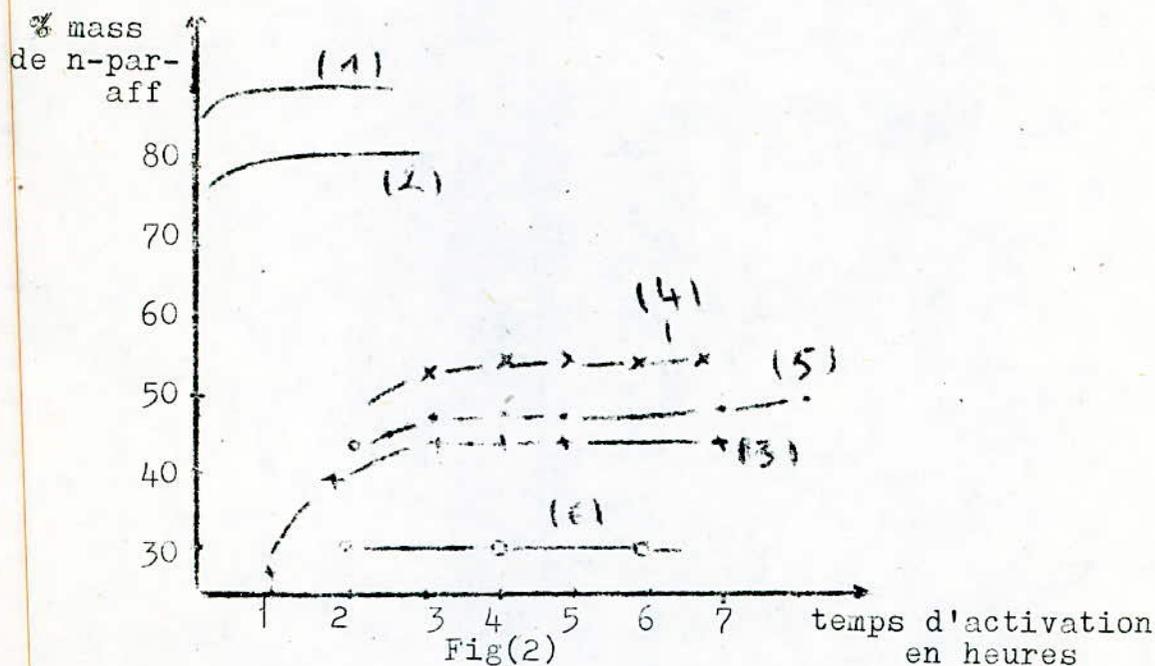
Alcools	Temps d'activation en heures	quantité d'alcool (% mass)	Rendement en n-p (% mass)	Indice de refraction $n_D^{70}$
Methanol	0,25	5	82,2	1,4328
		8	83,9	1,4320
		10	89,3	1,4315
		20	87,2	1,4320
		50	84,8	1,4320
Ethanol	1	5	79,6	1,4315
		10	84,3	1,4310
		20	87,8	1,4310
		30	85,0	1,4315
		50	79,4	1,4315
n-propanol	2	5	34,8	1,4330
		10	45,5	1,4320
		20	52,4	1,4328
		30	66,0	1,4330
		50	57,2	1,4330
iso-propanol	4	5	33,7	1,4321
		15	52,1	1,4315
		30	67,5	1,4311
		40	75,5	1,4308
		50	63,8	1,4310
n-butanol	8	10	29,1	1,4320
		20	31,1	1,4315
		25	49,6	1,4311
		40	49,8	1,4311
		50	49,8	1,4310
n-pentanol	2	20	16,7	1,4320
		25	31,5	1,4321
		30	35,7	1,4315
		40	28,8	1,4320
		50	20,5	1,4320
N-hexanol	2	20	25,1	1,4320
		30	27,5	1,4311
		40	28,7	1,4311
		50	35,7	1,4310
		60	30,2	1,4311
n-heptanol	2	20	56,1	1,4310
		30	54,0	1,4309
		40	56,1	1,4305
		50	56,9	1,4305
		60	50,0	1,4310

Tableau (4)

D'après les données du tableau(4) ,on voit que l'augmentation du poids moléculaire de l'alcool influe sur le rendement et les propriétés des n-paraffines extraites.

Le methanol,l'isopropanolet l'ethanol sont les meilleurs activateurs on remarque aussi , d'après ce tableau , que le rendement en normales-paraffines augmente avec la quantité d'alcool jusqu'a un certain point puis diminue(14).

Par ailleurs,la figure(2) donne l'influence du temps d'activation de l'urée par les alcools sur la quantité de paraffines obtenue



- 1/10% mass de methanol                    4/15% mass de iso-propanol  
 2/10% mass de ethanol                    5/25% mass de n-butanol  
 3/10% mass de n-propanol                6/25% mass de n-heptanol

D'après cette figure, on voit que le temps d'activation augmente avec l'augmentation du poids moléculaire de l'alcool.

Pour les alcools à poids moléculaire élevé, à partir du n-pentanol, le temps d'activation n'influe pas sur le rendement en normales paraffines(14).

#### I-4-6. Décomposition des complexes d'urée.

Trois méthodes existent pour la décomposition des complexes d'urée et l'isolation des normales paraffines.

a/En ajoutant de l'eau chaude à 80-90 °C, le complexe se dissout dans l'eau en donnant deux phases non mixibles:

- une phase supérieure constituée par les n-paraffines
- la phase inférieure n'est autre que la solution aqueuse d'urée.

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

b/La deuxième méthode consiste à chauffer le complexe à 130 °C sans la présence d'aucun solvant; Dans ce cas, deux couches se forment:

- Une couche supérieure contenant les normales-paraffines
- Une couche inférieure d'urée fondue.

Cette méthode présente un inconvénient, qui n'est autre que la manipulation de l'urée fondue lors de sa réutilisation(6)(15)

c/La troisième méthode consiste à chauffer le complexe en présence d'un solvant non complexant tel que le benzène, ou le tétrachlorure de carbone, vu que l'urée est insoluble dans des solvants.

## II-Application au domaine du pétrole.

Il est un domaine où cette méthode est appliquée: le pétrole et ses dérivés.

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

- L'amélioration des points d'écoulements, afin de répondre exactement aux spécifications de fluidité à basse température.
- L'extraction des normales-paraffines.

Ce procédé ne permet pas d'isoler; à partir des matières premières qu'un ensemble de normales-paraffines allant de 7 à 50 atomes de carbones(6) sans les séparer en constituants individuels.

La pureté de ces normales-paraffines est de 95 à 99 % (21).

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

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

Le complexe urée-normales paraffines est lavé avec un agent approprié afin d'éliminer(22) une partie de la charge mère retenue dans les interstices intercrystallins du complexe, ensuite il est dissout dans de l'eau chaude à 80 - 90 °C.

L'augmentation de la quantité d'urée(16) permet de diminuer la température de congélation; d'augmenter la quantité des normales-paraffines récupérées et de modifier la granulométrie du complexe.

La séparation des hydrocarbures paraffiniques à chaîne linéaire à partir des fractions pétrolières nécessite certaines conditions:

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

rapport solution urée diésel	diésel (filtrat)		n-paraffines obtenues	
	rendement (%)	T°-de congélation (°C)	rdment (%)	T ° DE congélation (°C)
$\frac{1,7}{1}$	75	-20	25	19
$\frac{2,0}{1}$	70	-30	30	18
$\frac{2,3}{1}$	68	-35	32	17

Tableau(5)

Déparaffinage d'un diésel de caractéristiques  $d_4^{20}=0,8030$

P.I=204 °C

P.F=264 °C

T.de congélation=+1°C

- Le taux de carbone par rapport aux n-paraffines dont le nombre de carbone varie entre 7 et 18 atomes est d'environ 2,48 grs d'urée par  $\text{cm}^3$  de n-paraffines.

Pour le déparaffinage d'une coupe pétrolière contenant 15 % en n-paraffines, trois volumes d'urée sont nécessaires pour un volume de matière première (16).

### III- Procédés industriels d'extraction des normales-paraffines

Il existe trois catégories de traitements dans le déparaffinage qui dépendent dans une large mesure de la nature de la charge:

- Kerosène
- Gaz-oil
- Coupes lubrifiantes

#### III-1. Déparaffinage aux solvants

Il est particulièrement adapté au traitement des coupes lubrifiantes et qui conduit à l'obtention de normales-paraffines à l'état solide.

Les principaux solvants utilisés sont le plus souvent le methyl ethylcétone seul, ou associé au toluène et à un moindre degré le propane (Esso).

#### Procédés utilisant les tamis moléculaires

Ils sont utilisés pour l'extraction des normales-paraffines utiles pour la production de détergents alkylés, ils s'adaptent aux divers gaz-oil pour donner des paraffines  $C_{12}$  -  $C_{14}$  et  $C_{14}$  -  $C_{18}$  suivant deux types de techniques:

-Procédés discontinus ou cycliques, qui ont lieu en phase vapeur:

- . "ISO-SIV" de Linde (Union carbide)
- . "TSF" de Texaco
- . Procédé BP, Esso standard

-Procédés continus:

- . "MLEX" de V.O.P qui opère en phase liquide(1)
- . Les travaux BP. Esso

Les coûts d'opération sont relativement faibles pour les procédés à tamis moléculaires, seulement ils ne peuvent pas retenir les normales-paraffines, que jusqu'à  $C_{18}$ .

### III-3. Procédés utilisant la chlathration

Il existe quatre procédés de separation des normales-paraffines par l'urée dont les informations sont disponibles

#### -Procédé EDELEANU(1)

Il est utilisé depuis 1955 et fut développé dans le but de produire des distillats pétroliers ayant des bas points d'écoulement.

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

#### -Procédé NUREX(18)

Il a été développé par Nippon Co of Japan, il est utilisé depuis 1967, il emploie de l'urée solide, ceci offre l'avantage à une vitesse d'agitation rapide et une separation plus facile de l'urée avec les n-paraffines.

#### -Procédé U.F.A(19)

Il est développé depuis 1964, le solvant utilisé est le chlorure de methylene.

#### Procédé MAFKI

Il a été développé par MAFKI institute Vezpren en Hongrie.

La comparaison des quatre procédés est donné dans le tableau(6).

	EBELEANU (1MT/YR)	UFA (0,35 mt/yr)	NUREX (0,3MT/yr)	MAFKI (10MT/yr)
vapeur (t)	0,75	0,38	0,06	0,5
fuel (t)	-	-	0,11	-
eau chaude (m <sup>3</sup> )	31	34	74	20
puissance(Kw.h)	14	61	90	19
urée(kg)	2	4,6	-	3
solvant	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	alcool iso- propylique	toluène+ Methanol	Gazoline
quantité de solvant	2	8,4	-	-
pureté dec produit	94-95	80-90	98	98-99

Tableau;(6):production paraffinique par tonne de charge  
(Concentration paraffinique de la charge:20% )

#### IV-Description de quelques procedés commerciaux

##### a/Procedé NUREX

La société japonaise anonyme des mines utilise ce procedé pour la production des normales-paraffines à partir du kérosène ou du gaz-oil .

Dans ce procedé , l'urée est utilisée à l'état solide, ceci offre l'avantage à une vitessed'agitation rapide et une separation plus facile de l'uréeavec les normales-paraffines. La pureté du produit est égale ou supérieure à celle utiliséee par le procedé des tamis moléculaires .

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

La charge d'huile, l'huile déparaffinée utilisée comme diluant une petite quantité d'activateur (solvant aromatique) et de méthanol sont mélangés dans le réacteur.

Le lait formé est transporté dans un filtre à tambour sous vide où il est séparé de l'huile déparaffinée.

Le gâteau est lavé avec le même type de solvant utilisé comme activateur.

La température requise est inférieure à 100°C même pour les paraffines lourdes, la décomposition met moins de 10 mn; L'urée régénérée est transportée vers le séparateur et envoyée dans le réacteur.

Economie:

Base: 40.000 tonnes métriques/capacité annuelle

Exploitation (par tonne de n-paraff.)	n-paraff. lourdes	n-paraff. légères
puissance (Kw/h)	364	450
fuel (tonnes)	0,32	0,56
vapeur saturée (15kg/Cm <sup>2</sup> )	0,1	0,3
vapeur d'eau (tonnes)	130	370
eau industrielle (tonnes)	17	19
solvant (kg)	24	24
coût	3 millions de dollars	

Un autre procédé commercial a été mis en opération (10)(12) par la Deutsche Erdoel A.g in Germany depuis 1955.

Le plan du procédé est donné dans la figure (3).

Une charge formée de 100 partie(en volume) de matière première et 100 partie de chlorure de méthylène sont mélangées dans un ballon avec 100 partie(volume) d'une solution saturée d'urée à 70°C.

Tous les composés présents sont maintenus à une température maximale de 45°C ;durant l'opération demelangeage, la températureest maintenue dans la gamme 35-45°C.

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

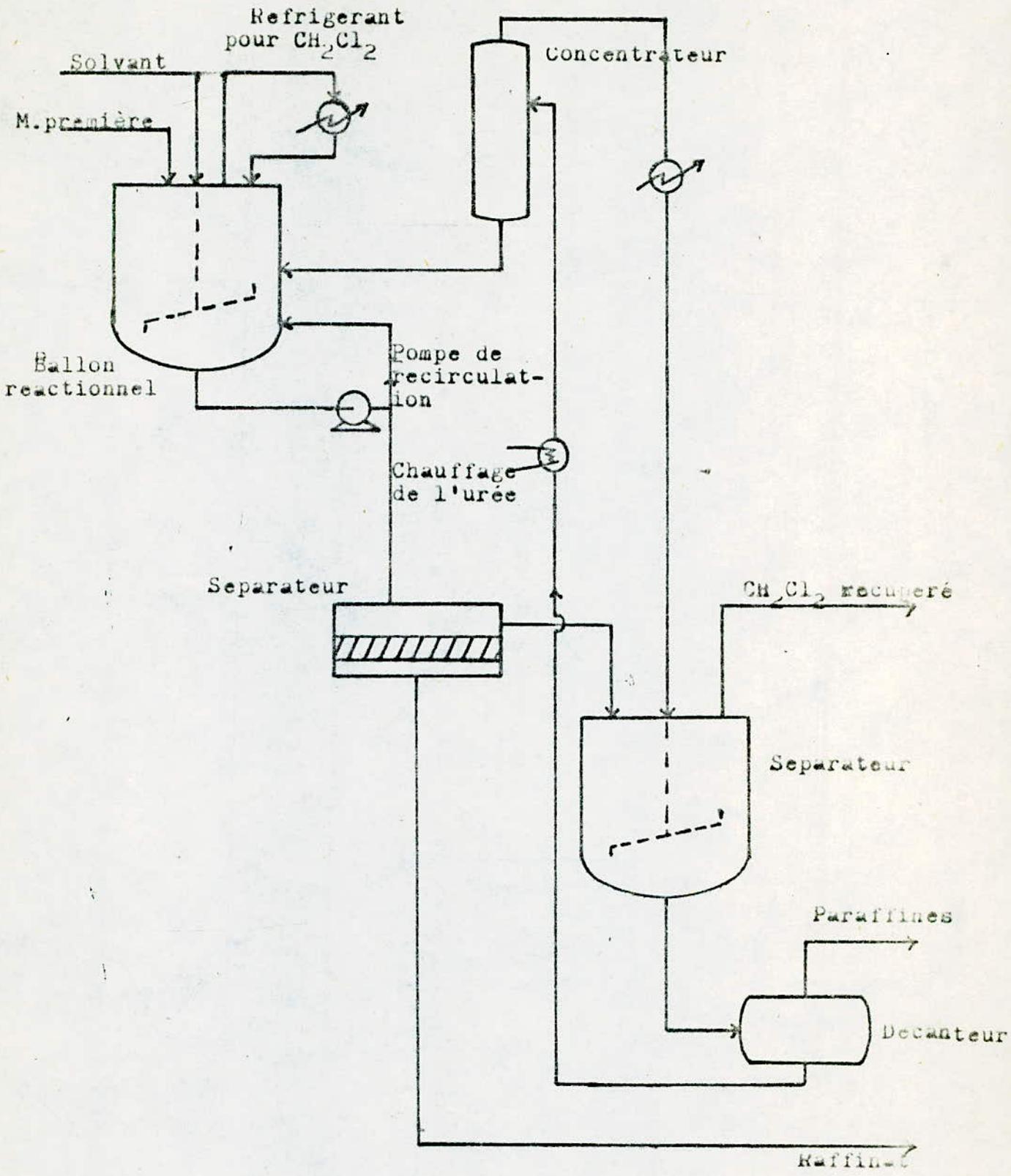
Le contact intime entre tous les composés est obtenu grâce à une agitation rapide et par utilisation d'une pompe de recyclage.

Après formation complète du compexe, ce dernier est amené en quantités contrôlées vers le separateur: le raffinat, de point d'écoulement désiré ira vers le bas et le filtrat est envoyé vers l'unité de récupération du solvant où le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est entièrement récupéré.

PAR mesure d'économie , le compexe est directement amené vers l'unité de séparation sans aucun lavage.

Le mélange obtenu par décomposition du complexe est envoyé vers le décanteur et y est séparé en deux phases:

- La couche supérieure contient les normales-parafines avec des traces desolvant( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).
- La couche inférieure est composée, d'urée et de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



Schema du procédé commercial Deutsche Erdoel A.G

figure (5)

Cette solution est portée à 80°C, puis envoyée vers un concentrateur.

la solution d'urée concentrée est prête pour un nouveau cycle de formation du complexe.

Les résultats obtenus dans cette unité commerciale pour le déparaffinage d'une huile sont donnés dans le tableau (7)

	distillat	raffinat	paraffine
rendement(%)	100	75	25
densité(g/cm <sup>3</sup> )	0,870	0,885	—
p- <sup>t</sup> d'écoulement(°C)	14	-24	—
p- <sup>t</sup> d'ébullition(°C)	—	—	30
huiles(%)	—	—	50
viscosité à 50°C	1,66	1,75	—

Tableau(7)

(25)

P A R T I E

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

## Introduction

Le but de ces travaux est de déterminer les conditions optimales dans l'extraction des normales-paraffines, à partir des fractions pétrolières.

Dans un premier temps, nous avons travaillé à l'échelle du laboratoire sur une paraffine connue qualitativement et quantitativement, ensuite nous sommes passés à l'extraction des normales-paraffines à partir de la fraction: gaz-oil, où certains paramètres ont été optimisés (temps de contact, température réactionnelle, volume de l'activateur, et la masse de l'urée).

Dans une deuxième étape, nous sommes passés à l'échelle semi-pilote; La température réactionnelle et le temps de contact étant maintenus constants, nous avons fait varier le volume de l'activateur et la masse de l'urée, où un modèle formel a été choisi, dit: plan factoriel  $3^k$  avec  $k$ : nombre de variables.

Dans la dernière étape, nous avons fait la conception et la réalisation d'un process, qui permet d'extraire les normales-paraffines à l'échelle pilote.

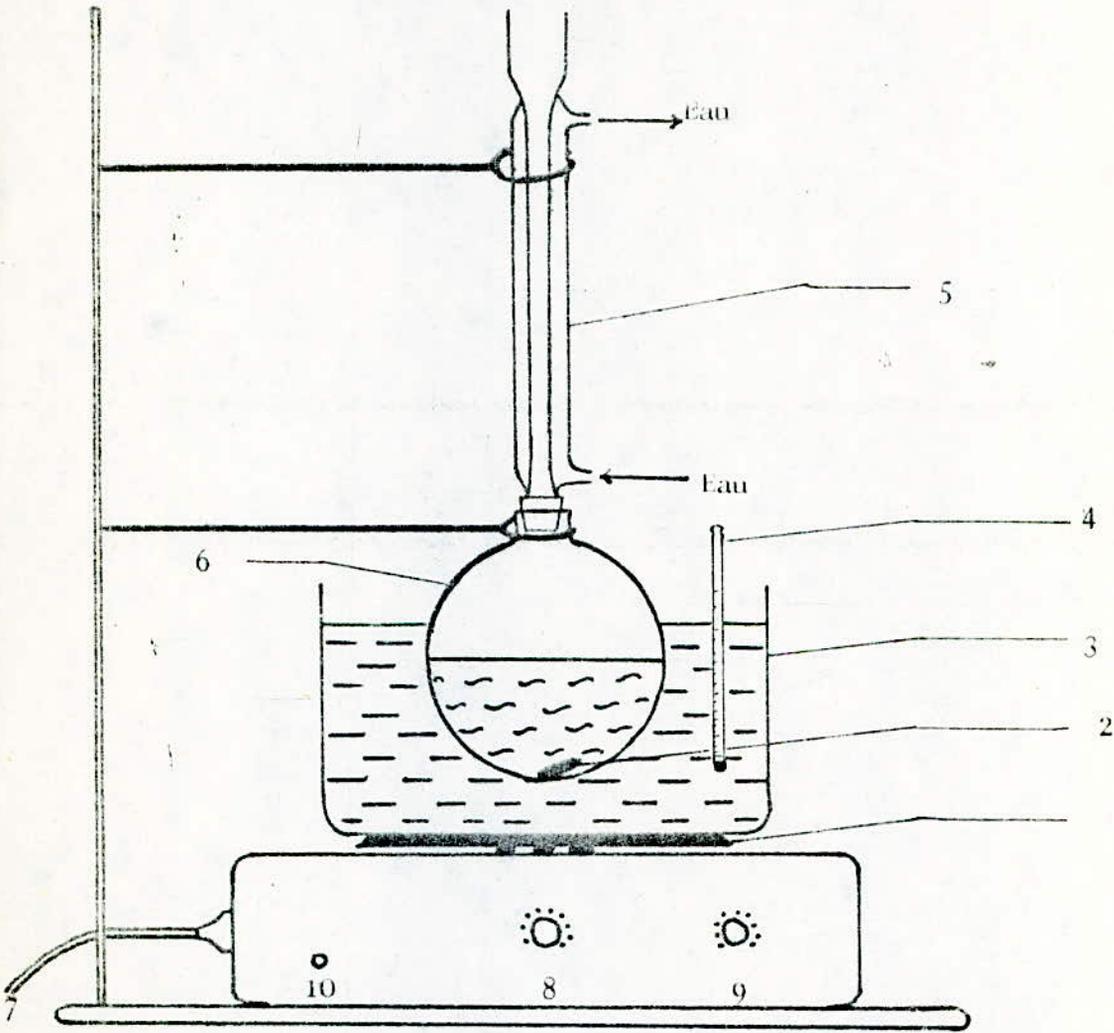
MONTAGE EXPERIMENTALECHELLE LABORATOIRE

FIG (4)

1/ Plaque chauffante

2/ Barreau magnetique

3/ Bain d'huile

4/ Thermomètre

5/ Réfrigérant

6/ Ballon

7/ Source de courant

8/ Réglage de température

9/ Réglage de vitesse

10/ Lampe témoin

E C H E L L E L A B O R A T O I R E

Le procédé et le schéma d'extraction des normales-paraffines sont donnés par la figure(4) et (5).

V-1. Chloration du n-dodecane (n-c<sub>12</sub>) par l'urée

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

- 10 grs d'urée pure.
- 10ml de methanol (CH<sub>3</sub>OH)
- 10 ml de n-c<sub>12</sub>
- 30 ml de benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

La vitesse d'agitation étant maintenue à 650 trs/mn. Après formation du complexe, le mélange est filtré et la séparation de la normale-paraffine, de l'urée se fait par ajout de 10ml d'eau chaude à 80-90 °C.

Le tableau suivant donne les pourcentages volumiques de n-c<sub>12</sub> récupéré à différentes températures T( °C)

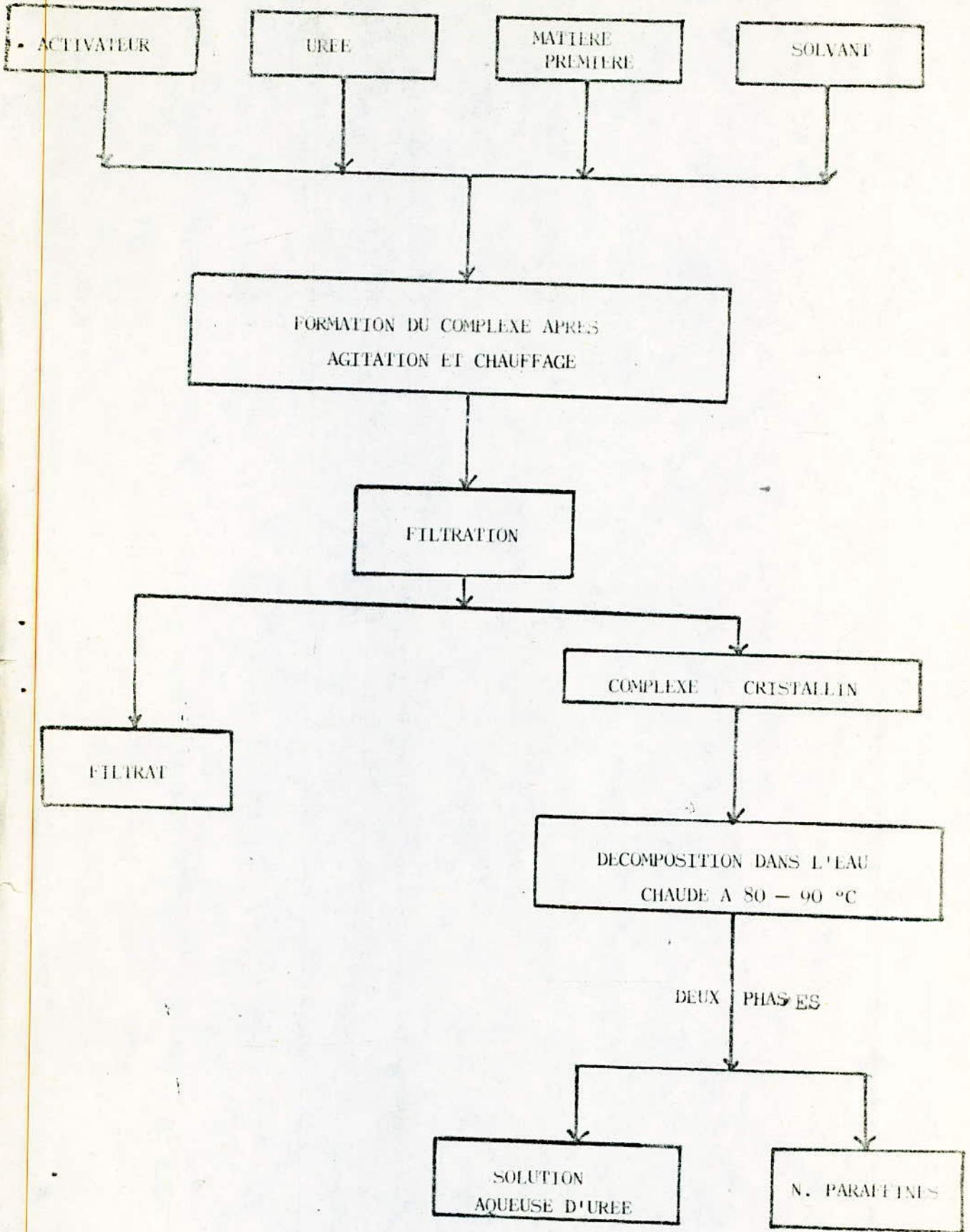
T(°C)	50	70	80	90
% vol. de n-c <sub>12</sub> récupéré	16	37	40	40

Tableau(8)

pourcentages volumiques de n-c<sub>12</sub> récupéré en fonction de la température.

Commentaire:

-Nous voyons que le % volumique de n-c<sub>12</sub> croit avec la température et reste inchangé pour 80-90 °C.



Figure(5)

-D'autre part, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse de tous les filtrats, montre que ceux-ci contiennent une partie de  $n-c_{12}$  qui n'a pas pu être complexée.

-Cette non complexation est due probablement à une insuffisance de la quantité d'urée.

Pour cela, une expérience identique à la précédente a été réalisée, sauf que le volume de  $n-c_{12}$  utilisé est dans ce cas égal à 5ml.

Le tableau (9) regroupe les résultats obtenus pour différentes températures  $T(^{\circ}C)$  et différents temps de contact  $t(mn)$ .

Nous avons porté le pourcentage volumique de  $n-c_{12}$ :

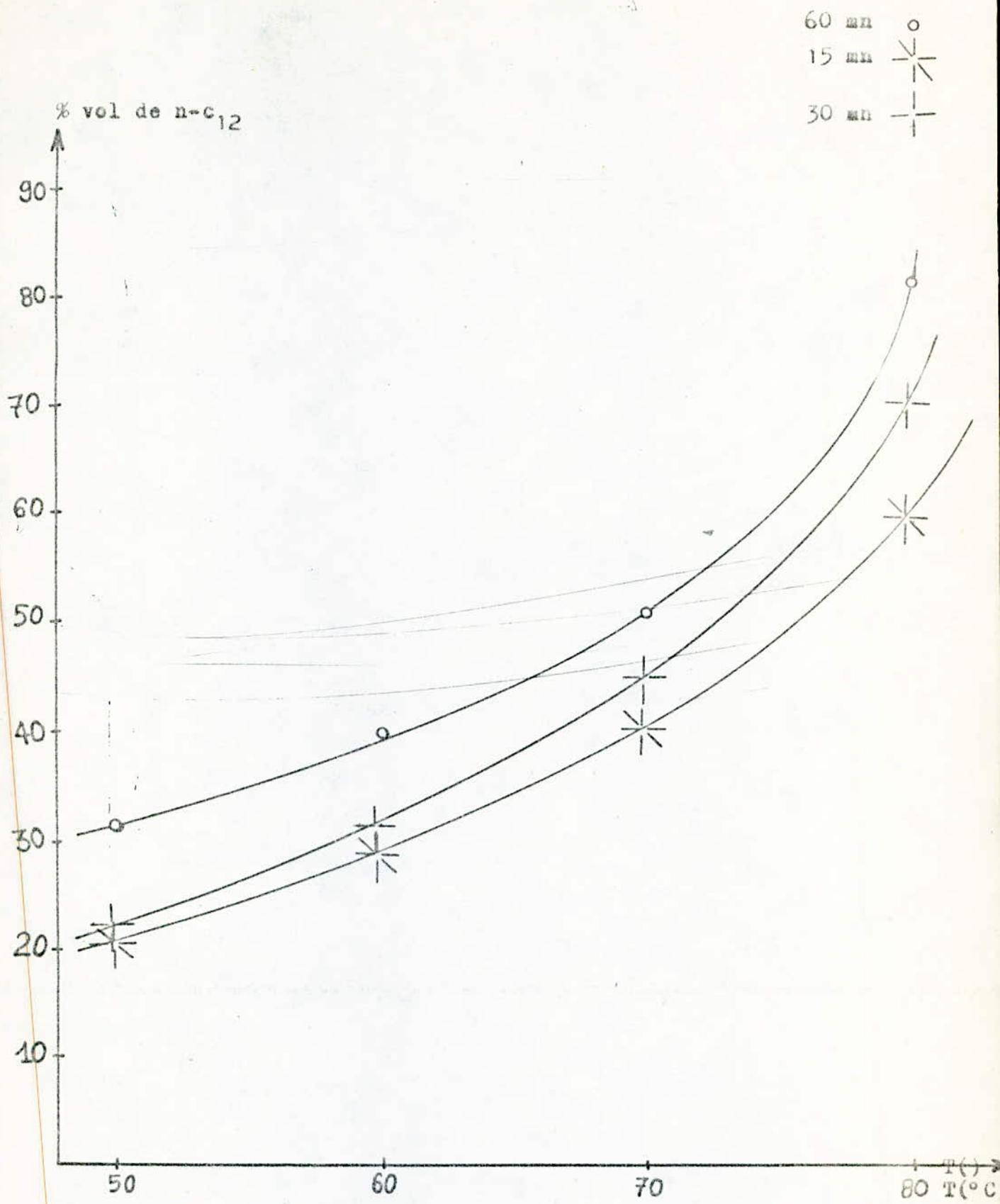
1-En fonction de la température pour différents temps de chauffage: figure(6).

2-En fonction du temps de contact pour différentes températures: figure(7).

T (°C)	Temps de contact t (mn)	% vol de n-c <sub>12</sub> recuperé
50	15	20
	30	21
	60	30
	120	20
60	15	28
	30	30
	60	39
	120	21
70	15	40
	30	45
	60	50
	120	30
80	15	60
	30	70
	60	81
	120	20

Tableau (9)

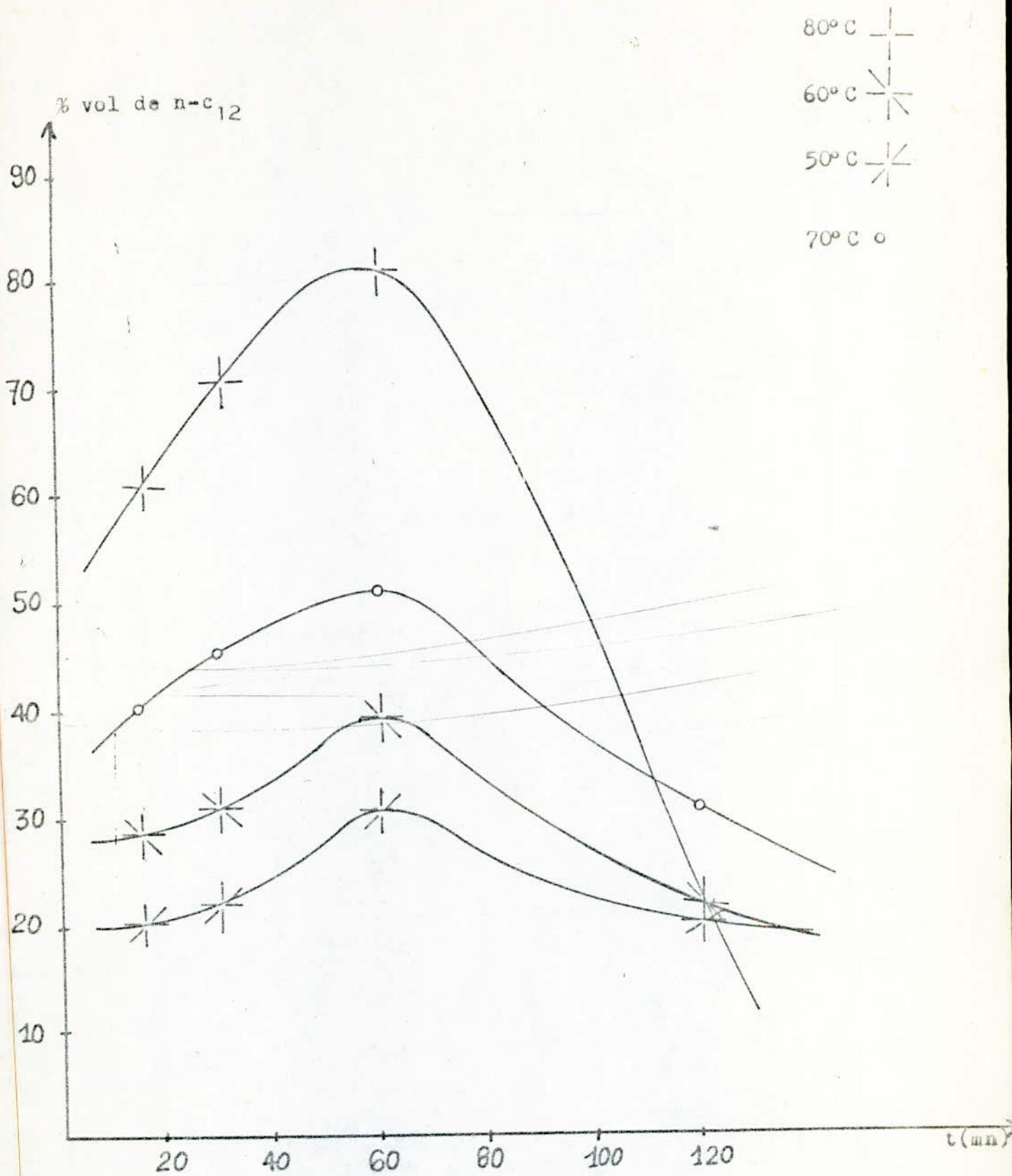
Pourcentages volumiques de n-c<sub>12</sub> recuperé en fonction du temps de contact à différentes températures.



Fig(6)

% vol de n-c<sub>12</sub> recuperé = f(T)

(33)



Fig(7)

%vol de n-c<sub>12</sub> recuperé = f(t)

Commentaires:

1-A température constante , et afin d'obtenir de meilleurs resultats, il est preferable de travailler avec un temps de contact d'une heure et ce, quelque soit la température considerée.

2-Pour une durée de chauffage constante, le pourcentage volumique en n-c<sub>12</sub> récupéré augmente avec la température.

3-Ainsi, pour la complexation du n-c<sub>12</sub> , les resultats obtenus nous permettent de conclure que la meilleure température, et la meilleure durée de chauffage sont respectivement 80°C et 60 mn.

Les equations des courbes experimentales donnant le pourcentage volumique de n-c<sub>12</sub> récupéré en fonction de la durée de chauffage à différentes températures T( °C) sont données dans le tableau suivant:

T (°C)	Equations des courbes
50	$C = -3 \cdot 10^{-3} t^2 + 0,49t + 11,67$
60	$C = -5 \cdot 10^{-3} t^2 + 0,60t + 20$
70	$C = -5 \cdot 10^{-3} t^2 + 0,61t + 31,33$
80	$C = -13 \cdot 10^{-3} t^2 + 1,47t + 40$

Tableau (10)

V-2. Etude de la fraction pétrolière:Gaz-oil.

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

Dans ce cadre, nous avons déterminé les propriétés physiques et la teneur en normales-paraffines dans la fraction étudiée.

a/ Analyse physique de la coupe pétrolière considérée:

Les principales propriétés physiques de ce gaz-oil sont représentées dans le tableau ci-après:

Caracteristiques	Valeurs
Indice de réfraction $n_D^{20}$	1,4635
Densité $d_4^{20}$	0,8320
Point d'aniline (°C)	71
Point de congélation (°C)	-15
Point initial (°C)	237
Point final (°C)	333
Poids moléculaire (grs)	220
% poids en aromatiques	13,12
% poids en naphténiques	25,15
% poids en iso et n-paraffines	61,73

Tableau (11)

b/Analyse par chromatographie en phase gazeuse:

Afin de repérer les normales-paraffines de la fraction pétrolière, il a été nécessaire de faire une analyse de ses constituants.

L'analyse qualitative a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse:

L'appareil utilisé est du type PYE UNICAM, serie 304 Chromatograph

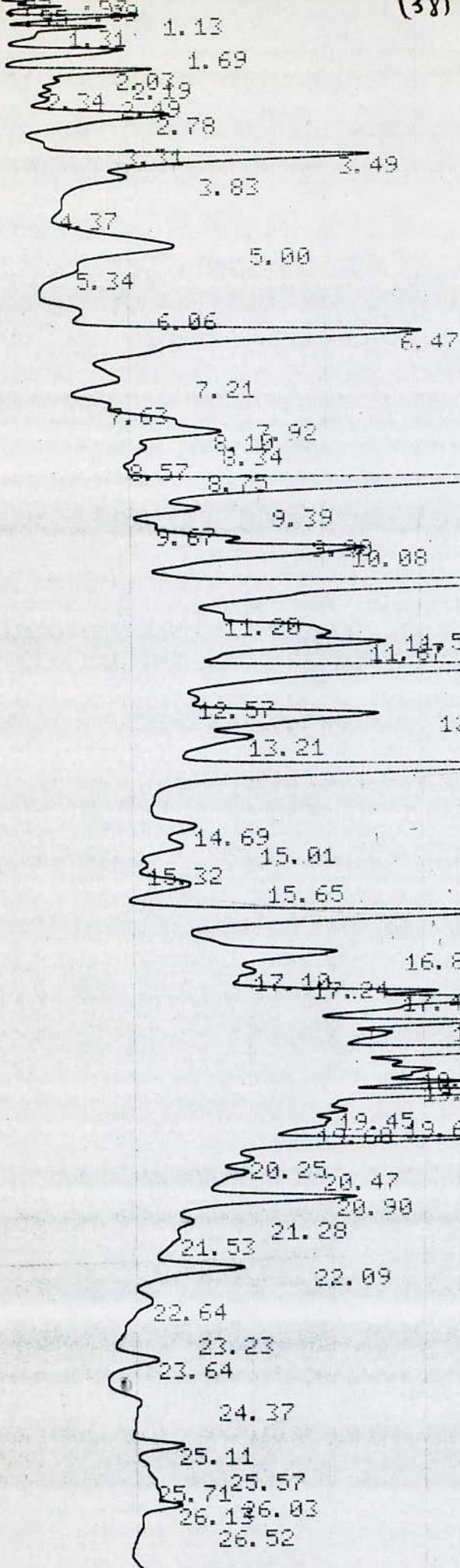
Les conditions opératoires, maintenues inchangées durant les manipulations sont les suivantes:

- Gaz vecteur:  $N_2$  ; débit: 30 ml/mn ; pression d'entrée: 3bars.
- Hydrogène+ azote, débit: 66 ml/mn ; pression d'entrée de  $H_2$ : 2 bars
- $N_2 + H_2 + Air$ , débit: 393 ml/mn ; pression d'entrée de l'air est égale à 2bars.
- Le détecteur est à ionisation de flamme.
- La colonne utilisée est en verre:  $L = 1,5m$  ;  $\phi_{int} = 4 mm$   
phase stationnaire: 3% d'OV A7; support: AQ, 100-120 mesh.
- Température de la colonne: programmation de 80 à 260 °C.
- Température de l'injecteur: 300 °C.
- Température du détecteur: 300 °C.
- Vitesse du papier: 10 mm/mn.
- Atténuation: 64
- Sensibilité: 1
- Quantité injectée: 1 micro-litre.

De cette analyse par chromatographie en phase gazeuse, les normales-paraffines de  $n-C_{10}$  à  $n-C_{20}$  de la coupe pétrolière gaz-oil ont été identifiées à l'aide des étalons de référence.

Les caractéristiques de ces normales-paraffines sont données dans le tableau(12).

n-paraffines	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$T_{eb}(^{\circ}C)$	% mass. dans le G.O
n-decane (n-c <sub>10</sub> )	0,730	1,4120	174,0	1,995
n-undecane (n-c <sub>11</sub> )	0,740	1,4190	195,8	3,393
n-dodecane (n-c <sub>12</sub> )	0,749	1,4218	216,2	3,793
n-tridecane (n-c <sub>13</sub> )	0,756	-	234,0	4,814
n-tetradecane (n-c <sub>14</sub> )	0,763	-	252,5	4,446
n-pentadecane (n-c <sub>15</sub> )	0,768	-	270,5	7,634
n-hexadecane (n-c <sub>16</sub> )	0,773	-	287,5	3,218
n-heptadecane (n-c <sub>17</sub> )	0,758	-	303,0	3,603
n-octadecane (n-c <sub>18</sub> )	0,762	-	317,0	3,156
n-nonadecane (n-c <sub>19</sub> )	0,766	-	330,0	2,985
n-eicosane (n-c <sub>20</sub> )	0,769	-	344,0	2,164
				$\Sigma = 41,200$



GAZ-OIL initial

chromatogramme N° 1

### V-3. Optimisation des paramètres

Le but de cette étude consiste à extraire le maximum de normales-paraffines de ce gaz-oil; Pour cela, les meilleures conditions opératoires ont été cherchées.

#### V-3-1. Influence de la température réactionnelle et du temps de contact.

Dans un ballon réactionnel, nous mettons en contact :

- 10 grs d'urée technique (46 %)
- 20 ml de gaz-oil
- 20 ml de benzene jouant le rôle de solvant
- 10 et 30 ml respectivement, de methanol comme activateur.

La vitesse d'agitation étant maintenue à 650 trs/mn.

Nous avons fait varier la température réactionnelle de 50 à 80 °C et le temps de contact de 5 à 50 mn.

Le complexe urée-normales-paraffines est obtenu par simple filtration sous vide en utilisant un verre frité de porosité 3A°.

La destruction du complexe se fait avec de l'eau chaude à 80-90 °C.

On obtient alors deux phases distinctes ; Une phase supérieure organique et une phase inférieure contenant la solution aqueuse d'urée.

Les tableaux (13) et (14) regroupent les rendements en normales-paraffines dans la phase déparaffinée pour des volumes respectifs de 10 et 30 ml d'activateur, aux différents temps de contact  $t$ (mn) et températures réactionnelles  $T$ ( °C).

10ml de CH<sub>3</sub>OH

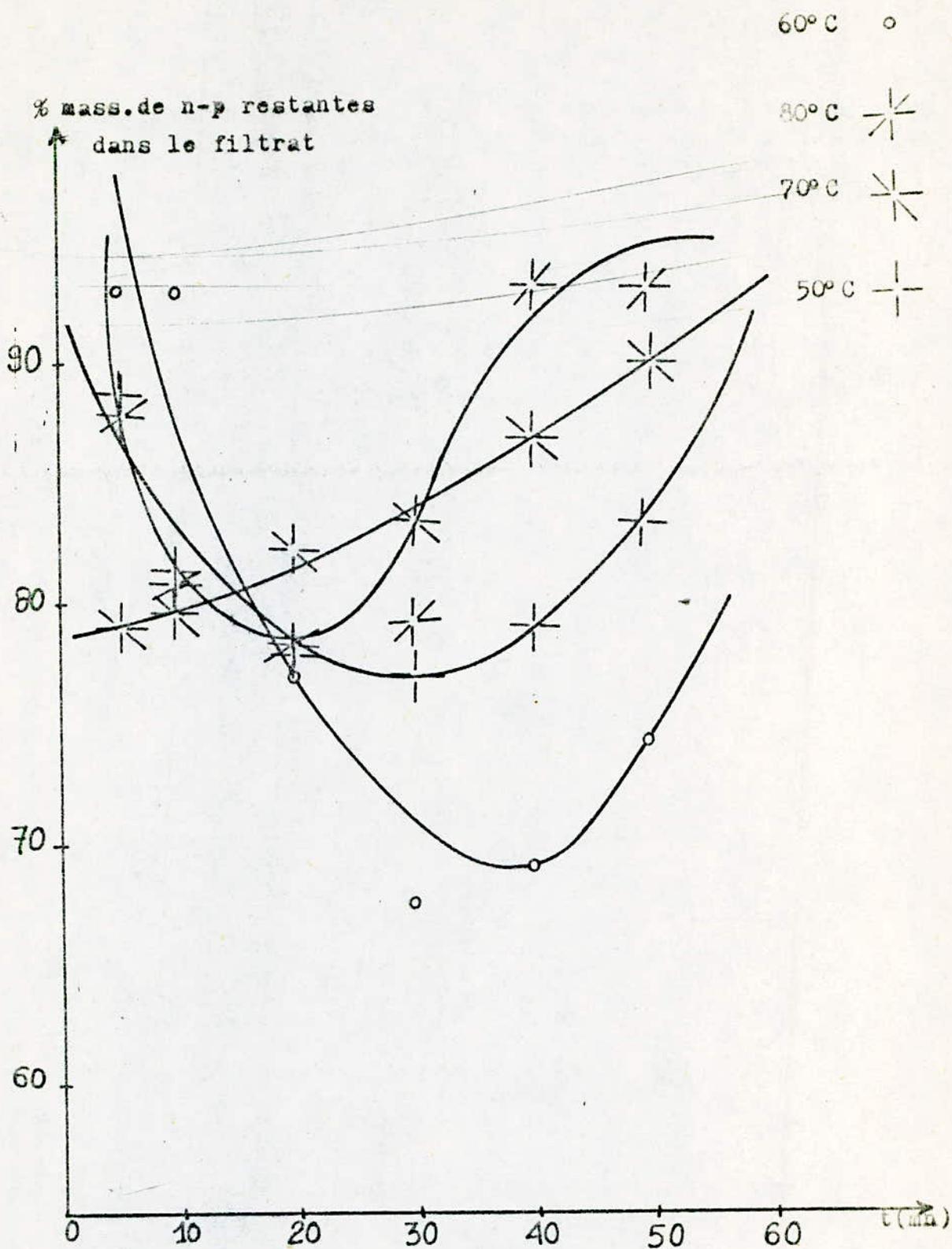
T (°C)	t (mn)	volume de paraffine recuperé(ml)	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> de la phase organique	rend(% mass) dans le filtrat
50	5	3,4	1,4519	88,81
	10	2,6	1,4508	80,40
	20	2,5	1,4523	79,07
	30	2,3	1,4529	76,95
	40	2,4	1,4520	79,43
	50	2,0	1,4521	83,61
60	5	2,3	1,4488	93,13
	10	2,6	1,4489	93,30
	20	2,0	1,4501	78,30
	30	1,8	1,4488	67,63
	40	2,2	1,4484	69,32
	50	1,6	1,4509	74,24
70	5	1,9	1,4516	78,93
	10	2,2	1,4667	79,69
	20	1,9	1,4492	82,62
	30	1,8	1,4542	83,19
	40	1,6	1,4511	86,88
	50	1,6	1,4511	90,26
80	5	1	1,4516	88,81
	10	2	1,4478	80,40
	20	1,85	1,4479	79,07
	30	1,8	1,4482	76,95
	40	1,8	1,4473	79,43
	50	1,6	1,4489	83,61

Tableau (13)

30 ml de CH<sub>3</sub>OH

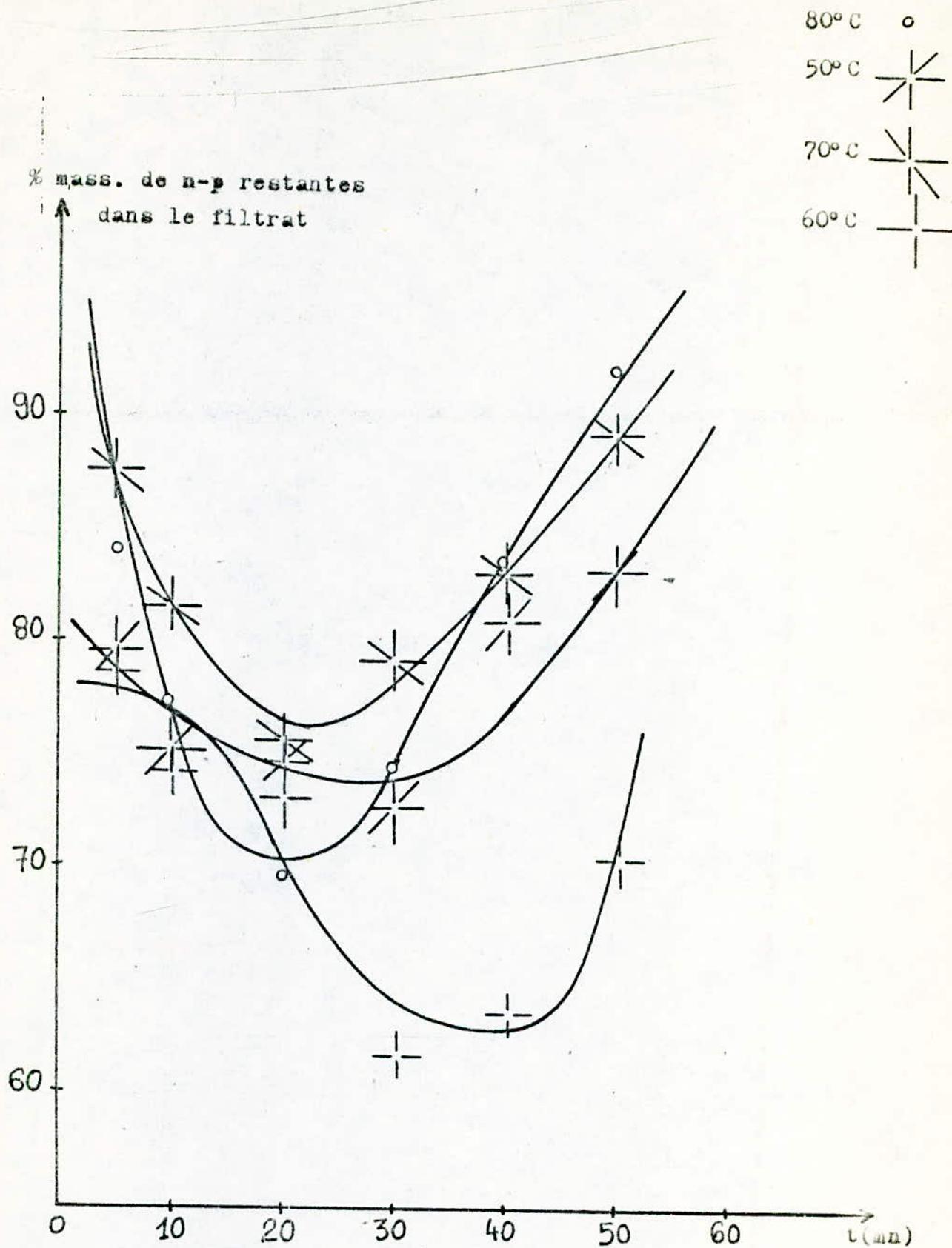
T (°C)	t (mn)	Volume de paraffines recuperées (ml)	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> de la phase organique	Rendement (% mass dans le filtrat)
50	5	3,1	1,4556	79,49
	10	3,2	1,4533	74,97
	20	3,8	1,4521	74,42
	30	4,6	1,4520	72,51
	40	3,8	1,4548	80,92
	50	-	-	83,21
60	5	3,4	1,4481	78,63
	10	3,8	1,4484	74,27
	20	3,5	1,4509	74,71
	30	3,6	1,4486	61,30
	40	3,0	1,4490	63,81
	50	2,4	1,4531	70,18
70	5	1,8	1,4508	87,69
	10	2,2	1,4519	81,47
	20	3,2	1,4532	75,42
	30	2,5	1,4529	79,58
	40	3,0	1,4551	82,63
	50	2,6	1,4560	89,65
80	5	1,8	1,4542	84,09
	10	2,1	1,4492	77,31
	20	3,2	1,4459	69,49
	30	2,8	1,4502	76,38
	40	2,6	1,4465	83,45
	50	2,6	1,4534	91,92

Tableau (14)



Fig(3)

pourcentage massique de n-paraffines restantes  
dans le filtrat = f(t) avec 10 ml d'activateur



Fig(9)

pourcentage massique de n-paraffines restantes  
 dans le filtrat =  $f(t)$  avec 30 ml d'activateur





restantes dans le filtrat en fonction du temps de contact à différentes températures pour les deux volumes d'activateur (10 et 30 ml).

Vol. de CH <sub>3</sub> OH (ml)	T(°C)	Equations des courbes
10	50	$c = 91,463 - 0,992t + 0,017t^2$
	60	$c = 81,483 + 3,964t - 0,371t^2 + 9,962 \cdot 10^{-3}t^3 - 8,351 \cdot 10^{-5}t^4$
	70	$c = 78,456 + 0,113t + 2,415 \cdot 10^{-3}t^3$
	80	$c = 99,036 - 2,700t + 0,105t^2 - 1,059 \cdot 10^{-3}t^3$
30	50	$c = 81,443 - 0,667t + 0,014t^2$
	60	$c = 75,829 + 0,634t - 0,062t^2 + 9,477 \cdot 10^{-4}t^3$
	70	$c = 96,837 - 2,174t + 0,068t^2 - 5,592 \cdot 10^{-4}t^3$
	80	$c = 97,187 - 3,036t + 0,104t^2 - 9,100 \cdot 10^{-4}t^3$

Tableau (15)

V-3-2. Influence de la quantité d'activateur

En utilisant un temps de contact de 30 minutes et une température réactionnelle de 60 °C (paramètres optimisés précédemment), nous avons fait varier le volume du méthanol entre 5 et 40 ml tout en gardant la masse d'urée égale à 10 grs, le volume du benzène à 20 ml et le volume du gaz-oil à 20 ml. La vitesse d'agitation étant égale à 650 trs/mn.

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus:

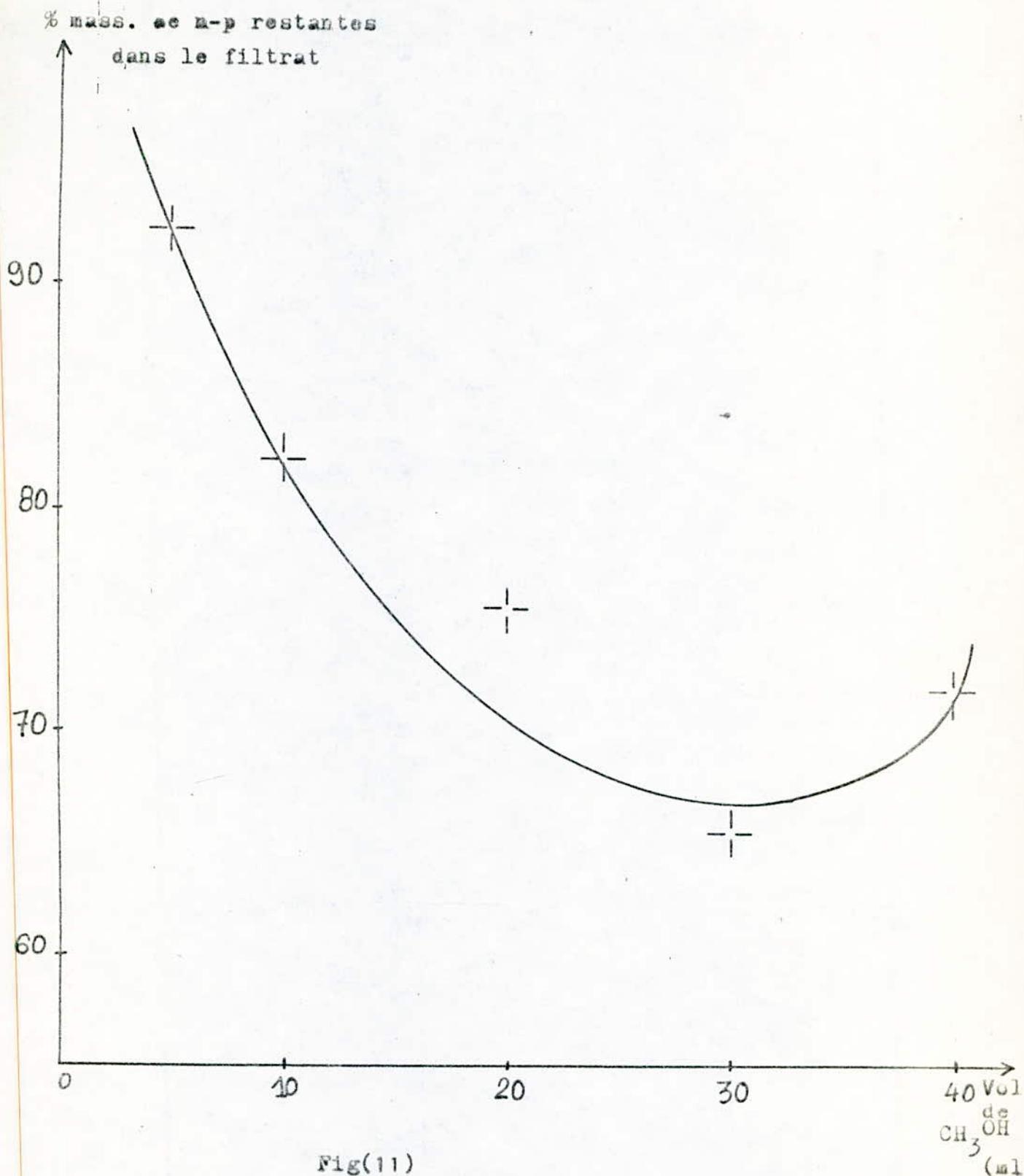
Volume de l'activateur (ml)	5	10	20	30	40
Rendement (% mass) des n-paraffines restantes dans le filtrat	97,29	75,82	75,59	65,40	71,72

Tableau (16)

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que le volume d'activateur donnant le faible pourcentage massique des normales-paraffines restantes dans la phase déparaffinée (correspondant au plus grand pourcentage massique des normales-paraffines récupérées dans la phase organique) est de 30 ml.

Commentaire:

On remarque, d'après ces résultats trouvés, que le rendement en normales-paraffines restantes dans le filtrat diminue à fur et à mesure que le volume de l'activateur augmente (ceci correspond à une augmentation du rendement en normales-paraffines récupérées dans la phase organique); jusqu'à



pourcentage massique de n-paraffines restantes dans  
le filtrat =  $f(V)$

En maintenant constant T à 60°C  
t à 30 min

(49)

atteindre un optimum puis augmente, ce qui est en accord avec les valeurs citées dans la littérature(17).

-La courbe de la figure (11) représente la variation du rendement(en pourcentage massique) en normales-paraffines restantes dans le filtrat en fonction du volume de l'activateur pour un temps de 30 mn et une température de 60 °C.

A partir des résultats obtenus dans le tableau(16), nous avons établi l'équation de la courbe donnant le rendement massique en normales-paraffines restantes dans le filtrat en fonction du volume de l'activateur (ml).

$$c=105,16-2,617V + 0,0445 V^2$$

### V-3-3. Influence de la quantité d'urée

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

Pour cela, nous avons travaillé avec les paramètres déjà optimisés, à savoir:

- temps de contact=30 mn
- température réactionnelle=60 °C
- volume du methanol=30 ml
- les volumes de benzene et de gaz-oil utilisés sont:30 et 20 ml respectivement.
- la vitesse d'agitation est de 650 trs/mn.

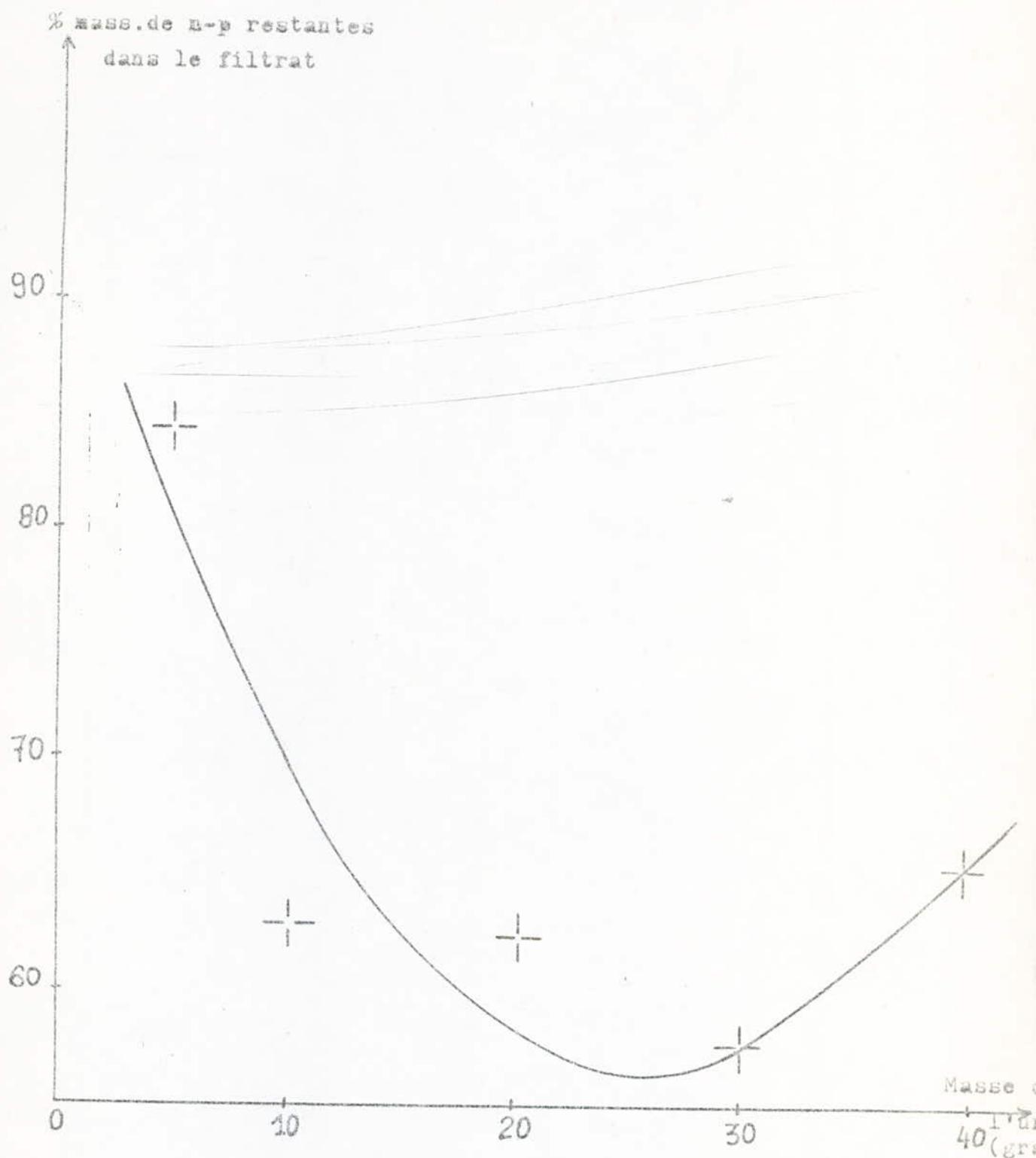
Les resultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

Masse de l'urée (grs)	5	10	20	30	40
Rendement (% mass) des n-paraffines restantes dans le filtrat	84,79	62,74	62,61	57,34	68,59

Tableau (17)

- Le graphe de la figure (12) represente la variation du rendement en pourcentage massique des normales-paraffines restantes dans le filtrat en fonction de la masse d'urée en grammes.
- D'après ces resultats, nous remarquons que le rendement maximal en n-paraffines recuperées , est obtenu pour une quantité d'urée égale à 30 grs.
- Par ailleurs, nous avons établi l'équation de la courbe donnant le pourcentage massique des n-paraffines restantes dans le filtrat en fonction de la masse d'urée en grs.

$$c = 93,724 - 2,916 M + 0,057 M^2$$



Fig(12)

pourcentage massique de n-paraffines restantes dans  
le filtrat =  $f(\text{masse de l'urée})$

En maintenant constant  $T$  à  $60^{\circ}\text{C}$   
 $t$  à 30 mn  
et 30 ml de  $\text{CH}_3\text{OH}$

Conclusion:

Cette étude à l'échelle du laboratoire, nous a permis d'optimiser certains paramètres ayant une grande influence sur l'extraction des normales-paraffines, comme le temps de contact, la température réactionnelle, le volume de l'activateur et la masse de l'urée.

Les optimums obtenus pour une charge de 20 ml de gaz-oil; 20 ml de benzene et une vitesse d'agitation de 650trs/mn sont les suivants:

$$T = 60 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t = 30 \text{ mn}$$

$$\text{Volume de CH}_3\text{OH} = 30 \text{ ml}$$

$$\text{Masse de l'urée} = 30 \text{ grs.}$$

Avec ces optimums , le rendement des normales-paraffines recuperées est de 42,66 % .

E C H E L L E

S E M I - P I L O T E

Ayant gardé la température réactionnelle et le temps de contact respectivement à 60 °C et 30 mn, on essaiera dans cette partie d'optimiser la masse de l'urée et le volume de l'activateur en les faisant varier simultanément, ce qui permet de constater d'emblée, qu'elle est la force de l'interaction entre les paramètres et donc de réduire en principe le nombre total d'expériences.

Pour cela, un modèle formel a été adopté, dit: plan factoriel  $3^k$ , avec k: le nombre de variables.

#### Mode opératoire:

Dans un réacteur d'une capacité de 5 litres, nous avons mélangés deux (2) litres de gaz-oil, 300 ml de benzène ( $C_6H_6$ ) et nous avons fait varier simultanément les quantités d'urée et de méthanol ( $CH_3OH$ ), de 300 à 500 grs et de 200 à 300 ml respectivement.

La vitesse d'agitation a été maintenue constante à 250 trs/mn.

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

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

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

Le gâteau ainsi formé est détruit avec de l'eau chauffée à 80-90 °C, ce qui permet d'obtenir deux phases:

Une phase organique supérieure et une autre constituée de la solution aqueuse d'urée.

Le filtrat est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Le schéma de l'installation est représenté sur la figure (13).

Les résultats obtenus dans cette première série d'expériences sont représentés sur la figure (14).

On remarque, que l'optimum ne se trouve pas au centre du plan choisi; Ce qui nous conduit à faire une deuxième série d'expériences, selon le même mode opératoire que le précédent, tout en faisant varier les quantités d'urée et d'activateur respectivement de 500 à 700 grs et de 250 à 350 ml.

Le volume de la charge est de 2 litres de gaz-oil et le volume du solvant est de 300ml de benzène.

La vitesse d'agitation étant maintenue constante à 250 trs/mn.

Les résultats trouvés pour cette deuxième série d'expériences sont représentés sur le plan de la figure (15).

D'après ces résultats trouvés, on remarque que la masse optimale d'urée est de 600 grammes et le volume de l'activateur est de 300 ml; Ces quantités optimales donnent un rendement de 63,33 % de normales-paraffines restantes dans le filtrat, correspondant à un rendement de 36,67 % de n-paraffines récupérées.

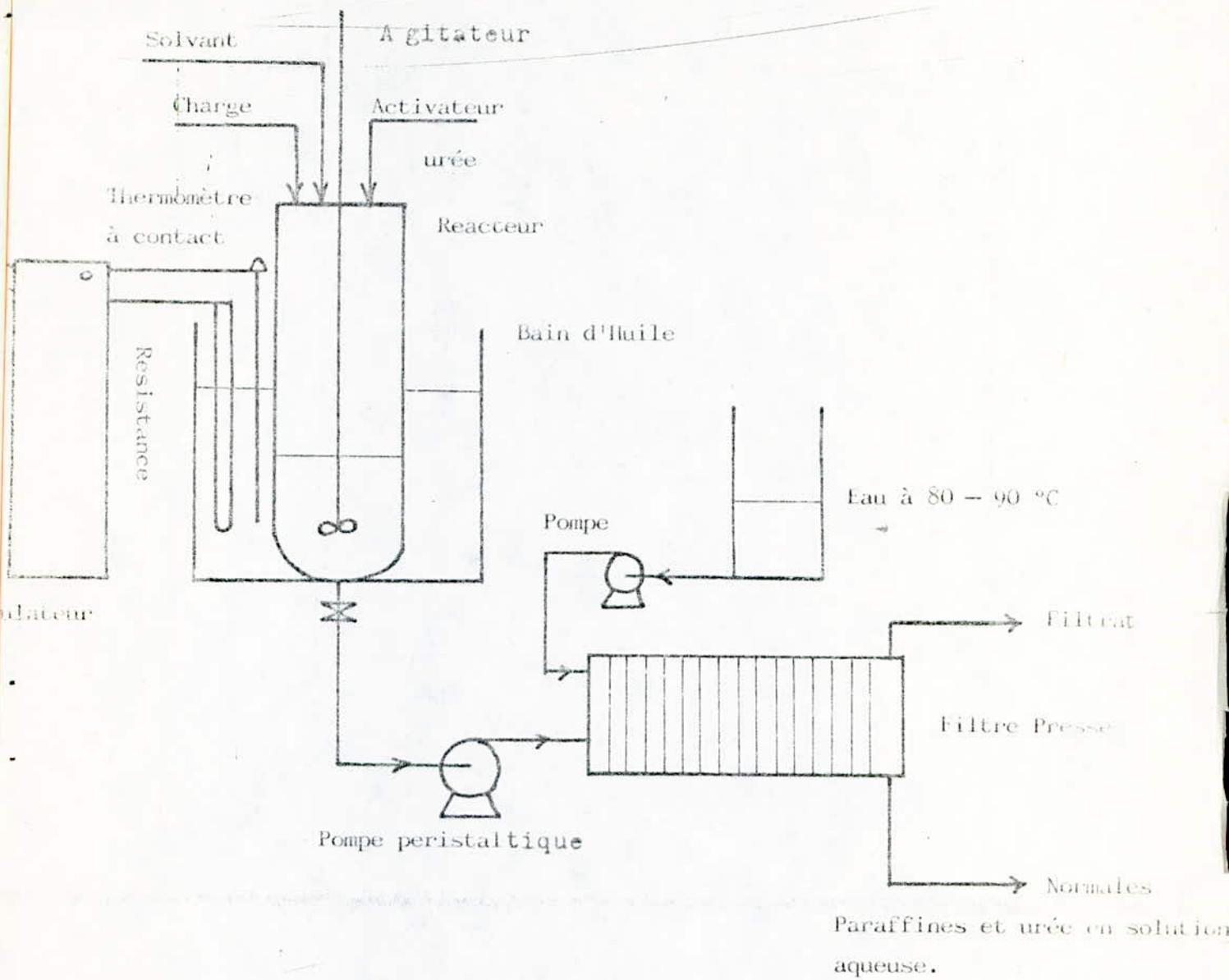


FIG (13)

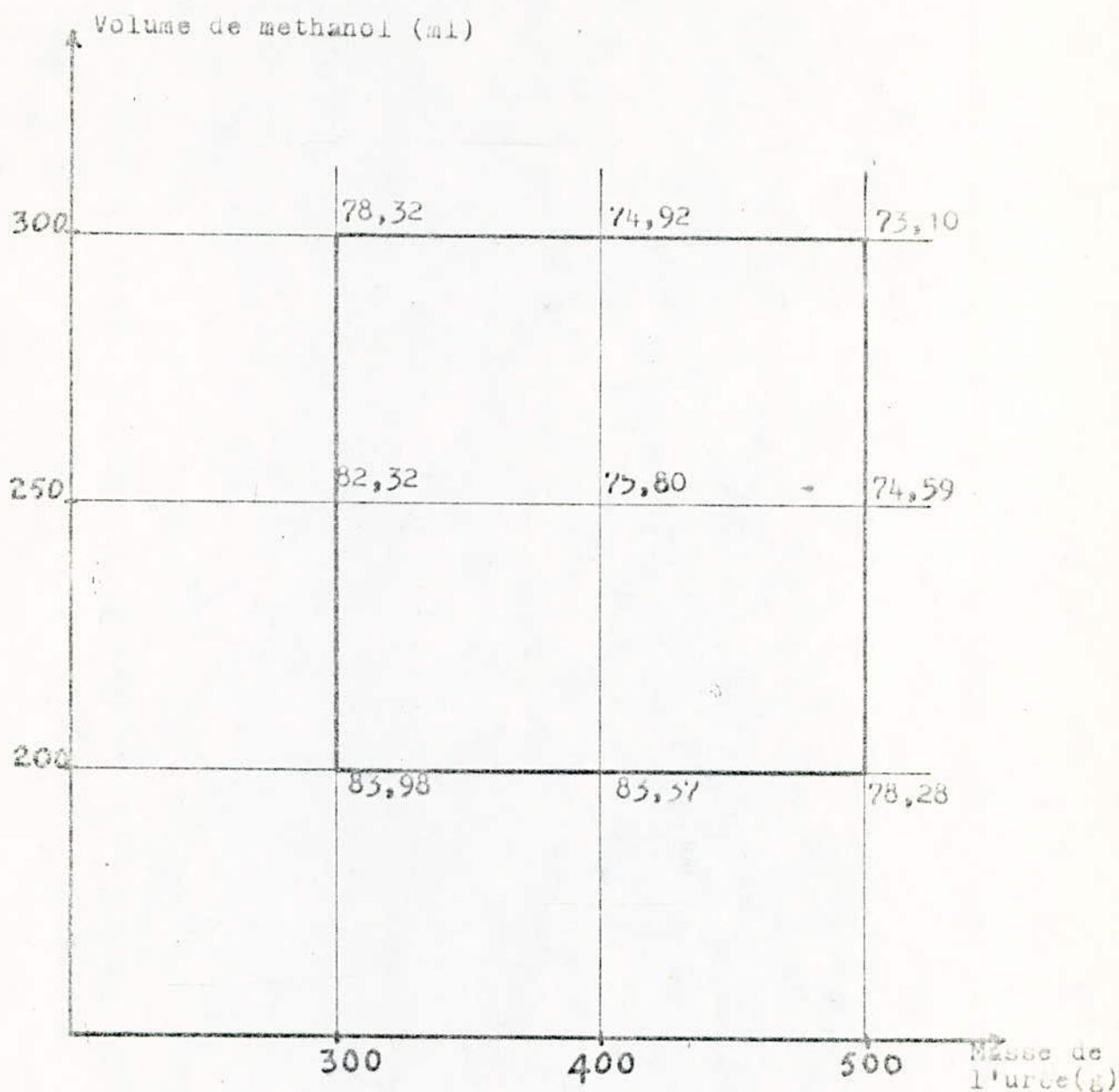


Figure (14)

Rendements des n-paraffines restants dans le filtrat en fonction du volume de methanol et de la quantité d'urée en maintenant constants T à 60°C et t à 50mn .

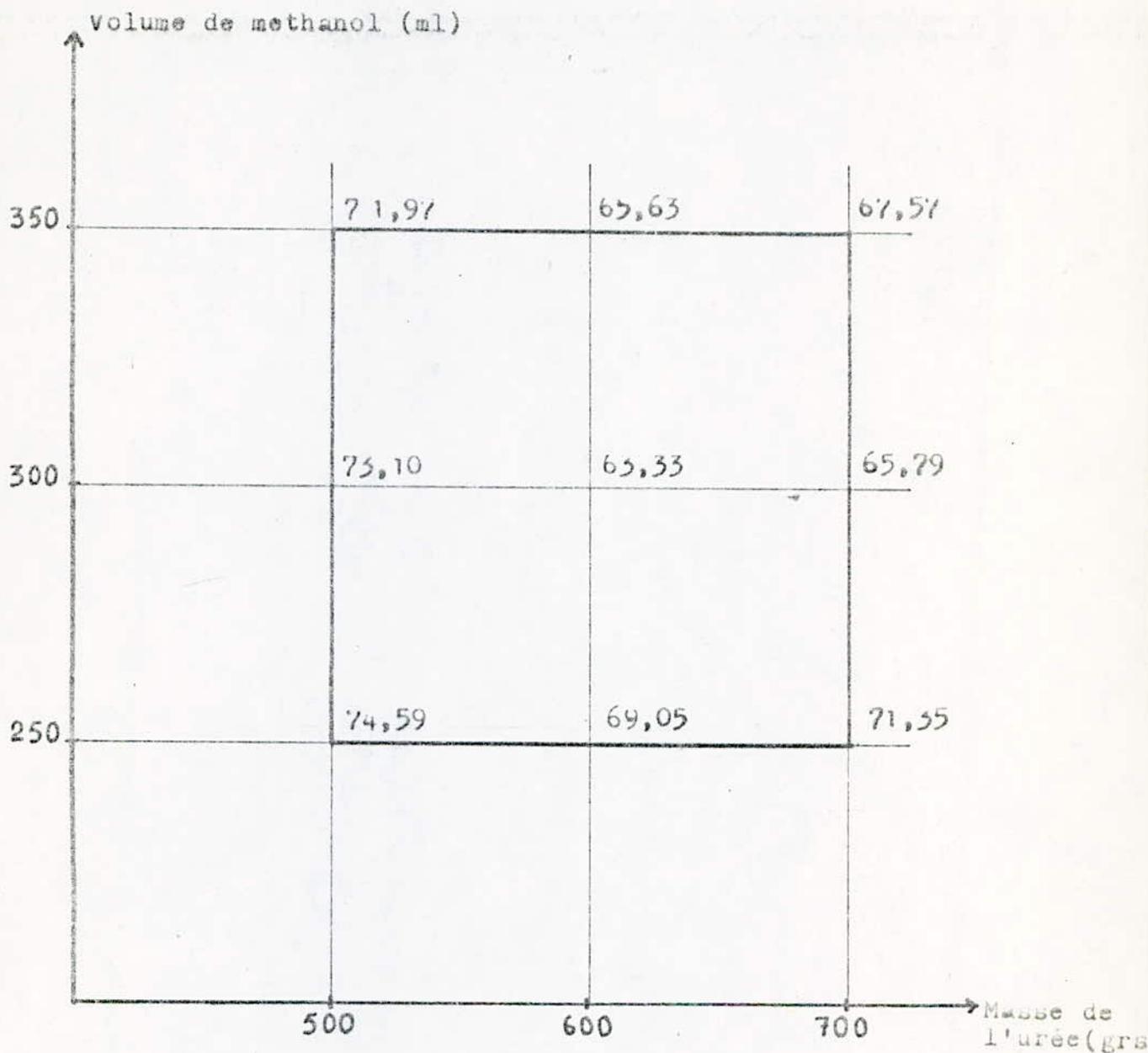
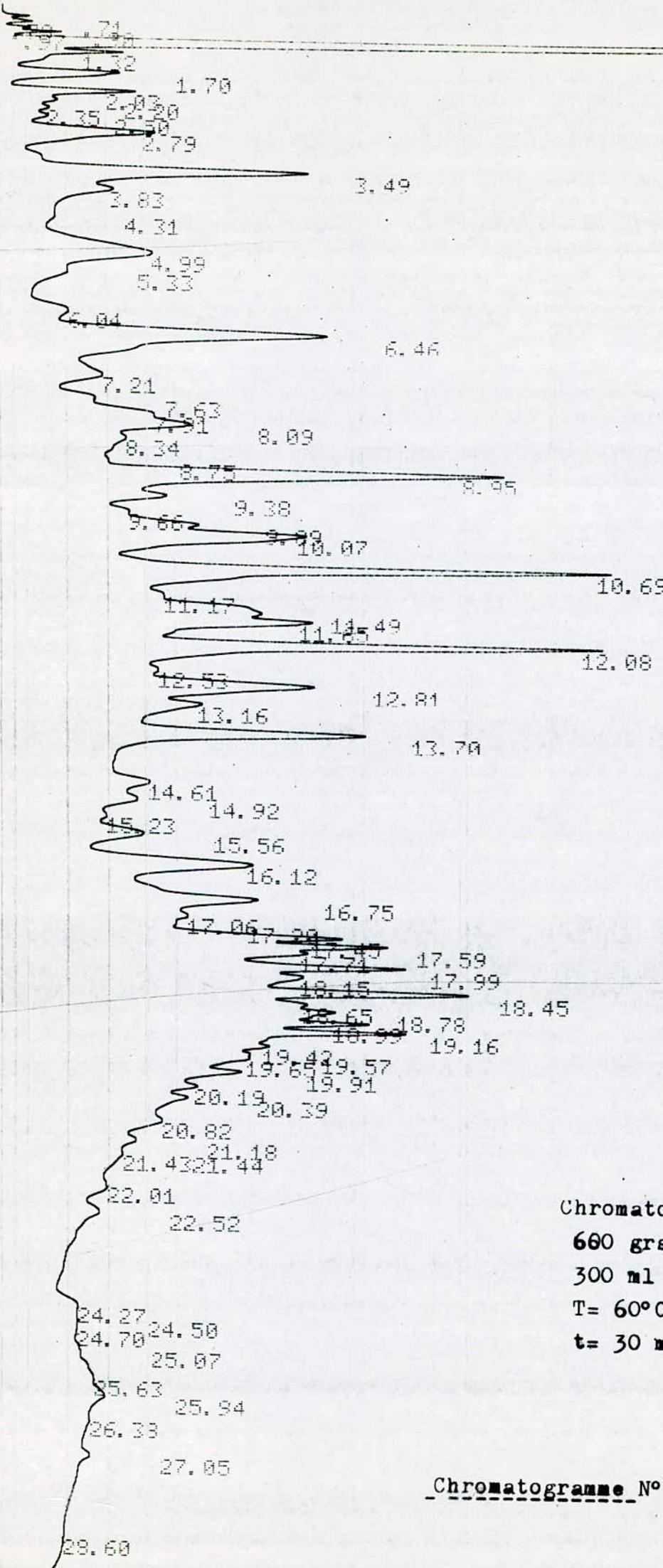


Figure (15)

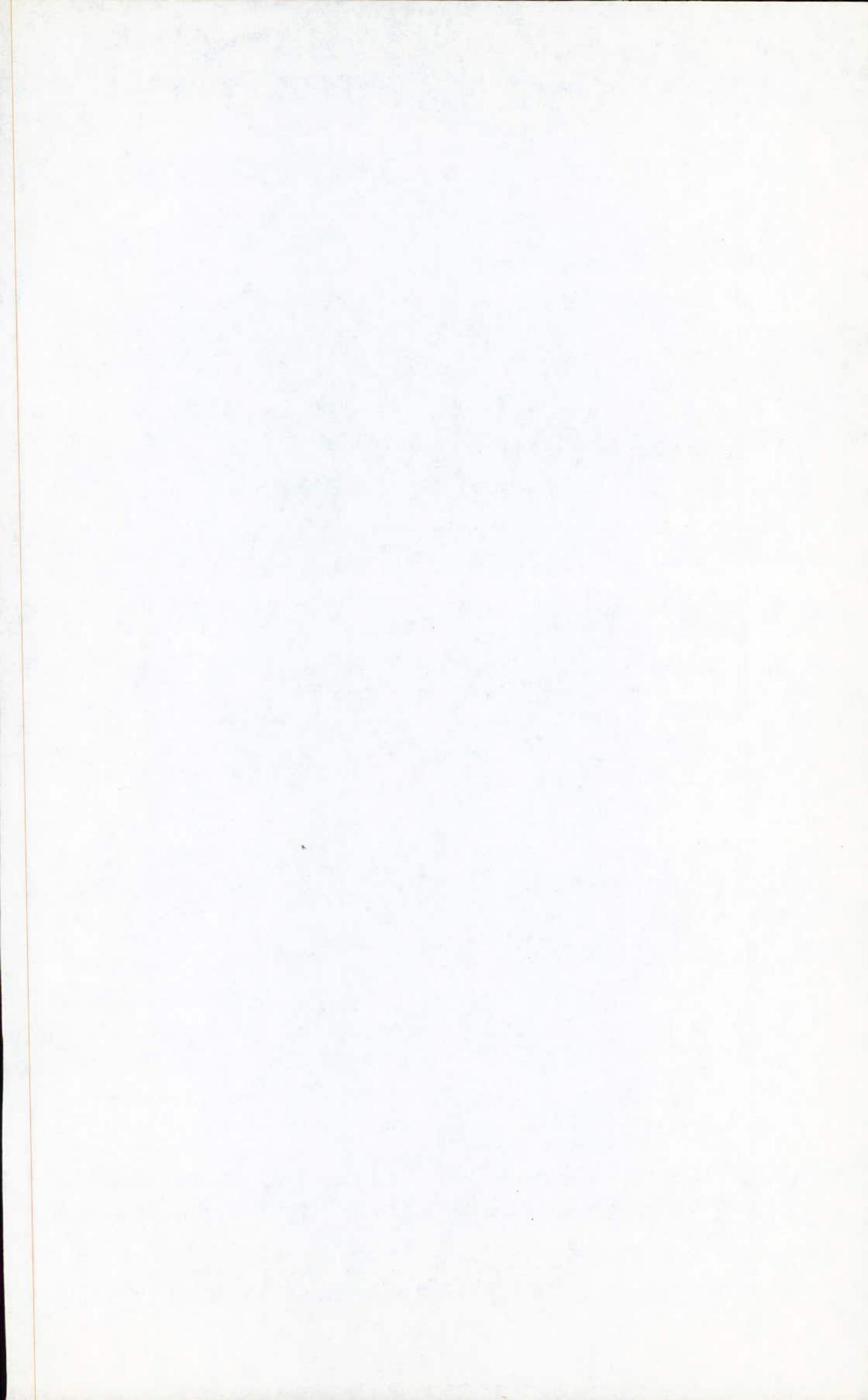
Rendements des n-paraffines restants dans le filtrat en fonction du volume de methanol et de la quantité d'urée en maintenant constants T à 60°C et t à 30 mn .



1.12

Chromatogramme du filtrat avec  
 600 grs d'urée  
 300 ml d'activateur  
 T= 60°C  
 t= 30 mn

Chromatogramme N° 3



E C H E L L E - P I L O T E

Les paramètres influants sur le rendement des normales-paraffines recuperées, ayant été optimisés à l'échelle du laboratoire et semi-pilote; le passage à l'échelle pilote se fera, par utilisation d'un facteur de similitude pour les quantités de produits utilisés.

Pour cela , nous avons fait la conception et la réalisation d'un process, permettant d'extraire les normales-paraffines à l'échelle pilote.

Le schema de principe de cette installation est donné par la figure(

Mode opératoire:

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

- 20 litres de gaz-oil (chauffé préalablement à 60 °C)
- 6 kg d'urée technique
- 3 litres de benzene (solvant)
- 3 litres d'éthanol ; l'utilisation de l'éthanol comme activateur dans cette partie est dûe à des raisons de sécurité et d'indisponibilité du méthanol.
- La température reactionnelle, est maintenue constante à 60°C, à l'aide d'un thermoplongeur relié à un régulateur.
- La vitesse d'agitation est maintenue constante à 250 trs/mn.
- Le temps de contact est de 30 mn.
- La condensation des vapeurs est assurée par un réfrigérant à serpent.
- Les toiles humides du filtre-presse sont disposées sur les plateaux , avec interposition des cadres. L'ensemble est bloqué assez fortement pour limiter les fuites.

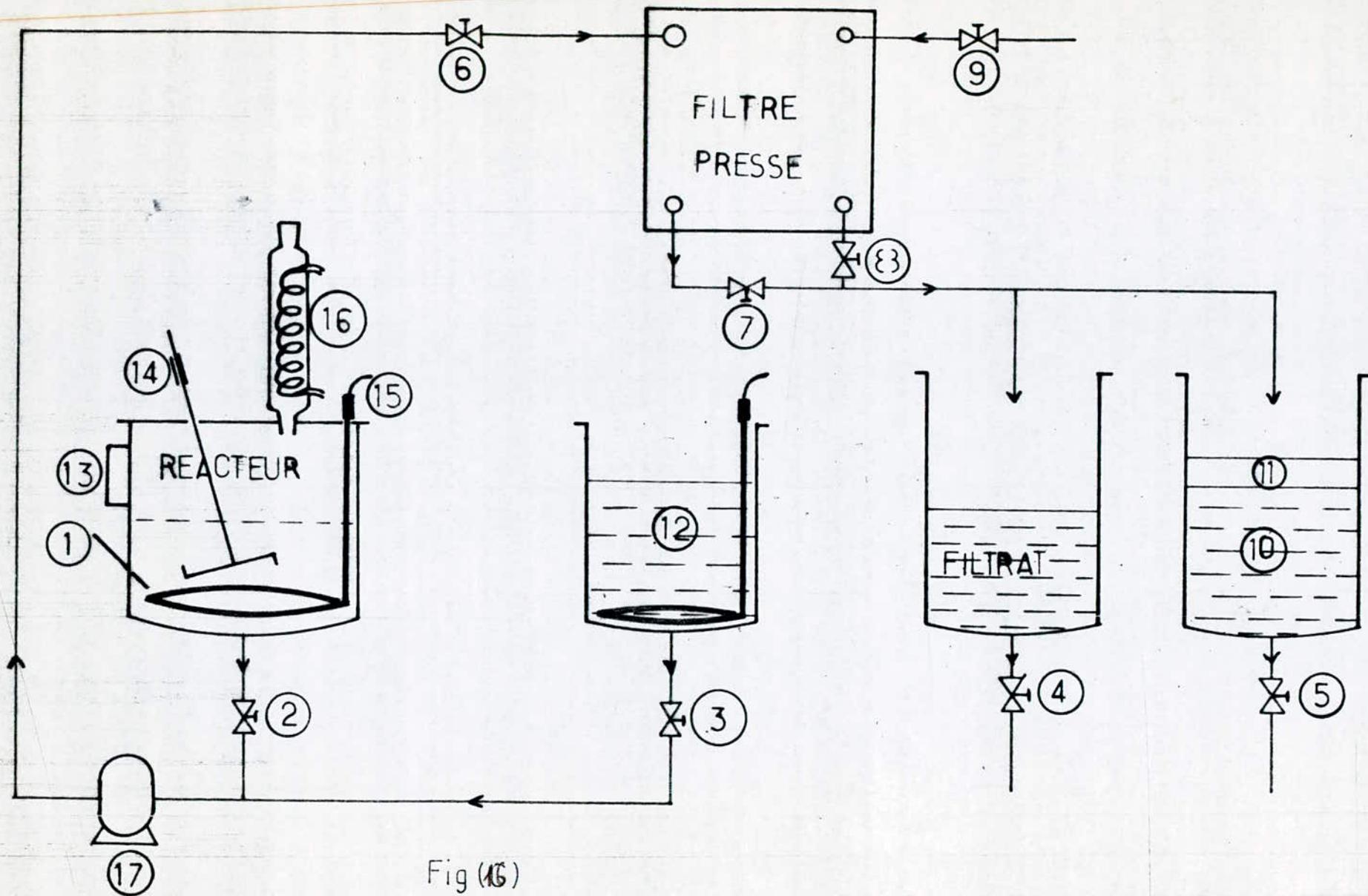


Fig (16)

Schema de l'installation pilote

NOMENCLATURE

Rep	Designation
1	thermometre à contact
2	sortie mélange réactionnel
3	sortie eau chaude 80-90°C
4	évacuation filtrat
5	évacuation solution aqueuse d'urée et phase organique
6	alimentation filtre presse
7-8	sortie filtrat
9	séchage air comprimé
10	solution aqueuse d'urée
11	phase organique
12	eau chaude à 80-90°C
13	régulateur de température
14	agitateur
15	thermoplongeur
16	réfrigérant
17	pompe filtration

Le nombre de toiles utilisées est égal à huit (le principe de fonctionnement du filtre-presse est donné en annexe).

A la fin de la réaction , nous ouvrons les vannes 2 et 6 et nous mettons le moteur de la pompe en marche.

Le mélange réactionnel entre alors dans les cadres du filtre-presse. Le filtrat est recueilli dans un bac.

A la fin de la filtration, nous séchons le gâteau en envoyant de l'air comprimé par la vanne 9.

Après séchage du gâteau (complexe urée-n.paraffines) , nous le décomplexons avec de l'eau chauffée à 80-90 °C en ouvrant la vanne 3.

Nous recueillons alors, la solution composée d'une phase paraffinique (phase supérieure) et d'une phase aqueuse d'urée (phase inférieure).

#### Première serie d'experiences

Dans cette serie d'experiences , nous avons déterminé la durée que prennent deux opérations successives de déparaffinage.

Les quantités utilisées sont celles, citées dans le mode opératoire.

Les différentes étapes de l'opération sont indiquées ci-dessous

A: chauffage du gaz-oil jusqu'à 60 °C.

B: ajout des produits.

C: temps de contact.

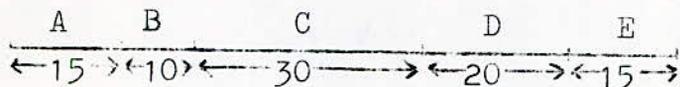
D: filtration.

E: séchage du gâteau.

F: destruction du complexe.

1<sup>ère</sup> opération:

La durée des différentes étapes de cette opération est:



La durée totale est de: 1 heure 30 minutes.

2<sup>e</sup><sup>me</sup> opération:

La durée totale est de: 1 heure 45 minutes

- Dans la première expérience, nous n'avons pas détruit le complexe, mais seulement permuté les plaques contenant le gâteau par d'autres plaques vides, en vue de la deuxième expérience. La décomplexation a été faite à la fin des deux opérations.
- La deuxième expérience a débuté, à la fin de la réaction de la première opération.
- La durée totale des deux expériences est de : 2 heures 40 minutes; donc, nous avons un gain de 45 minutes.
- Le rendement en normales-paraffines restantes dans le filtrat, pour la première et deuxième expérience est respectivement de 86,08 % et 85,44 %.

2<sup>ème</sup> serie d'expériences

Dans cette serie, nous avons essayé d'extraire le maximum de normales-paraffines en faisant subir à la même charge de gaz-oil, trois deparaffinages.

Le mode opératoire est le même que le précédent.

Après chaque déparaffinage, nous ajoutons une certaine quantité d'urée.

a/ 1<sup>er</sup> deparaffinage:

Dans ce premier déparaffinage, le rendement en normales-paraffines restantes dans le filtrat est de 88,5%.

Le volume du filtrat obtenu est de : 21 litres.

La durée totale de l'opération est de: 1 heure 40 minutes.

L'analyse du filtrat par chromatographie en phase gazeuse montre que l'activateur s'est complètement évaporé, ainsi qu'une partie du solvant.

b/ 2<sup>ème</sup> déparaffinage:

Au filtrat obtenu dans le premier déparaffinage, nous avons ajouté 5kg d'urée.

-A la fin de l'expérience, nous avons obtenu un rendement en normales-paraffines restantes dans le filtrat égal à 78,88% (rendement calculé par rapport à la charge initiale gaz-oil)

-Le volume du filtrat récupéré est de 18 litres.

-La durée totale de l'expérience est de: 1 heure 25 minutes.

c/ 3<sup>eme</sup> déparaffinage:

Au filtrat obtenu dans le deuxième déparaffinage, nous avons ajouté 4 kg d'urée.

- A la fin de l'expérience, le rendement en normales-paraffines restantes est de 78,80% .
- Le volume du filtrat récupéré à la fin de ce troisième déparaffinage est de: 17 litres.
- La durée totale de l'expérience est de: 1 heure 17 minutes.

Commentaires:

- La différence entre les volumes des charges utilisées dans les trois déparaffinages est due, à l'évaporation de l'activateur et du solvant, ainsi qu'aux pertes existantes dans le filtre-presse.
- D'après les résultats obtenus, nous remarquons qu'il n'y a pas eu de déparaffinage dans la troisième expérience, ce qui nous permet de conclure que ce gaz-oil peut subir dans ces conditions uniquement deux déparaffinages.

3<sup>eme</sup> serie d'expériences

Afin d'extraire le maximum de normales-paraffines, nous avons fait la même série d'expériences que précédemment en faisant subir au gaz-oil deux déparaffinages, mais en tenant compte des pertes de l'activateur et du solvant.

Pour cela, nous avons utilisé 5 litres d'ethanol au lieu de 3 litres et après chaque déparaffinage, nous complétons le manque d'activateur et de solvant par ajout de ces produits.

a/ 1<sup>er</sup> déparaffinage:

Les quantités utilisées sont les suivantes:

-20 litres de gaz-oil.

-3 litres de benzene.

45 litres d'ethanol.

-6 kg d'urée technique.

-Le rendement en normales-paraffines restantes dans le filtrat, à la fin de l'opération est de 72,62% .

-Le volume du filtrat recuperé est de 20,5 litres.

-Le volume de la phase organique obtenue est de 3,6 litres.

-Le pourcentage massique des normales-paraffines dans la phase organique est de 74,11% .

-Les paraffines obtenues dans la phase organique recueillie vont du n-c<sub>10</sub> au n-c<sub>27</sub> .

-Propriétés physiques des n-paraffines obtenues

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

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

$$P.A = 79 \text{ } ^\circ\text{C}$$

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

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

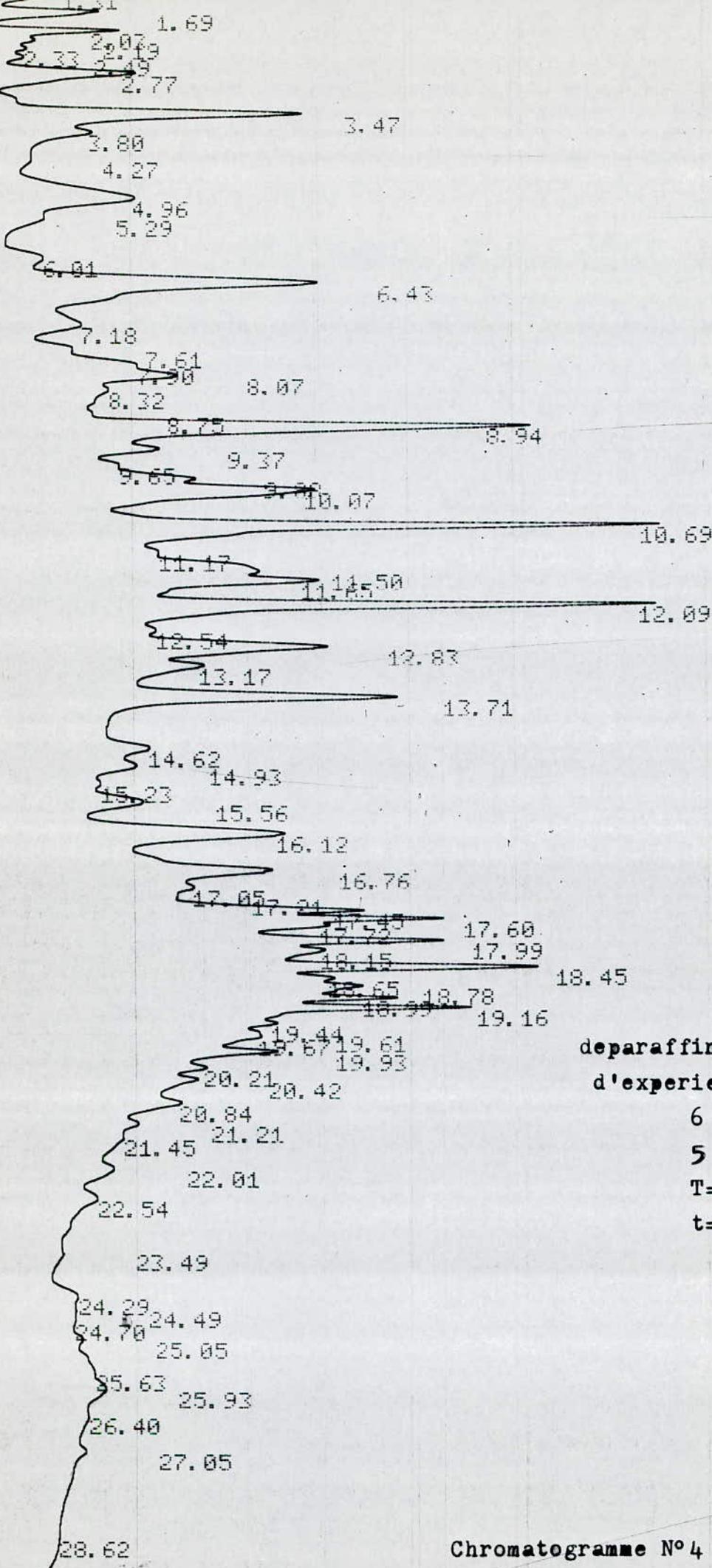
$$\text{Point final} = 352 \text{ } ^\circ\text{C}$$

La méthode empirique n.d.PA , nous a permis d'évaluer la composition centesimale de cette coupe paraffinique obtenue

$$\% C_A = 10,60$$

$$\% C_N = 20,24$$

$$\% C_P = 69,16$$



Filtrat du 1<sup>er</sup>  
deparaffinage de la 2<sup>me</sup> serie  
d'experiences avec:  
6 kg d'urée  
5 litres d'éthanol  
T= 60°C  
t= 30 mn

Chromatogramme N° 4

0.29		
1.31	1.41	1.11
1.69		
2.18	2.81	
2.47	2.33	
	2.76	
	3.46	
	3.79	
4.27		
	4.95	
5.29		
	5.99	
	6.41	
	7.18	
7.62		
	8.89	
8.34	8.56	
		8.95
9.66	9.38	
	9.59	
	10.07	
		10.69
11.17		
	11.64	11.51
		12.88
12.57		
	12.81	
	13.15	
		13.70
14.60		
	14.92	
15.20		
	15.52	
		16.08
	16.74	
17.06	17.19	
	17.41	
		17.59
	17.97	
	18.42	
	18.63	18.46
	18.97	
	19.42	19.15
	19.50	
		19.92
20.41	20.20	
		20.83
21.20		
	21.45	
		21.99
	22.51	
22.77		
		23.51
24.26	24.48	
24.67		
		25.02
25.65		
	26.07	
26.40		
	26.65	
	27.18	
	27.58	
27.92		

Phase organique recueillie  
lors du 1<sup>er</sup> deparaffinage de la  
2<sup>eme</sup> serie d'experiences.

Chr. N°5

-On remarque que le rendement en normales-paraffines a augmenté, cela est dû à l'augmentation du volume de l'activateur.

-L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que toute la quantité de l'activateur s'est évaporée, ainsi qu'une partie du solvant (voir la figure du chromatogramme N° )

b/ 2<sup>ème</sup> déparaffinage

Au filtrat obtenu au premier déparaffinage, nous avons ajouté:

-5 kg d'urée

-5 litres d'ethanol

-1,5 litres de benzene

-Le rendement en normales-paraffines restantes dans le filtrat est de 72,04% (calculé par rapport au gaz-oil initial)

-Le volume de la phase organique recuperée est de 300 ml.

-Le volume du filtrat recueilli est egal à 17,5 litres.

-On remarque que ce deuxième déparaffinage a donné un faible rendement par rapport au premier, puisqu'il y a eu une grande quantité de n-paraffines extraites dans le premier déparaffinage.

-La phase organique recueillie ne comporte pas une quantité importante de n-paraffines; elle est constituée en grande partie de gaz-oil déparaffiné.

-Ce deuxième déparaffinage a favorisé l'extraction des normales-paraffines à chaine longue.

(71)

-Propriétés physiques du filtrat après le deuxième deparaffinage

$$d_{20}^4 = 0,839$$

$$n_{20}^D = 1,4683$$

$$P.A = 64 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Température de congélation} = -38 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Point initial} = 132 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Point final} = 336 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Tentative de séparation des normales-paraffines

Nous avons tenté dans cette partie de séparer les normales-paraffines en plusieurs fractions à partir de la phase organique recueillie, à l'aide de la distillation fractionnée (T.B.P).

Pour cela, nous avons pris 200 ml de la phase organique et nous lui avons fait subir une distillation.

Nous avons alors obtenu 13 fractions dont les trois dernières sont solides à température ambiante.

Les propriétés physiques des fractions obtenues sont données dans le tableau (18)

Par ailleurs, les normales-paraffines non identifiées à l'aide des étalons de référence ont été déterminées comme suit:

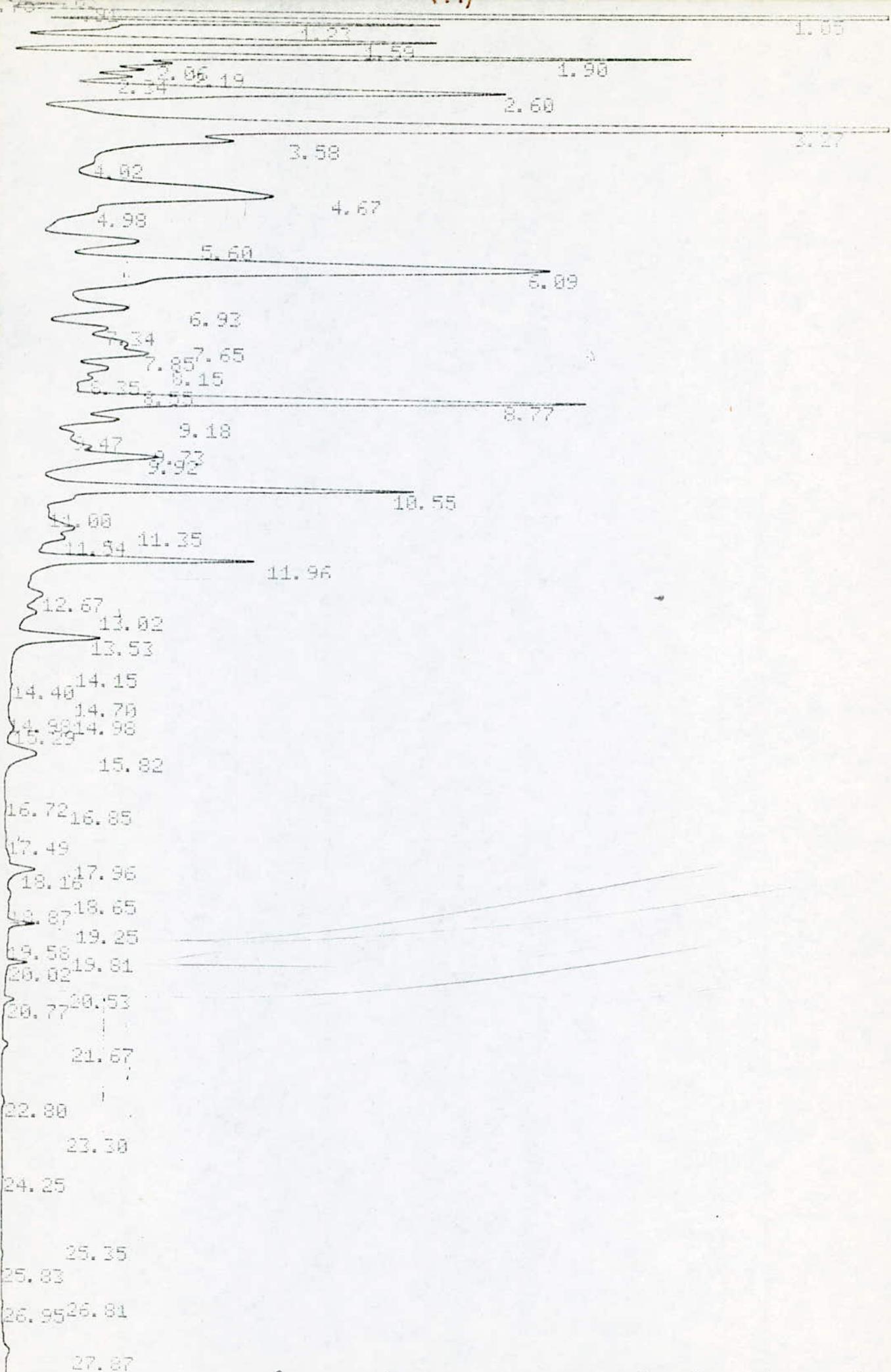
A l'aide du chromatogramme N° (6) obtenu en programmation linéaire de température de 80 à 290 °C/mn, nous avons remarqué la présence de pics dans le chromatogramme à distance et temps de rétention bien équidistants l'un de l'autre, ce qui nous a conduit à reconnaître ces n-paraffines par leurs temps de rétention réduit, en faisant l'hypothèse de prendre comme temps de rétention de gaz vecteur celui de la normale paraffine n-décane (n-c<sub>10</sub>)

Cette identification a été possible en traçant  $\frac{(t_r - t_g)}{t_g}$  en fonction du nombre d'atome de carbone

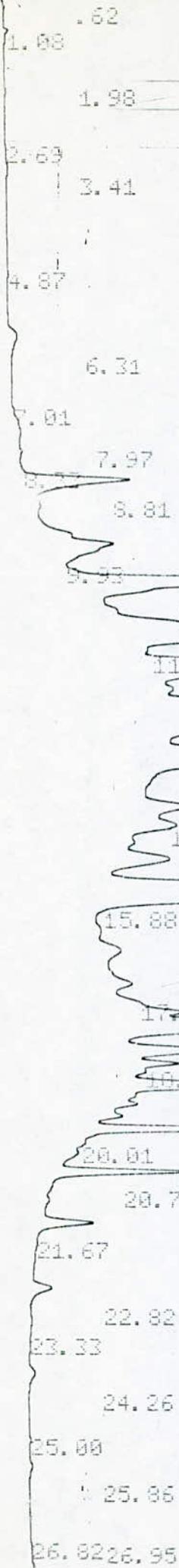
Voir le tableau (19) et la figure (17) .

N° de la fraction	domaine de température (°C)	$d_{20}^4$	$n_D^{20}$	$\gamma$ (dyne/cm)	% massique																		
					$C_{10}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$	$C_{15}$	$C_{16}$	$C_{17}$	$C_{18}$	$C_{19}$	$C_{20}$	$C_{21}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{24}$	$C_{25}$	$C_{26}$	$C_{27}$	total
1	< 200	0,7949	1,4430	—	14,35	10,04	9,86	5,66	3,40	1,72	—	0,39	0,31	0,23	0,16	0,06	0,04	—	0,02	0,01	—	—	46,25
2	200-220	0,7953	1,4419	29,6 à 11°C	12,48	14,84	9,94	9,536	7,95	3,28	1,641	0,24	0,32	0,14	0,06	0,02	0,01	—	—	—	0,07	—	60,53
3	220-230	0,7961	1,4455	29,3 à 11°C	11,67	12,58	12,68	15,43	9,98	7,63	6,25	1,49	0,49	0,15	0,04	0,03	0,01	—	0,03	—	0,08	—	71,54
4	230-240	0,8055	1,4490	30,7 à 11°C	0,78	6,44	14,24	31,88	9,39	4,93	2,40	0,44	0,38	0,63	0,01	—	—	—	—	—	0,06	—	71,58
5	240-250	0,8180	1,4529	30,1 à 11°C	0,12	1,05	8,51	15,70	18,16	12,91	4,93	2,18	0,94	0,46	0,11	0,04	—	—	—	—	—	—	65,11
6	250-290	0,8271	1,4577	31,5 à 11°C	0,03	0,18	1,48	6,87	12,98	16,01	12,11	3,96	8,89	7,94	5,47	2,75	0,98	0,34	0,15	0,08	—	—	80,52
7	290-300	0,8323	1,4601	31,7 à 11°C	—	0,03	0,37	2,59	7,68	14,62	12,85	13,78	10,75	7,29	4,44	2,69	1,84	0,46	0,19	0,09	0,19	0,12	79,98
8	300-310	0,8403	1,4613	32,5 à 11°C	—	0,01	0,07	0,99	4,97	9,28	12,39	14,73	9,33	9,45	5,93	3,75	1,49	0,76	0,27	0,08	0,1	—	73,6
9	310-320	0,8421	1,4621	32,6 à 11°C	—	0,07	0,13	0,48	2,05	6,97	12,4	14,81	13,61	9,06	5,77	3,74	3,01	1,12	0,68	0,22	0,31	0,06	74,49
10	320-330	0,8549	1,4648	32,7 à 25°C	—	—	0,01	0,23	1,91	6,06	9,45	13,9	13,66	12,89	8,97	4,84	2,73	0,99	0,33	—	0,65	0,49	77,11
11	330-360	0,8880	—	29,7 à 39°C	0,018	0,026	0,034	0,12	0,081	0,214	0,879	2,911	6,637	10,16	14,50	14,79	9,46	4,52	2,77	0,72	0,382	0,02	68,24
12	360-366	0,921	—	—	0,06	0,09	0,07	0,05	0,17	0,32	0,43	0,89	1,38	1,98	3,87	12,31	18,74	15,12	9,03	3,94	2,48	2,07	73,00
13	> 366	0,937	—	24,7 à 80°C	—	—	—	0,01	0,05	0,07	0,14	0,13	0,07	0,34	0,10	1,12	6,71	12,69	15,60	13,39	9,63	9,64	69,65
FRACTION MERE	—	0,8320	1,4635	—	1,87	3,31	4,24	6,75	6,70	5,15	5,10	8,05	5,68	6,97	4,14	3,36	2,99	1,58	1,50	1,84	1,69	3,91	74,13

Tableau (18) : propriétés physiques et pourcentages des n-paraffines dans les différentes fractions obtenues

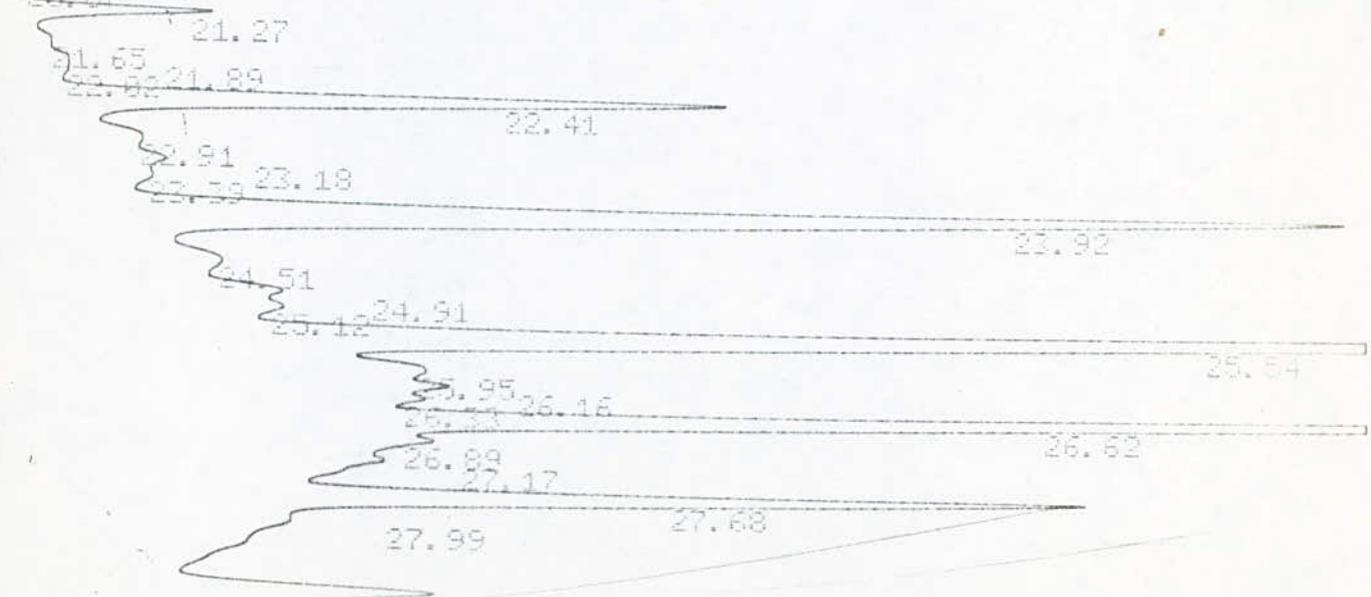


Chromatogramme de la fraction N° 1

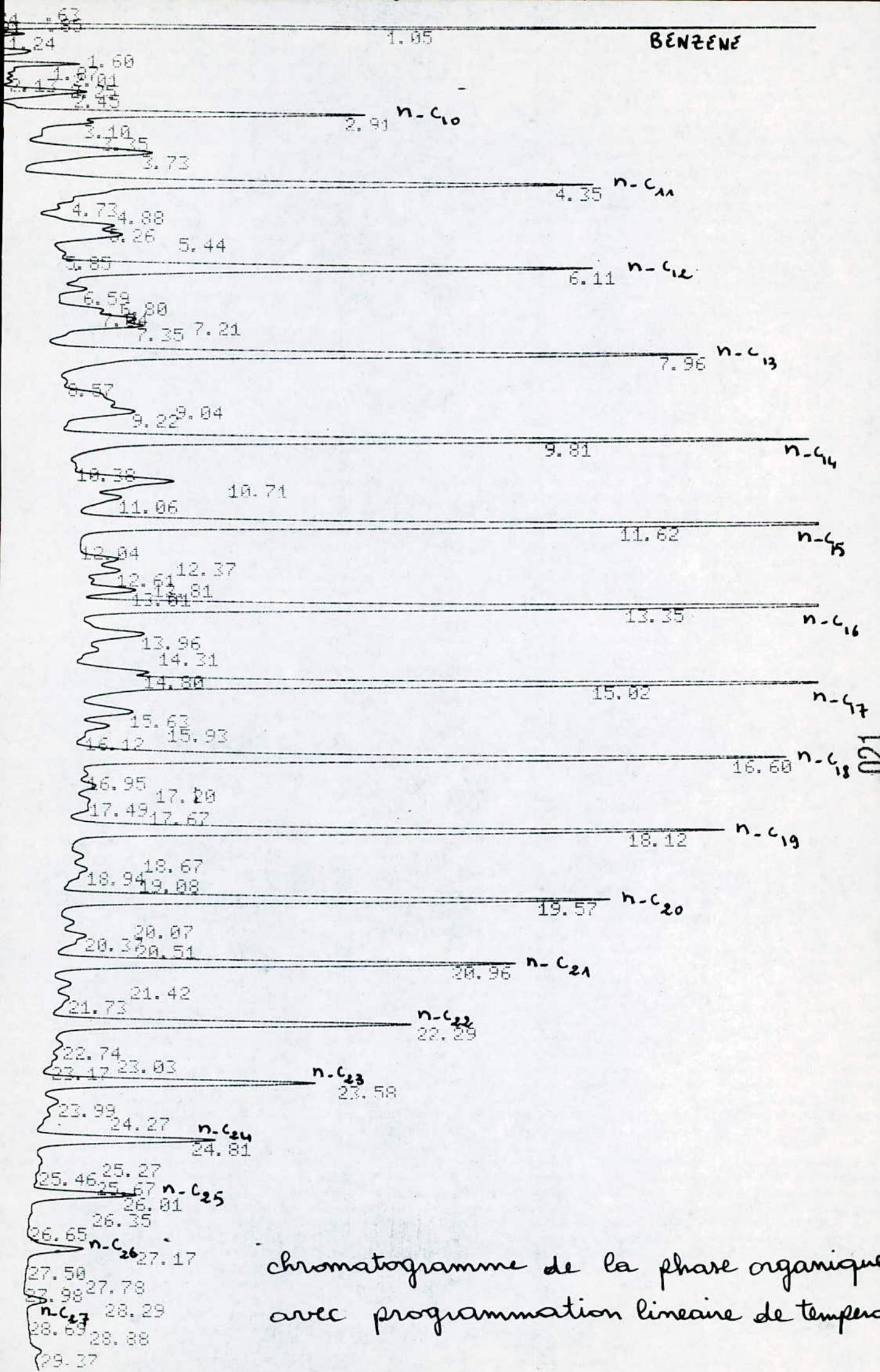


Chromatogramme de la fraction N°6

1.28  
 1.69  
 2.50  
 2.96  
 3.72  
 4.69  
 5.52  
 6.32  
 6.80  
 6.49  
 7.65  
 8.56  
 8.75  
 9.64  
 10.37  
 10.28  
 10.74  
 11.09  
 11.63  
 11.41  
 12.32  
 12.08  
 12.71  
 13.18  
 14.00  
 14.41  
 14.83  
 15.39  
 16.47  
 17.05  
 17.79  
 17.59  
 18.51  
 18.32  
 18.48  
 18.88  
 19.48  
 19.34  
 19.65  
 20.05  
 20.23  
 20.87  
 20.67



chromatogramme de la fraction N°13



chromatogramme de la phase organique  
avec programmation lineaire de temps

nombre d'atomes de carbone	temps de retention (min)	$\frac{t_r - t_g}{t_g}$	% massique
10	2,91	0	1,663
11	4,35	0,49	3,652
12	6,11	1,10	3,966
13	7,96	1,73	7,312
14	9,81	2,37	8,053
15	11,62	2,99	9,563
16	13,35	3,59	9,222
17	15,02	4,16	7,273
18	16,60	4,70	5,816
19	18,12	5,23	4,530
20	19,57	5,73	3,541
21	20,96	6,20	2,949
22	22,29	6,66	2,422
23	23,58	7,10	1,735
24	24,81	7,52	1,168
25	26,01	7,94	0,684
26	27,17	8,34	0,430
27	28,29	8,72	0,116

Tableau (19)

resultats obtenus à partir de l'analyse  
par chromatographie en phase gazeuse

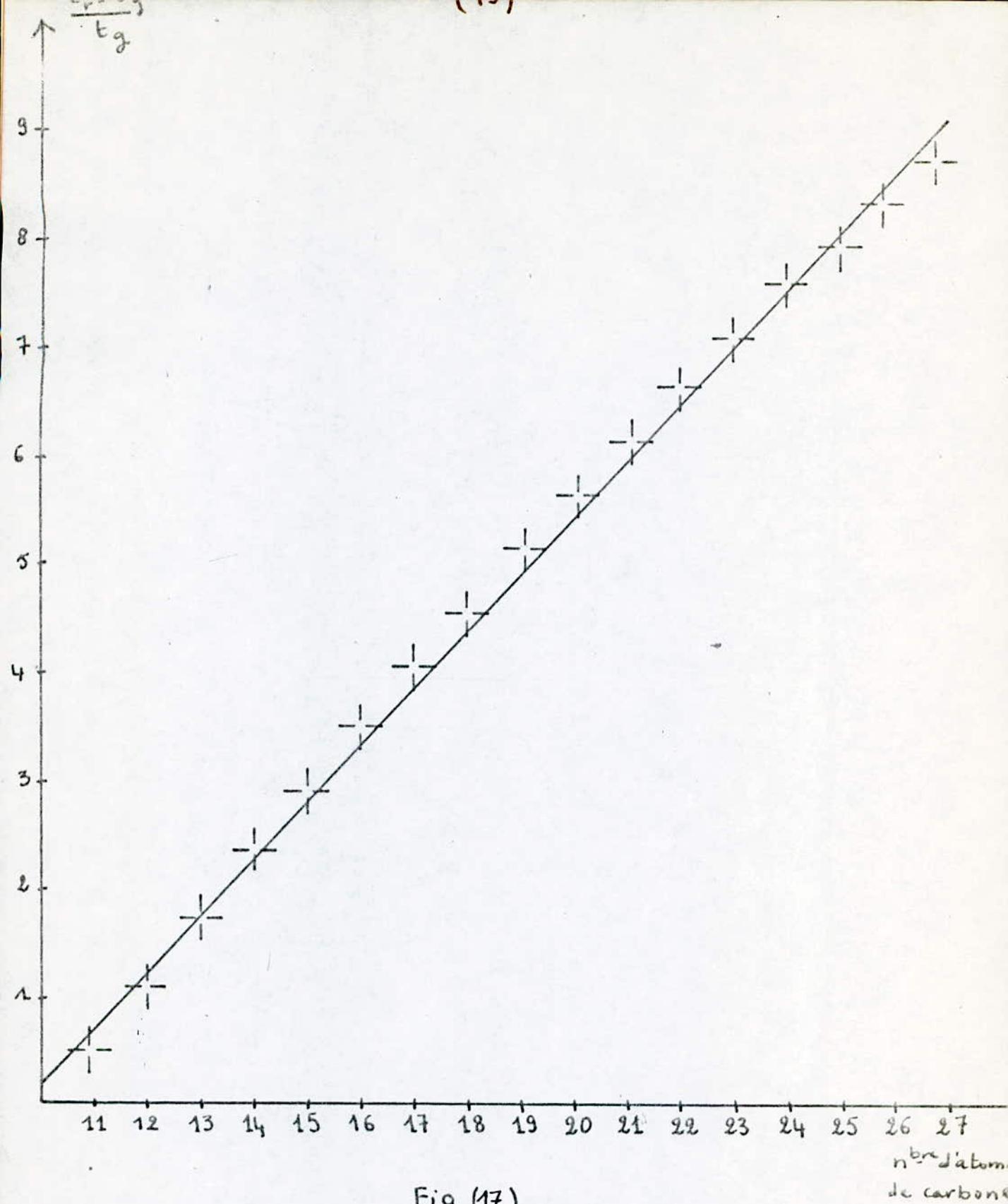


Fig (17)

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

avec  $t_g = t_r$  du  $n-C_{10}$

CONCLUSION

GENERALE

Lors de cette étude, nous avons pu déterminer les paramètres pouvant influencer sur le rendement en normales-paraffines récupérées à partir d'un gaz-oil.

Les paramètres optimisés ont été: la température du milieu, le temps de contact, la masse de l'urée et le volume de l'activateur.

Avec ces paramètres optimisés, le rendement obtenu en normales paraffines à l'échelle du laboratoire était de: 42,66%.

Ayant gardé la température et le temps de contact constants, nous sommes passés à l'utilisation de quantités plus importantes, à l'échelle semi-pilote; nous avons optimisés dans cette partie la masse de l'urée et le volume de l'activateur; les optimums trouvés pour une charge de 2 litres de gaz-oil, 300ml de benzène et une vitesse d'agitation de: 250 trs/mn sont: 600 grs d'urée et 300 ml d'activateur; le rendement obtenu en normales-paraffines récupérées était de: 36,67% .

La transition à l'échelle pilote, a été faite par simple utilisation des facteurs de similitude. Dans cette partie, nous avons conçu et réalisé une installation permettant d'extraire les normales-paraffines en grande quantités.

Ainsi lors d'une série de deux déparaffinages sur la même charge de gaz-oil de 20 litres, nous avons pu obtenir dans le premier déparaffinage une phase organique de 3,6 litres, contenant 74,11% (en masse) de normales-paraffines allant du n-C<sub>10</sub> au n-C<sub>27</sub>, alors que dans le deuxième déparaffinage le rendement était négligeable, ce qui nous a permis de conclure, qu'un deuxième déparaffinage n'était pas nécessaire dans ces conditions.

A partir d'une quantité de 200 ml de la phase organique obtenue, nous avons essayé de faire une séparation des normales-paraffines, en utilisant la distillation fractionnée pour pouvoir identifier le nombre, la nature et la quantité des normales-paraffines présentes.

Les améliorations qui pourraient être apportées à l'installation de l'échelle pilote, consistent en:

- la modification du système de réfrigération, afin de minimiser les pertes de vapeurs.
- l'utilisation d'un système de régénération de l'urée.
- l'augmentation du temps de séchage du gâteau, pour augmenter le degré de pureté des normales-paraffines.

Et afin de concrétiser le but de ce travail, il faut faire une séparation des normales-paraffines, soit par cristallisation ou distillation, en constituants individuels pour pouvoir les utiliser dans les divers domaines de l'industrie, notamment la fabrication de détergents biodégradables.

A N N E X E  
5

## GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

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

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

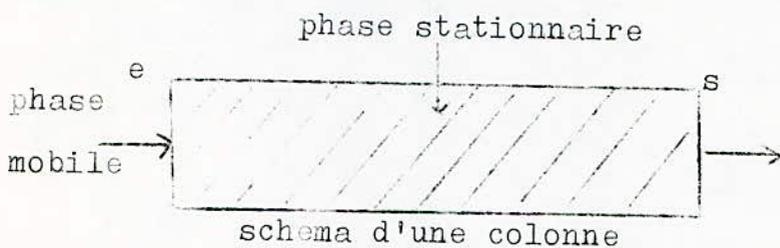
Dans le cas où la phase stationnaire est solide le phénomène responsable de la séparation est l'adsorption, dans le cas où elle est liquide, c'est le coefficient de partage.

On appelle coefficient de partage K le rapport:

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

### 1-Principe de la chromatographie en phase gazeuse

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



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

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

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

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

## 2-Appareillage

Quelque soit le type d'appareil, il se présente toujours selon le même schéma de principe, fig A

Il se compose de:

- un dispositif d'injection qui a pour rôle de vaporiser l'échantillon introduit à l'aide d'une micro-seringue.
- une colonne placée dans un four thermostaté. La colonne peut être en métal (acier inoxydable) ou en verre.
- un détecteur indiquant la présence et mesure la quantité des constituants sortant de la colonne.
- un dispositif de régulation
- un débitmètre pour mesurer le débit du gaz vecteur
- une bouteille de gaz sous pression

## 3-Chromatogrammes

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

- la température de colonne
- la pression
- le débit du gaz vecteur
- la phase stationnaire
- les dimensions de la colonne

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

$$V_r = t_r \cdot D$$

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

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

L'identification de certains corps qu'on soupçonne présents dans une coupe est relativement simple quand on dispose d'échantillons purs. Il suffit pour cela de comparer les temps de rétention dans les mêmes conditions de travail.

FIG (1)

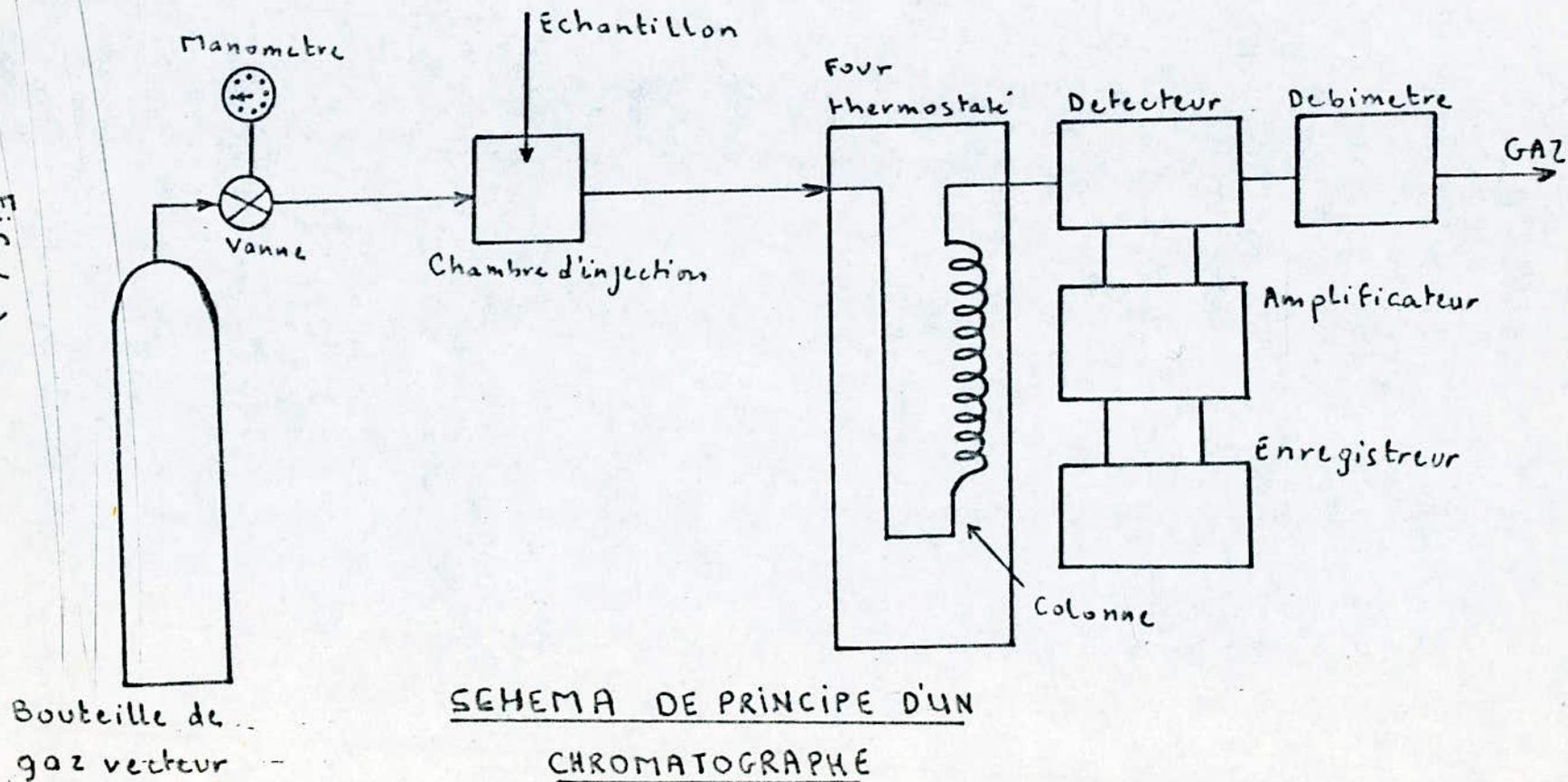


FIG (A)

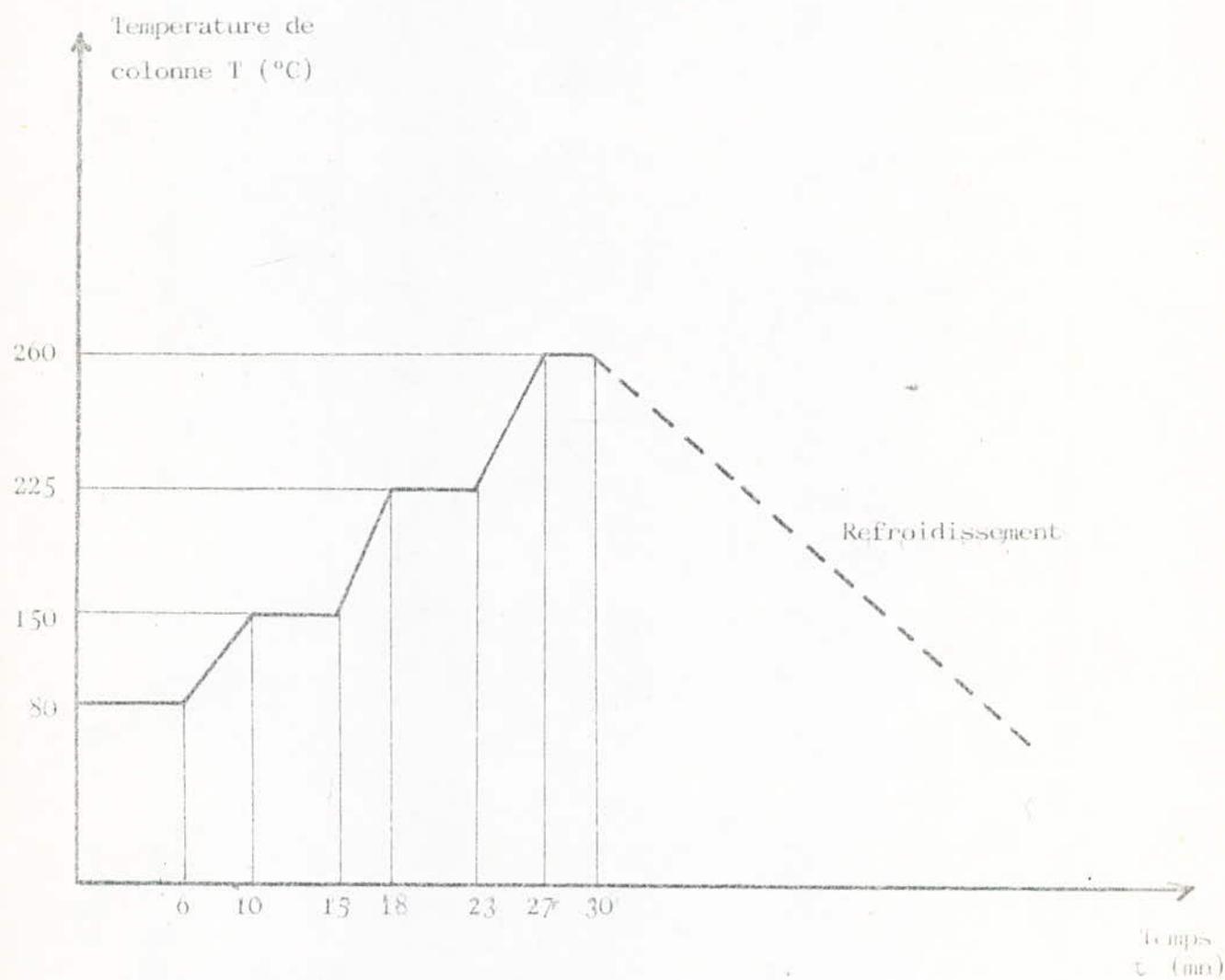
Pour les mélanges complexes, telle qu'une fraction pétrolière le problème est plus difficile. L'une des méthodes les plus utilisées est la méthode des indices de KOVATS, cette méthode est basée sur la propriété suivante:

le logarithme decimal du temps de retention des n-paraffines est une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbonnes.

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

Cet indice nous permet de connaître la temperature d'ebullition dite de KOVATS à partir de la courbe  $n = f(T_{eb})$ ; des normales-paraffines pris comme reference et ainsi en se referant à des tables; nous pourrons determiner l'hydrocarbure recherché.

Par ailleurs, le programme de température avec lequel nous avons travaillé est donné par la figure B.



Fig(8)

Programmation de Temperature du Chromatographe  
 en phase Gazeuse P Y E UNICAM serie 304

# L E F I L T R E - P R E S S E

## 1-Principe du filtre-presse

Le filtre-presse est un appareil conçu, pour présenter le maximum de surface filtrante, dans le minimum de volume d'encombrement.

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

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

La suspension est distribuée simultanément dans les chambres dont les parois, sont constituées par ces éléments filtrants.

Les chambres servent également pour l'accumulation des sédiments, c'est à dire, des solides à retenir.

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

La profondeur des chambres varie suivant la nature et la proportion des sédiments.

Les filtres-presses les plus fréquemment employés, sont les filtre-presses à plateaux et cadres. Pour ce type, chacune des membrane filtrante est placée entre un élément portant le nom de plateau et un autre appelé cadre.

## 2-Mode opératoire:

On place à cheval sur les plateaux, des toiles doubles qui comportent des trous aux endroits des canaux d'alimentation, de lavage et d'évacuation.

Pour assurer le serrage de l'ensemble des intercalaires et du plateau mobile, on utilise une tige déplaçable suivant son axe.

La force de serrage ne doit pas dépasser 15 tonnes.

Le filtre-presse est alimenté en préfilt(suspension) à partir d'un bac, muni d'un agitateur, par l'intermédiaire d'une pompe centrifuge.

Le préfilt est distribué dans le cadre par une canalisation placée à la partie supérieure gauche des cadres et plateaux. Le filtrat est recueilli dans un bac et le gâteau est séché en envoyant de l'air comprimé par la canalisation placée à la partie supérieure gauche.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.CHANDRA, J.S.SODHI, MOHAN\_LALL GULATI  
Availability of normal-paraffins in India  
Indian Institute of petroleum Dehra Dun  
tome:22 , page:1-8, fevrier (1977).
- (2) R.BOULET, N.GUICHARD-LOUDET, P.MENRION, M.RAYNAL, A.CORNU  
Revue de l'I.F.P  
page:315-339, mars(1968)
- (3) A.HANNA et B.H.MAHMOUD,  
Journal of G.C,  
Prakt-Chemie Boud,  
317Helf 4,page:533-539, (1975)
- (4) J.C.O'CONNOR and M.S.NORRIS  
Analytical chemistry,  
32 N°6, page:701-706 (1960)
- (5) E.M.BARRAL and F.BAUMANN,  
Journal of G.C.  
page:256-260, Août(1964)
- (6) D.SWERN,  
U rea and thiourea complexes in separating organic compounds,  
Industrial and Engineering Chemistry,  
47 N°2,page:216-220,Fevrier(1955).
- (7) S.TERTERYN, E.SH.ABDULLAEV, A.G.ISMAILOV,  
Etude de l'influence du poids moléculaire et de la nature  
du milieu sur la vitesse de formation du complexe avec  
l'urée.  
AFF:INKHP AN AZ.SSR.AZERBADZH KHIM.ZH,  
page:71-75 (1973).
- (8) J.D.HARGROUE, G.S.ELKES, A.H.RICHARDSON  
New dewaxing process proven in operations,  
The Oil and Gas Journal,  
British petroleum Co.Ltd. Sunbury on thames ENGLAND,  
page:103-105 ,Janvier(1979).
- (9) J.TIEDT and E.V.TRUTER  
Journal of Chem.Soc (1952)

- (10) Dr. INGE, A. HOPPE and H. FRANZ,  
Low pour oils made by urra process,  
Petroleum Refiner  
3 N°5, Page:221-224, Mai(1957).
- (11) Y. KUMAR, S. K. GHOSH, I. B. GULATI,  
Methyl-Isobutyl-Ketone as dewaxing solvent for lube  
stockes petroleum  
Petroleum and Hydrocarbons  
5 N°4, page:132-141, Janvier(1971).
- (12) HERMANN FRANZ,  
Urea dewaxing process can yield normal-paraffins,  
44 N°9, page:183-184, Septembre(1965).
- (13) H. BRENKEN and F. RICHTER,  
Urea dewaxing expands feed choice,  
Hydrocarbon Processing,  
page:127-129, Janvier(1979).
- (14) A. A. GOUNDRIEV, KAZAKOVA, M. V. KARAJBOG,  
Influence des alcools sur le procédé de formation des  
complexes d'urée avec les normales-paraffines solides,  
KHIM. TEKHNOL. TOPL. MASEL,  
page:21-23, Fevrier(1977).
- (15) A. KENNETH. KOBE, WILLIAM. G. DOMASK,  
A Gulf Publishing Company Publication,  
Departement of Chemical Engineering, the University of  
Texas(AUSTIN),  
Petroleum Refiner  
31 N°3, Avril(1955).
- (16) N. SKIDANOYA, A. BELYEVA, A. ODINSTOVA et O. BONDARENKO,  
Etude du processus de déparaffinage par les carbamides  
du distillat d'un carburant Diesel issu du pétrole de  
Stavropol,  
GROZNENSKIJ Neft. Inst. IM. AKAD. MD  
page:49-51, Juillet(1976).

- (17) VLADIMIR.ALEXANDROVICA, MATISHEV,  
Procédé de separation des alcanes normaux individuels  
à partir des matières premières provenant du pétrole,  
Brevet I.F.P  
page:1-18, Août(1976).
- (18) Nippon. Mining. Co.Ltd;  
Chiyoda chemical engineering and construction Co.Ltd,  
NUREX Process,  
The oil and gas journal  
page:76, Août(1969).
- (19) OKHRIMENKO, BJBURSKAYA, MARTYNNENKO, LEDYASHOVA,  
Déparaffinage des carburants diesel provenant des pétroles  
de TYDMEN par des solutins aqueuses carbamides,  
NEFT.GAZOF.PROMYSHL,  
page:39-40, (1978).
- (20) Contribution à l'adsorption des n-paraffines sur tamis  
moléculaires,  
Proposé par S.E.CHITOUR, étudié par R.AMARI (1978)
- (21) Contribution à l'etude de la recupération des n-paraffines  
issues d'un gaz-oil  
proposé par S.E.CHITOUR, étudié par J.AHRAR (1983).
- (22) Contribution à l'étude des complexes n-paraffines-urée  
de  $C_{12}$  à  $C_{22}$ ,  
proposé par S.E.CHITOUR, étudié par F.BENISSAD (1983).
- (23) Contribution à la récupération des n-paraffines, ex-fraction  
pétrolière par la méthode de l'urée,  
proposé par S.E.CHITOUR, étudié par M.K.BOUAMOUD  
Mai(1986).
- (24) P.WHUITIER  
Le pétrole: Raffinage et genie chimique  
Edition Technip, Paris  
tome:1, page:659-660 (1972).
- (25) V.PROSKOUDRIEV et A.DRABKINE,  
La chimie du pétrole et du gaz  
Edition Mir, MOSCOU, page:89-90 (1983).

