

19/91  
REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE AUX UNIVERSITÉS

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

THÈSE

Présenté par : Mme BOUALLOUCHE née SAADI Rachida  
Ingénieur

Pour l'obtention du diplôme de MAGISTER en Génie - Chimique

CONCEPTION ET RÉALISATION  
D'UN APPAREIL DE CRISTALLISATION FRACTIONNÉE  
(APPLICATION AUX MÉLANGES COMPLEXES)

Soutenu en Septembre 1991 devant le Jury Composé de :

Monsieur R. BELABBES	Professeur E.N.P.	Président
Madame T. DJELLAS	Chargé de cours à E.N.P.	Examinatrice
Madame F. MEZIANI	Maitre assistante titulaire E.N.P.	Examinatrice
Madame MEZGUICHE	Ingénieur d'État (CERHYD)	Examinatrice
Monsieur S.E. CHITOUR	Professeur E.N.P.	Rapporteur

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

Je tiens à rendre un hommage particulier à  
Monsieur S.E.CHITOUR, Professeur à l'E.N.P qui m'a proposé  
le sujet de cette thèse et accepté de le diriger .  
Son expérience a permis de me guider utilement dans ma démarche  
et à l'aboutissement de ce travail.

Que Monsieur R.BELABBES Professeur à l'E.N.P  
trouve l'expression de ma profonde gratitude pour ses précieux  
conseils et encouragements .  
Je tiens à le remercier également pour l'honneur qu'il me fait  
en acceptant de présider le jury.

Je remercie vivement Madame T.DJELLAS chargée  
de cours à l'E.N.P , Madame F.MEZIANI , maitre assistante à  
l'E.N.P et Madame MEZGHICHE ingénieur au CERHYD pour avoir  
accepté de faire partie du jury.

Toute ma reconnaissance à Madame N.MESBOUA  
maitre de conférence à l'E.N.P et directrice du département du  
génie chimique pour son assistance sans réserve .

J'exprime toute ma reconnaissance à tout mes amis  
pour m'avoir soutenue, et encouragée en particulier Mlle  
BELKACEMI Malika , Mme BOUDJELTIA Hafida et Mlle BOUAM  
Zahia.

## S O M M A I R E

	N° Page
I N T R O D U C T I O N	
1./ PARTIE THEORIQUE	
1.1./ But et fondements de la cristallisation-----	1
1.2./ Généralités sur la cristallisation -----	3
1.3./ L'état cristallin-----	4
1.3.1./ Les systèmes cristallins-----	4
1.3.2./ Cristallisation et dissolution-----	8
1.3.3./ Formation des cristaux dans les solutions -----	10
1.3.3.1./ Germination-----	10
1.3.3.2./ Croissance-----	14
1.4./ Etude thermodynamique de la cristallisation-----	18
1.4.1./ Variance-----	18
1.4.2./ Diagrammes des phases-----	18
1.4.2.1./ Le corps pur-----	18
1.4.2.2./ Le mélange binaire-----	20
1.5./ Etude cinétique-----	20
1.5.1./ Cinétique de la cristallisation-----	20
1.5.2./ Mécanisme de la cristallisation-----	21
1.5.3./ Vitesse de grossissement des cristaux-----	24
1.6./ Etude du transfert de matière et de chaleur-----	26
1.6.1./ Bilan de matière-----	26
1.6.2./ Bilan de chaleur-----	28
1.7./ Les méthodes de cristallisations-----	29
1.7.1./ La cristallisation simple-----	29
1.7.1.1./ Par refroidissement-----	30
1.7.1.2./ Par évaporation-sous vide-----	31
1.7.1.3./ Autres procédés -----	32

I.7.2./ La cristallisation fractionnée-----	32
I.7.2.1./ Par différence de solubilité-----	32
I.7.2.2./ Par différence de vitesse de----- cristallisation	33
I.7.2.3./ Par différentes zones de fusions-----	37
II.8./ Principe de la cristallisation-----	37
II.8.1./ Cristallisation en colonne-----	37
II.8.2./ Cristallisation en cascades-----	38
I.9./ Appareils de cristallisations-----	40
I.9.1./ Cristalliseur en colonne-----	40
I.9.1.1./ Colonne de cristallisation avec alimentation en bout-----	41
I.9.1.2./ Colonne de cristallisation avec----- alimentation centrale	41
I.9.2./ Autres types de cristalliseurs-----	41
I.9.2.1./ Cristalliseurs à alimentation centrale	41
I.9.2.2./ Cristalliseurs à tambour immergé-----	44
 <b>III./ PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
II.1./ Introduction-----	47
II.2./ Appareil de cristallisation en colonne-----	49
II.2.1./ Introduction-----	49
II.2.2./ Description de l'appareil-----	49
II.2.2.1./ Enceinte adiabatique-----	49
II.2.2.2./ Colonne de fractionnement-----	50
II.2.2.3./ Système électrique de fractionnement soutirage	54
II.2.2.4./ Système de mesure de température-----	57
II.3./ Methodes d' utilisations de l'appareil-----	59
II.4./ Mise en service de l'appareil de cristallisation en colonne-----	60
II.4.1./ Etalonnage des thermocouples-----	60
II.4.2./ Calculs des performances des vases dewars-----	64

II.4.3./	Vérification de l'existence d'un gradient de température le long de la colonne-----	65
II.4.3.1./	Mode opératoire-----	65
II.4.3.2./	Résultats obtenus-----	66
II.4.3.3./	Interprétation-----	69
II.4.4./	Essai de fractionnement d'un binaire-----	71
II.4.4.1./	Mode opératoire-----	71
II.4.4.2./	Résultats obtenus-----	72
II.4.4.3./	Interprétation -----	73
II.4.5./	Essai de fractionnement d'un ternaire-----	75
II.4.5.1./	Mode opératoire-----	75
II.4.5.2./	Résultats obtenus-----	76
II.4.5.3./	Interprétation -----	78
II.4.6./	Essai de fractionnement d'un mélange de n-paraffines-----	78
II.4.6.1./	Mode opératoire-----	79
II.4.6.2./	Résultats obtenus-----	79
II.4.6.3./	Interprétation -----	80
II.5./	Conclusion-- -----	81
II.6./	Appareil de cristallisation en cascade-----	82
II.6.1./	Introduction-----	82
II.6.2./	Etude théorique de la conception-----	82
II.6.2.1./	Réalisation de la cristallisation---	82
II.6.2.2./	Description de l'appareil-----	83
II.6.2.3./	Système réfrigérant-----	83
II.6.2.4./	Colonne de séparation-----	86
II.6.2.5./	Appareil de cristallisation-----	86
II.6.3./	Principe de fonctionnement-----	86
II.6.4./	Réfrigérants-----	91
II.7./	Mise en service de l'appareil de cristallisation-- en cascade	92
II.7.1./	Méthodologie-----	92
II.7.2./	Calculs des performances des vases dewars-----	92

II.7.3./ Etablissement des courbes d'étalonnage	
des systèmes binaires-----	94
II.7.3.1./ Système Benzène-propyl benzène-----	96
II.7.3.2./ Système n décane-dodécane-----	98
II.7.3.3./ Système cyclohexane-cyclohexanone----	98
II.7.3.4./ Système Benzène-heptane-----	101
II.7.3.5./ Système Benzène-cyclohexanone-----	101
II.7.3.6./ Système Heptane-cyclohexanone -----	104
II.7.3.7./ Système Paraxylène-Métaxylène-----	104
II.7.4./ Essais de fractionnements des binaires-----	104
II.7.4.1./ Mode opératoire-----	107
II.7.4.2./ Conditions opératoires-----	107
II.7.4.3./ Résultats obtenus-----	108
II.7.4.4./ Interprétation -----	109
II.7.5./ Essais de fractionnement d'un ternaire-----	110
II.7.5.1./ Mode et conditions opératoires-----	110
II.7.5.2./ Résultats obtenus-----	110
II.7.5.3./ Interprétation -----	111
II.7.6./ Etude de la séparation des normales paraffines -	111
II.7.6.1./ Introduction-----	111
II.7.6.2./ Analyse des normales paraffines-----	111
récupérée	
II.7.6.2.1./ Conditions opératoires--	113
II.7.6.2.2./ Résultats obtenus-----	113
II.7.6.2.3./ Conclusion-----	115
II.7.6.3./ Fractionnement des normales paraffines	117
II.7.6.3.1./ Mode opératoire-----	117
II.7.6.3.2./ Résultats obtenus-----	118
II.7.6.3.3./ Commentaire-----	118
II.7.7./ Tentative d'application à certaines fractions---	119
pétrolières	
II.7.7.1./ Mode opératoire-----	120
II.7.7.2./ Résultats obtenus-----	120
II.7.7.3./ Interprétation-----	122

## CONCLUSION

## BIBLIOGRAPHIE

## ANNEXE



# ***INTRODUCTION***

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

La séparation des constituants d'un mélange par cristallisation est une opération unitaire de génie chimique, relativement ancienne, c'est ainsi que depuis les temps anciens l'homme se procure du sel marin.

Cette méthode est aussi utilisée dans le domaine de la chimie minérale, et occupe une place de plus en plus importante dans la séparation des produits organiques et parfois même dans le cas de produits normalement liquides ( séparation des xylènes en pétrochimie ) .

Jusqu'à ces dernières années, la cristallisation était davantage considérée comme un art que comme une science;

En effet, si on arrive à connaître bien les lois des équilibres entre phases , on en sait moins sur la naissance et la croissance des cristaux. Néanmoins la tendance actuelle est d'étudier la cristallisation d'une manière similaire à celle qui fait ses preuves à propos des autres procédés de séparations physiques ( distillation par exemple ) .

Dans les deux cas une propriété physique est mise en jeu , la température de fusion en cristallisation, et la température d'ébullition en distillation.

En particulier, on cherche à faire ressortir les analogies qui peuvent exister entre ces diverses opérations de façon à généraliser autant que possible les critères de similitudes.

Du fait d'un réel problème de séparation des hydrocarbures de fractions pétrolières étroites ( 4°C d'écart entre les points d'ébullition ) nous nous sommes intéressés aux températures de cristallisation de ces hydrocarbures de la fraction et là les écarts étant très importants ils nous a semblé important d'exploiter cette propriété et c'est le but de notre travail.

Notre contribution à ce vaste domaine de la cristallisation comportera donc trois parties ;

Une première partie où une étude monographique récente sur la cristallisation à été opérée, cette étude comporte d'abord un rappel théorique de la cristallisation, ensuite une description de processus industriels les plus utilisés, la deuxième partie consistera en l'étude et la mise en marche d'un appareil de cristallisation fractionnée en colonne , conçu au laboratoire de valorisation des énergies fossiles où chaque étage similerà l'équivalent du plateau théorique de la distillation, avec pour chaque étage un soutirage; La séparation des constituants est obtenu en créant un gradient thermique de température à l'aide d'une résistance chauffante; L'efficacité de cet appareil a été

testé sur les corps purs et des mélanges simples et complexes de corps purs .

La troisième partie, consiste au vu des renseignements recueillis sur le précédent appareil, de concevoir et tester un appareil de cristallisation dit "en cascade" à trois étages . Cet appareil a été de même testé pour des mélanges de corps purs, et des essais sur des fractions pétrolières de 4°C d'écart entre les points d'ébullition de ses constituants.



***PARTIE THEORIQUE***

## TERMINOLOGIE

**CINETIQUE DE CRISTALLISATION:** Expression qui décrit la croissance du cristal et le taux de nucléation de la solution.

**ETAT DU CRISTAL:** C'est la forme du cristal qui résulte des différentes proportions croissantes des variations des faces du cristal

**EUTEXIE :** Il s'agit de la localisation sur le diagramme des phases dans lequel la cristallisation simultanée du solvant et celle du soluté se rencontrent.

**ISOMORPHISME:** Il arrive que plusieurs substances cristallisent dans des formes presque identiques; Elles sont dites isomorphes. Il s'agit souvent de corps chimiquement semblables ;Souvent ces substances isomorphes donnent des cristaux mixtes, encore appelés solutions solides, propriété importante car les cristaux obtenus forment une seule phase.

**NUCLEATION HETEROGENE:** C'est une nucléation provoquée par une matière étrangère dans le liquide sursaturé.

**NUCLEATION HOMOGENE:** C'est une nucléation spontanée due à la sursaturation.

**POLYMORPHISME:** Une même substance peut donner plusieurs formes cristallines; Elle est dite polymorphe , et présente plusieurs variétés allotropiques. Par exemple , le carbone peut être diamant (cubique) ou graphite (hexagonal).

Le soufre  $\alpha$  est orthorhombique, le soufre  $\beta$  est monoclinique. Deux variétés peuvent être transformables l'une dans l'autre, chacune dans un domaine propre de stabilité, elles sont alors énantiotropes (soufre).

Dans le cas contraire, elles sont monotropes (graphite et diamant).

**SURSATURATION :** C'est la disparition de la solution saturée due souvent à un refroidissement ou à l'évaporation du solvant .

**ZONE METASTABLE :** C'est une zone sur le diagramme des phases dans lequel la nucléation spontanée homogène et hétérogène n'est pas immédiatement repérée , alors que la croissance du cristal apparaît .

## I./ But et fondements de la cristallisation

### I.1./ Introduction (1,2)

La cristallisation est par définition un changement d'état provoqué (variations des conditions opératoires) donnant naissance à deux phases :

- une phase régulière, (phase solide).
- une phase qui peut être liquide le plus souvent, ou vapeur.

Elle comprend en général :

- La formation de cristaux à partir d'un corps pur.
- La cristallisation d'un ou plusieurs solutés dissous dans un solvant .
- L'apparition d'une phase cristalline dans un solide ou liquide organique .

C'est généralement une opération qui peut avoir lieu dans une phase liquide, dans ce cas l'extraction des cristaux est réalisée par filtration ou centrifugation .

On rencontre deux types de cristallisation :

- La cristallisation simple qui se manifeste par un dépôt d'un seul soluté dans une solution .
- La cristallisation fractionnée qui par contre est une série de dépôts successifs de plusieurs solutés cristallisés dans une solution .

C'est donc un procédé d'extraction , de séparation et de purification qui se justifie pour l'obtention d'espèces chimiques pures donnant des cristaux plus ou moins purs selon l'efficacité du procédé mis en oeuvre.

La cristallisation est une opération qui à été très utilisée depuis les temps antiques , notamment pour la récupération du sel marin et acquiert constamment de l'importance en chimie minérale industrielle et dans l'industrie des produits organiques .

Les avantages de la cristallisation sont divers citons les principaux :

- Aux basses températures, le risque de décomposition des produits organiques est inexistant.
- Comme la plupart des systèmes présentent un eutectique sur les diagrammes d'équilibres ,seul un étage peut permettre l'obtention du produit désiré .

- Certains corps organiques ne peuvent être séparés autrement, tels que les corps présentant les mêmes propriétés de solubilité, et de tension de vapeur et surtout de température d'ébullition.

- La chaleur de fusion est très inférieure à la chaleur de vaporisation, la quantité de chaleur à mettre en oeuvre sera donc plus faible.

Il existe cependant des inconvénients qui empêchent bien souvent l'utilisation de cette méthode

- La basse température à laquelle il faut refroidir est difficile à mettre en oeuvre.

- L'opération de cristallisation exige une installation coûteuse pour des raisons de complexité des équipements nécessaires à la manipulation.

- L'obtention de l'équilibre nécessite un temps relativement lent.

- La réalisation de la séparation par cristallisation en un seul étage est une opération qui n'est pas toujours efficace, car parfois pour des raisons d'adsorption dues à l'existence de pores au niveau de la surface des cristaux il se produit une rétention d'une quantité significative de liquide par les cristaux.

Cette rétention peut être causée soit par des perturbations de l'équilibre due à l'agitation, soit par capillarité dans les canaux situés dans et entre les cristaux.

La cristallisation est l'un des procédés fondamentaux dans le traitement final des produits dans la chimie industrielle. Bien que la cristallisation industrielle ait été utilisée en pratique pendant des siècles, les premiers travaux théoriques dans ce domaine ayant une importance pratique apparurent à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle.

En dépit, du fait que le nombre de documents sur la cristallisation augmente rapidement, il n'est pas possible même de nos jours de dire que les problèmes impliqués dans cette opération soient résolus. Les données cinétiques dans les procédés de cristallisation sont d'une importance fondamentale pour la conception des équipements industriels de cristallisation. Ces données déterminent la taille du cristalliseur et la taille du cristal du produit, et par conséquent, chaque accroissement du produit est lié à la littérature de la cinétique.

Cependant, toutes les publications sur les données de la cinétique ne sont pas liées entre elles et ne peuvent pas s'appliquer à la solution des problèmes rencontrés dans la cristallisation industrielle.

Il y a de nombreuses théories sur la nucléation et la croissance des cristaux, mais la différence entre la théorie et l'expérience est souvent grande à cause de la simplification des modèles de conception. La théorie mène à des relations contenant des valeurs de paramètres inconnus difficiles à déterminer expérimentalement.

En conséquence, ces relations théoriques ne peuvent pas être utilisées directement pour les problèmes rencontrés dans la cristallisation industrielle.

## I.2./ Généralités sur la cristallisation (1,3,4,5,6,7).

En général, les liquides et les gaz sont caractérisés par des arrangements désordonnés des molécules qui les constituent, lesquels sont dûs essentiellement à l'agitation et au libre mouvement de ces molécules. Certains liquides par contre présentent des exceptions à cet égard, on dit qu'ils possèdent un degré d'anisotropie à l'état mésomorphe.

Contrairement à cet état, l'état solide est caractérisé par un mouvement de ses molécules extrêmement réduit, on distingue deux états :

**L'état amorphe** : il concerne les solides (verre, résines) c'est un état considéré comme celui des liquides figés dans une structure désordonnée. Leur solidification ou (fusion) s'opère graduellement sans transition franche, ni discontinuité des propriétés physiques.

**L'état cristallin** : Cet état par contre est caractérisé par un arrangement régulier de ses particules, suivant un motif (maille) reproduit selon sa forme et son orientation dans tout le réseau cristallin. Les particules peuvent être des atomes liés par covalence (diamant, métaux) à des molécules liées par liaison de VAN DER WAALS ou par liaison hydrogène (iode, nitrophénol) ou des ions liés par électrovalence (NaCl).

### I.3./ L'état cristallin

Le milieu cristallin est anisotrope, certaines de ses propriétés dépendent de la direction suivant laquelle elles sont évaluées (cohésion mécanique, existence de plans de clivage, dilatation thermique et conductibilité thermique et électrique).

Les cristaux possèdent des éléments de symétries (axes, plans, centres). Le système cristallographique est une caractéristique du corps, dits polymorphes qui peuvent cristalliser sous plusieurs formes.

Le polymorphisme est lié à la nature du solvant et à la température de cristallisation, lorsque le passage d'une forme à l'autre est possible, la substance est dite énantiotrope, dans le cas contraire elle est dite monotrope.

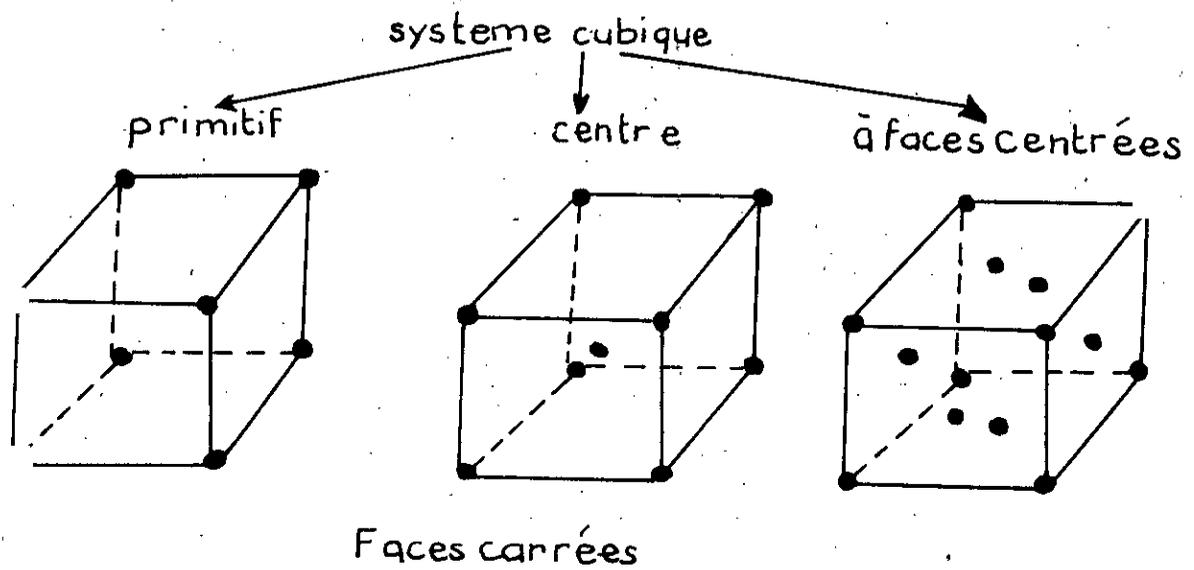
Certaines substances organiques forment une phase intermédiaire, entre la phase liquide et la phase solide dite "cristal-liquide" cette phase est birréfringente, anisotrope visqueuse et trouble.

#### I.3.1./ Les Systèmes cristallins(4)

Selon le type de symétrie, on distingue, quatorze réseaux cristallins répartis en sept systèmes, (fig n°1) dont chacun d'eux comprend plusieurs closes. L'une est holoédrique, les autres sont méridiennes.

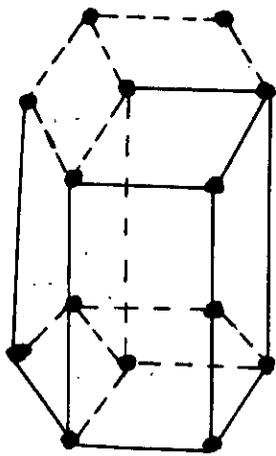
Les éléments de symétrie maximale sont ceux du modèle solide représentatif. Le tableau n°1 présente et regroupe tous ces systèmes.

Les substances dites isomorphes définies précédemment cristallisent dans des formes presque identiques, car il s'agit souvent des cristaux mixtes appelés aussi solutions solides. Les substances polymorphes donnant plusieurs formes cristallines et présente des variétés allotropiques par exemple le carbone peut être sous forme cubique (diamant), hexagonal (cendre de graphite).



système hexagonal

primitif

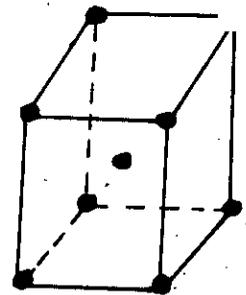
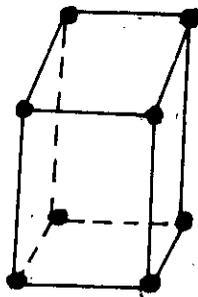


hexagonal

système quadratique

primitif

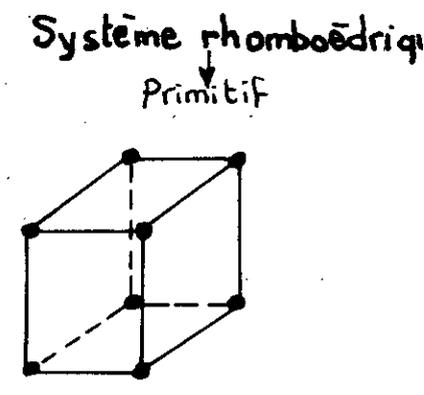
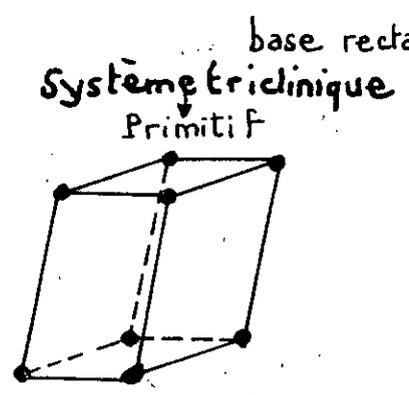
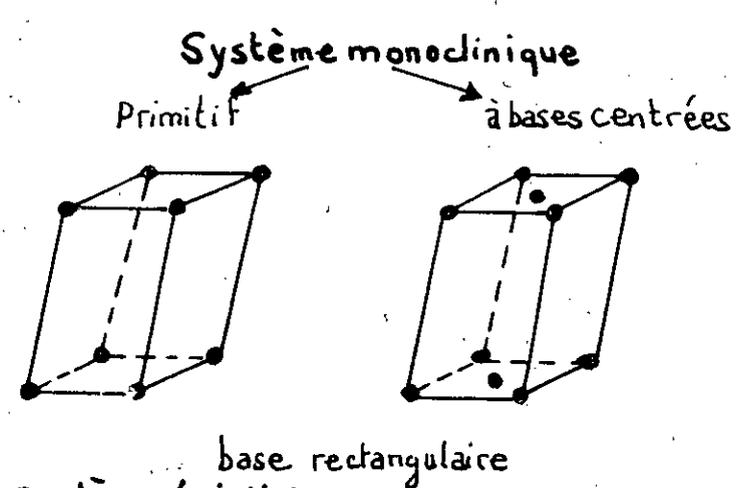
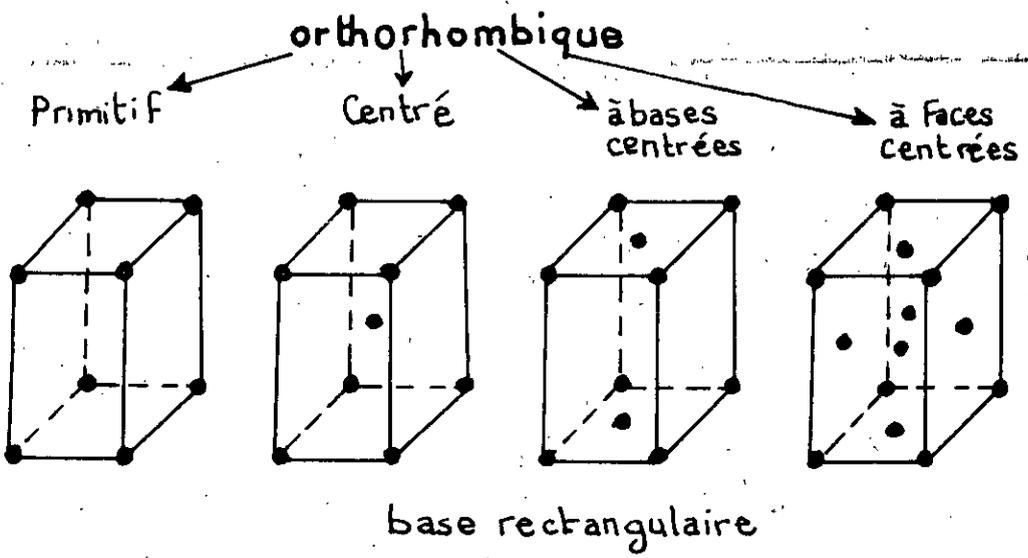
centré



base carrée

FIG n° 1

LES SYSTEMES CRISTALLINS



# LES SYSTEMES CRISTALLINS

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

Les SYSTEMES CRISTALLINS  
(Tableau N°1)

### I.3.2./ Cristallisation et dissolution

Lorsqu'un ou plusieurs corps mis en contact, en donnant des mélanges homogènes liquide, gazeux sans qu'il y ait réactions chimiques, on parle de dissolution. Le phénomène inverse est appelé cristallisation. Il se produit alors un liquide surfondu ou une solution sursaturée.

\* solution saturée : C'est une solution saturée en solution dans des conditions données à savoir : la température, la pression, autrement dit elle n'est plus capable de dissoudre le soluté. A ce moment il s'établit un équilibre dynamique entre les deux phénomènes, la cristallisation et la dissolution.

\* solution sursaturée : C'est une solution qui à la même température, sa teneur en soluté, qu'on note ( $C^*$ ), est supérieure à la teneur d'équilibre de saturation qu'on note ( $C$ ).

Ainsi la différence entre les deux teneurs est appelée la sursaturation absolue  $\delta C$ .

$$\delta C = C^* - C \quad (1)$$

On définit également le rapport de sursaturation

$$S = C / C^* \quad (2)$$

et la sursaturation relative

$$\sigma = \delta C / C^* = S - 1 \quad (3)$$

OSTWALD (1897) (8) et MIERS (1906) (9) ont découvert l'existence de (02) deux types de sursaturations :

- La sursaturation métastable.
- La sursaturation instable.

Le discernement entre ces deux domaines est difficile à avoir, néanmoins ce concept est très utilisé et souvent ces deux états sont représentés sur un diagramme de concentration en fonction de la température,  $C=f(T)$ , (fig n°2).

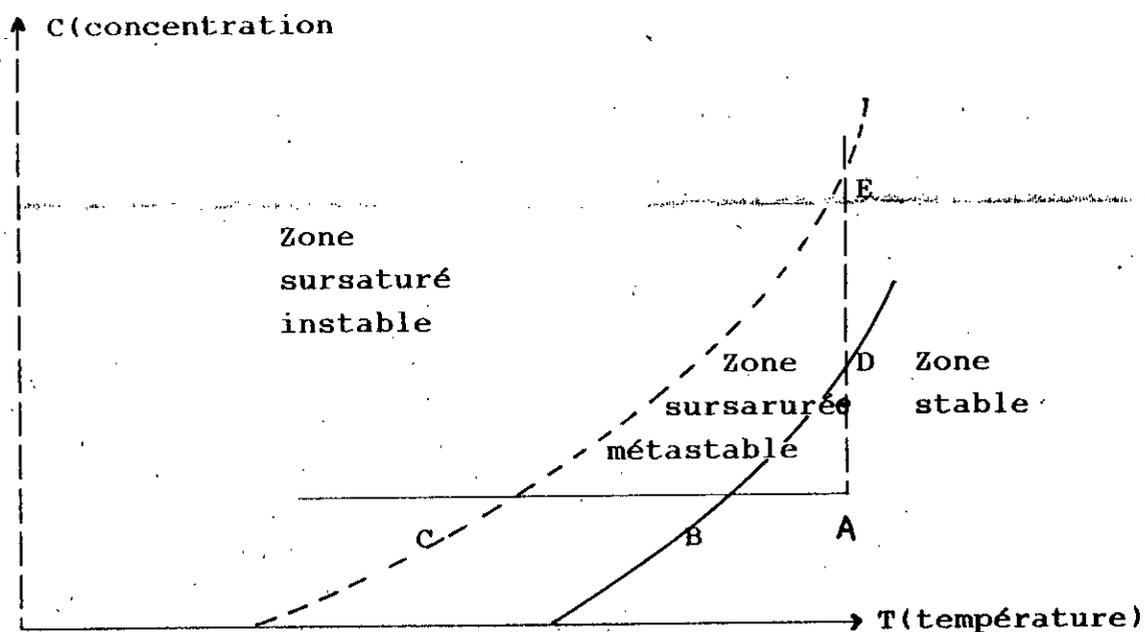


figure n°2 : Etude des différentes zones de stabilité et d'instabilité

La courbe en continu représente la saturation normale, par contre la courbe en pointillés, est difficile à obtenir, elle concerne la sursaturation et représente des coordonnées où la nucléation spontanée a lieu. Ce diagramme comporte essentiellement (03) trois zones.

- \* Une zone stable où la cristallisation est impossible à réaliser.
- \* Une zone sursaturée métastable dans laquelle la nucléation spontanée est improbable.
- \* Une zone sursaturée instable, dans laquelle la nucléation spontanée est très probable.

Deux chemins peuvent mener à une sursaturation instable.

\* Suivant la ligne ABC , à une concentration constante , si la solution est refroidie sans perte de solvant la nucléation spontanée, ne peut se produire avant l'atteinte du point C . La tendance croissante à la germination, étant contrecarrée par la viscosité croissante du fluide .

\* A température constante , selon ADE , la nucléation se produit souvent avant d'atteindre le point E, car la solution à la surface d'évaporation est plus sursaturée . les cristaux générés à la surface, tombent dans la solution conduisant la nucléation, souvent avant d'atteindre le point E.

### I.3.3./ Formation des cristaux dans les solutions

Le phénomène de cristallisation apparait dans les solutions sursaturées, ou bien les produits surfondus , elle se réalise généralement, en deux étapes simultanées .

#### I.3.3.1./ Germination

Au cours de cette étape , il se forme des noyaux dits aussi "centres de cristallisation". Elle est surtout favorisée par la diminution de température de la solution sursaturée (produits surfondus). ainsi elle dépend de la composition du système, des conditions externes et du degré de sursaturation. Il est également possible d'amorcer cette étape par l'addition à la solution sursaturée des petits cristaux désirés, de germes, d'autres corps isomorphes, ou mêmes de particules quelconques, (silice, verre pilé).

Le fait que la température soit trop basse, entraîne une augmentation de la viscosité du liquide , c'est à dire une diminution de la vitesse de germination.

C'est dans ce domaine de température inférieure et proche de la température de sursaturation que la germination est plus abondante .

Un refroidissement lent entraîne une germination spontanée et réduite, c'est à dire formation d'une petite quantité de germes qui donneront par la suite de gros cristaux.

Par contre un refroidissement rapide entraîne une germination importante, donc formation de petits cristaux.

Selon le type de nucléation, plusieurs équations décrivent la cinétique du processus ont été proposées.

Les équations les plus courantes sont consignés dans le tableau n°2.

Tableau n°2:Equations les plus courantes

Type de nucléation	Type de relation	relation	notation	caractéristique
Spontanée Homogène	Théorie Classique	$J=A.e^{-k(1000/T)}^2$	J:degré de nucléation A,K, constantes expérimentales	Prévoit un accroissement explosif de la germination au delà d'un certain seuil de sursaturation
Hétérogène	Empirique	$B=K(\delta C)^b$	B:constante de nucléation b:ordre nucléation K:constante	utilisée en industrie
Induite	Empirique	$C=\frac{dc}{d\theta}\delta\theta$	$\delta\theta$ :sursurfroïdissement	utilisée en industrie

Thermodynamiquement parlant on note :

- F :Energie libre molaire du produit cristallisé (soluté) sur une surface théoriquement nulle.  
 $\delta F$  :Différence d'énergie libre entre une petite particule et une autre plus grande .  
 $\delta F_1$ :Variation totale d'énergie libre, entre les particules et le soluté en solution sans inclure les effets superficiels.  
 $\mu$  :Potentiel chimique molaire du soluté.  
 $\delta F_2$ :Variation totale d'énergie libre entre le germe et le soluté en solution .

D'après la loi de GIBBS-THOMSON on écrit :

$$\delta F = \delta F_1 + \delta F_1 \quad (4)$$

ou

$$\delta F = F - \mu \quad (5)$$

Ce qui est représenté sur la figure n°3 dans laquelle les courbes en pointillés sont relatives à la sursaturation.

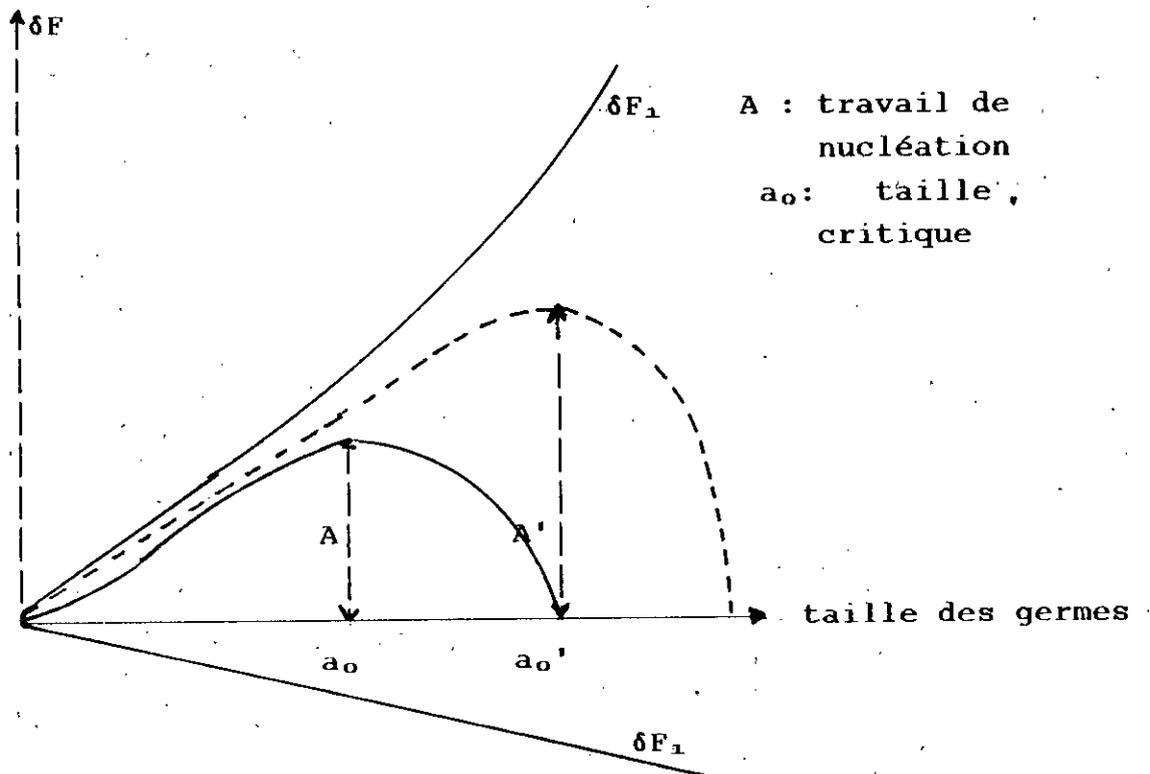


figure n° 3: Différence d'énergie libre en fonction de la taille des germes

La taille critique des germes,  $a_0$  est une taille en deçà de laquelle, le cristal tendrait à croître.

$A$  représente une barrière d'énergie que le germe doit dépasser pour être un cristal stable.

Quand la sursaturation diminue, la taille critique des germes ( $a_0$ ) croît et la barrière d'énergie  $A$ , à dépasser pour atteindre la stabilité croît.

L'énergie à fournir,  $(E)$ , pour obtenir la germination peut être exprimée grâce à la différence de pression  $\delta P$  entre la solution et l'intérieur des germes.

$$E = 4\pi r^2 \tau - \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \delta P \quad (6)$$

où,

$r$  : Rayon du cristal assimilé à une sphère

$\tau$  : Tension superficielle cristal-solution

La taille des particules, et la différence de solubilité entre les cristaux de différentes tailles sont exprimés par la relation d'OSTWALD-FREUNDLICH qui assimile les germes à de fines gouttelettes liquides en suspension dans le gaz.

$$\ln(C(r)/C^*) = \frac{2M\tau}{RT \int r} = \frac{2\tau V}{\Gamma K T r} \quad (7)$$

$C(r)$ : La solubilité de la particule de rayon  $r$ .

$C^*$  : La concentration à la sursaturation.

$\int$  : La masse volumique du soluté.

$M$  : Le poids moléculaire du soluté.

$r$  : Le rayon du germe assimilé à une sphère.

$\tau$  : La tension interfaciale.

$R$  : La constante des gaz parfaits.

$T$  : La température absolue.

$V$  : Le volume molaire du soluté à l'état solide.

$K$  : La constante de BOLTZMAN.

$\Gamma$  : Le nombre d'ions en solution si elle est électrolytique  
sinon,  $\Gamma = 1$ .

C'est une opération qui convient à ( $r \rightarrow 0$ ), l'injection de l'équation (7) dans l'équation (6) donne :

$$E = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\tau^3 \cdot M^2}{[RT \int \ln(\sigma/C^*)]} \quad (8)$$

On déduit que l'énergie à fournir est d'autant plus faible que la sursaturation est importante, et inversement. Si nous notons  $N$  le nombre de germes stables formés par unité de temps et de volume de solution, la vitesse de formation des germes peut s'exprimer ainsi:

$$N = Ke^{-E/RT} \quad (9)$$

K : Constante de vitesse .

D'où l'allure suivante de la courbe de vitesse de formation des germes en fonction du temps (fig n°4), .

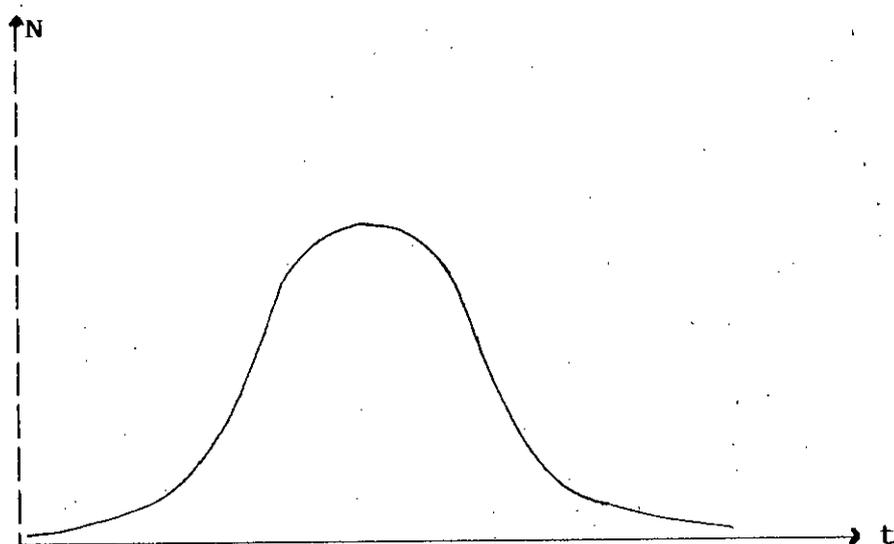


figure n°4: Courbe de vitesse de formation des germes en fonction du temps

### 1.3.3.2/ Croissance

C'est la seconde étape de la cristallisation, elle se caractérise par le fait que les changements thermiques qui influent sur elle .Le gradient de température entre le cristal et le liquide produit un échange de chaleur entre eux qui soit suffisant à la surfusion et la sursaturation .

Or la résistance au transfert de chaleur et de matière est principalement due au liquide adsorbé à la surface du cristal . C'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer une agitation pour permettre l'élimination ou du moins la diminution de cette quantité de liquide , car elle favorise la croissance des cristaux en formes régulières .

Les cristaux nettement plus gros que les germes possèdent une force attractive plus élevée sur les solutés .

Comme le champs d'attraction est une fonction de la forme de la face du cristal , la vitesse de nourrissement diminue généralement par l'adsorption d'impuretés à la surface des germes .

Cette adsorption se faisant sur certains sites préférentiels la forme du cristal se modifie . Cette propriété est parfois utilisée pour obtenir une forme cristallisée précise .

Quand un produit fondu cristallise, la vitesse de croissance des cristaux augmente avec la diminution de température jusqu'à atteindre un maximum, puis diminue quand la température devient trop basse.

Le nourrissement des cristaux dans le cas d'un soluté dissout dans un solvant est régie par les deux processus succesifs de diffusion.

\* Diffusion de la phase liquide vers les faces du cristal.

\* diffusion intégration à travers le film à la surface du cristal après lequel on a le processus suivant :

- Adsorption à la surface du cristal.

- Orientation sur la surface.

- Dissipation de la chaleur émise lors de la cristallisation.

En reprenant les théories diffusionnelles classiques admettant l'existence, d'un film de résistance à la surface du cristal et en admettant de plus que le dépôt des molécules sur le cristal s'effectue selon un processus analogue à une réaction du premier ordre.

BERTHOOD (1912) (10) et VALETON (1924) (11) proposent ces deux équations pour décrire quantitativement les deux processus de diffusion.

\* diffusion

$$\frac{dm}{dt} = K_a A (C - C_i) \quad (10)$$

\* réaction

$$\frac{dm}{dt} = K_r A (C_i - C^*)^r \quad (11)$$

où,

A : Surface du cristal.

C<sub>i</sub> : Concentration du soluté à l'interface.

C : Concentration du soluté dans la solution.

C\* : Concentration du soluté à la sursaturation.

K<sub>a</sub> : Coefficient de diffusion.

K<sub>r</sub> : Coefficient d'intégration.

r : Ordre d'intégration.

m : Masse déposée au temps t.

Le transfert de matière entre la solution et le cristal n'a lieu que si la différence de concentration en soluté entre le cristal et la solution est importante .  
 Une représentation graphique de ce phénomène est donnée par la ( figure n° 5).

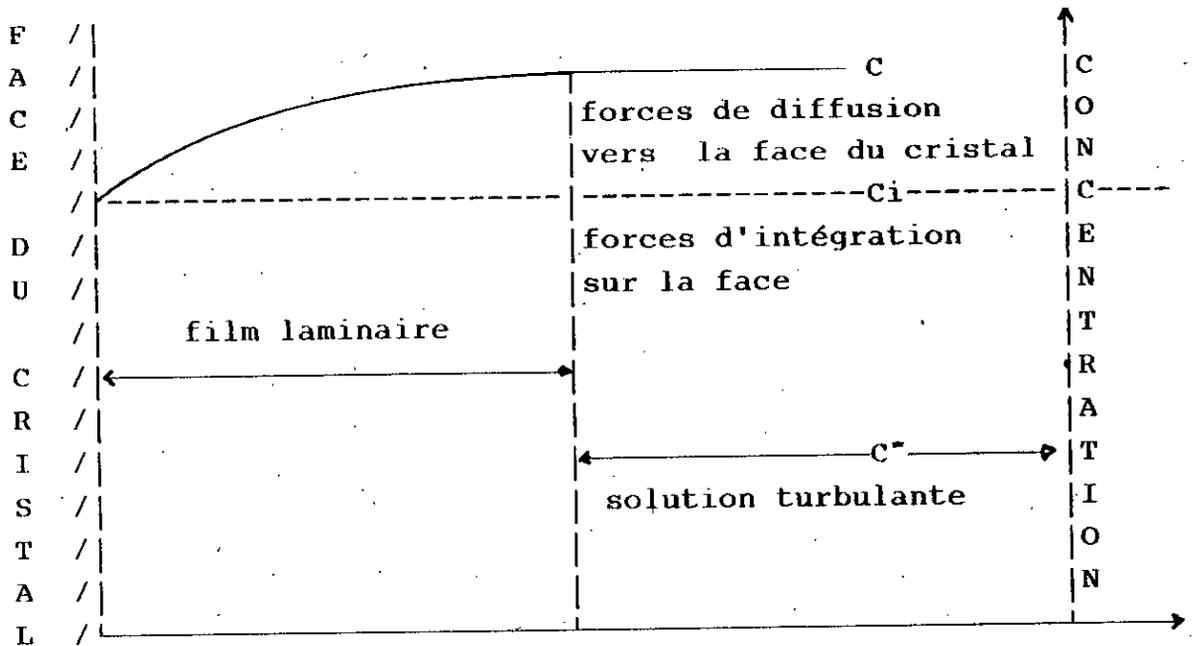


figure n°5 : Aspect diffusionnel de la cristallisation

L'examen au microscope électronique a permis de suivre l'évolution de la cristallisation et de mettre en évidence une croissance du cristal , couche après couche , selon un ordre bien déterminé .

Pour créer une nouvelle couche , il est nécessaire qu'un premier germe à deux dimensions se dépose, ce qui implique une dimension critique du germe ainsi qu'une sursaturation locale .

Toutefois , cette énergie d'adsorption est nettement moindre que celle qui préside à la naissance d'un germe isolé dans la solution .

Le mécanisme de construction du cristal conduit à des formes telle que les pyramides , s'il se produit des inclusions où des dislocations , on peut alors obtenir des croissances spirales dont la couche unique ne nécessite pas l'apport de germes nouveaux .

A cause de la difficulté pratique dans la mesure de la concentration interfaciale en solution, les deux équations (10) et (11) ne sont pas utilisées en industrie il est plus courant d'utiliser la relation (12).

$$\frac{dm}{dt} = K_g \cdot A \cdot (C - C^*)^g \quad (12)$$

où,

$K_g$  : Coefficient généralisé de cristallisation

$g$  : Ordre généralisé de cristallisation

$r$  et  $g$  sont rarement égaux à l'unité.

La vitesse de croissance linéaire du cristal sera donnée par :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{l}{\rho} \cdot \frac{(C - C^*)}{(1/K) + (\epsilon/D)} \quad (13)$$

où,

$l$  : Dimension linéaire du cristal.

$\rho$  : Masse volumique du cristal.

$K$  : Constante de diffusion à la surface du cristal.

$\epsilon$  : Epaisseur du film à la surface du cristal.

$D$  : Coefficient de diffusion.

La vitesse de croissance linéaire peut aussi être évaluée par la relation.

$$R_g = \frac{l}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{3 \alpha l}{\beta} \frac{dl}{dt} \quad (14)$$

où,

$R_g$  : Débit de composition du soluté sur la face de cristal (Kg/m<sup>2</sup>).

$\alpha$  : Facteur dépendant du volume du cristal.

$\beta$  : Facteur dépendant de la forme de la surface du cristal.

KNAPP(13) a développé une théorie dans laquelle il tient compte de l'énergie électrique correspondant aux charges électriques transportées à la surface des particules solides.

$$\ln \frac{C}{C^*} = \frac{a}{r} - \frac{b}{r^2} \quad (15)$$

avec

$$\begin{cases} a = \frac{2\tau V}{KT} \\ b = \frac{q^2 V}{8\pi KT} \end{cases}$$

où,

T : Température en kelvin

ε : Constante diélectrique de la particule .

q : Charge électrique de la particule .

Cette relation est souvent utilisée pour remplacer celle de FREUNDLICH ,équation(7) .

#### I.4./ Etude thermodynamique de la cristallisation ( 4,5,7,12 )

##### I.4.1./ Variance

On appelle variance , d'un système , le nombre nécessaire et suffisant de variables indépendantes capables de caractériser l'état intensif du système .Elle se définit généralement par la relation:

$$V = 2 + C + \emptyset$$

∅ : nombre de phases du système

C : nombre de constituants du système

##### I.4.2./ Diagramme des phases

###### I.4.2.1./ Le corps pur

Dans ce cas , C = 1 et ∅ = 2                      V = 1

Le diagramme d'équilibre donnant le tracé de la pression en fonction de la température , montre l'existence des trois phases ( solide, liquide, et vapeur ) , (fig n° 6 ) .

La règle des phases appliquée aux corps purs, indique qu'il n'y a qu'un seul point, pour lequel on aura les trois phases en équilibre, ce point est appelé point triple où  $\phi = 3$  soit  $V = 0$

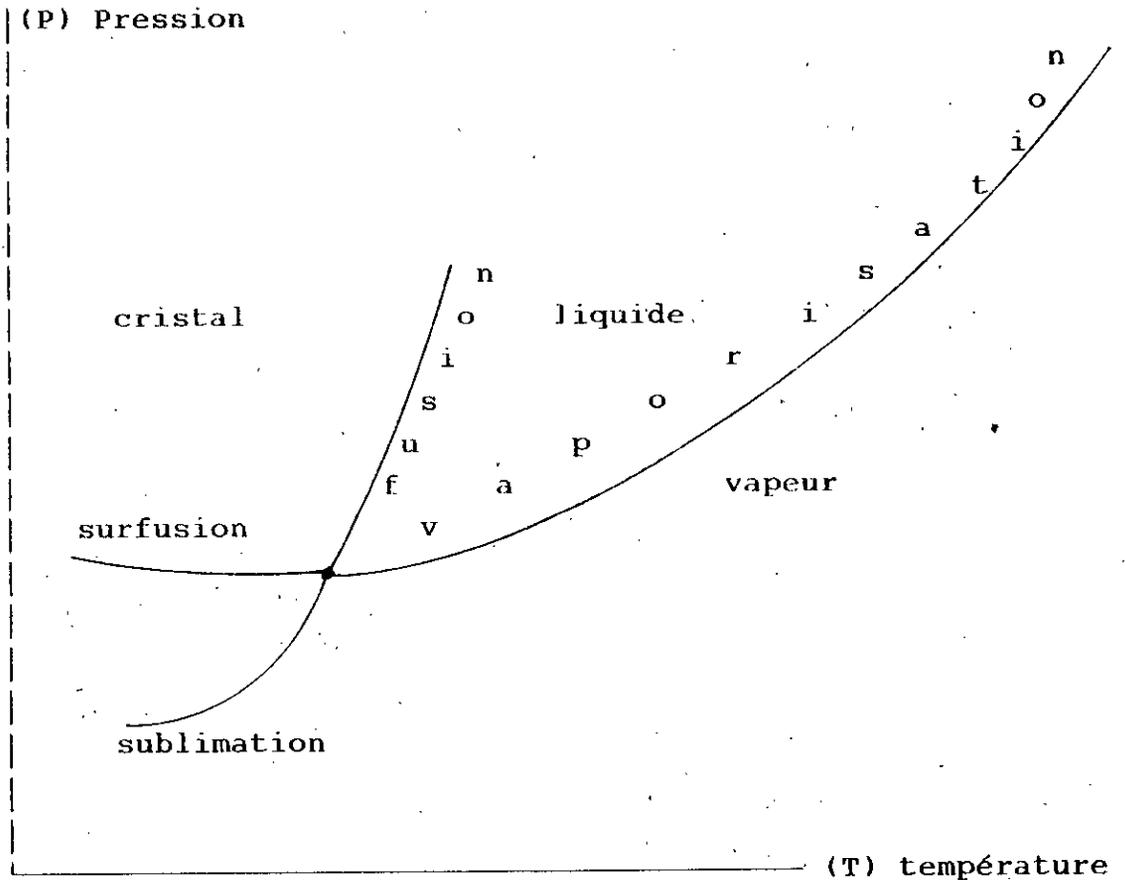


figure n° 6 : Diagramme de température d'un corps pur

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

$$H = T \left( \frac{dp}{dt} \right) \cdot V \tag{16}$$

Relation plus connue sous la forme:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = - \frac{H_v}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \tag{18}$$

où,

H : Variation d'enthalpie lors du changement de phase .

V : Variation de volume du système .

T : Température de changement de phase en KELVIN .

R : Constante des gaz parfaits.

$dp$

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

#### I.4.2.2./ Mélange binaire

Dans ce cas le nombre de constituants est deux ( $C = 2$ ) la variance sera alors  $V = 4 - 0$ .

Ainsi, pour une seule phase stable on a  $V = 3$ , il faut donc au maximum, trois grandeurs intensives indépendantes pour caractériser le système .

Si on choisit P, T, et  $\alpha$  pour l'une des fractions molaires ou massique, tous les états d'équilibre peuvent être représentés dans un espace tridimensionnel (P, T,  $\alpha$ ) dans lequel les états où trois phases coexistent à l'équilibre .

On obtient des diagrammes de phases tridimensionnel en coupant cet espace par des plans de pression ou de température constante . ( $\alpha$  : fraction molaire)

#### I.5./ Etude cinétique

##### I.5./ Cinétique de la cristallisation

La connaissance des diagrammes d'équilibres permet de prévoir quel corps obtenir à partir de la cristallisation et à quelle pureté . Elle donnera de même les conditions de saturation, mais elle ne renseignera pas sur la cinétique du procédé .

I.5.1.1./ Mécanisme de la cristallisation

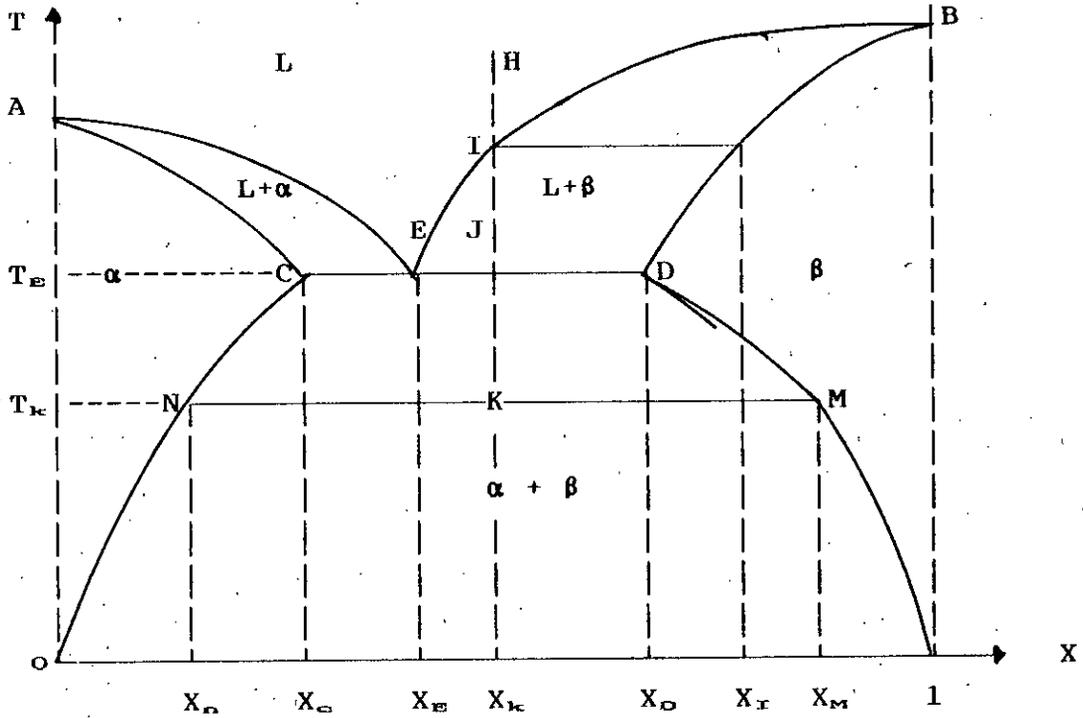


figure n° 7 : Diagramme d'équilibre donnant la température en fonction de la composition

Les diagrammes d'équilibre ( T,X ) nous renseignent sur le processus de la cristallisation et les compositions des produits obtenus ,( fig n°7 ) .

Si nous avons un liquide de composition massique en B égal à X, refroidit à T<sub>i</sub>, il se dépose des cristaux de la solution solide B de composition X<sub>i</sub>. A mesure que le refroidissement augmente, la quantité de la phase solide B augmente par rapport à celle du liquide, tandis que le liquide d'équilibre et la solution solide d'équilibre s'appauvrissent tout deux en soluté B .

En atteignant la température T<sub>e</sub> d'eutectique , la composition de la solution solide B est X<sub>D</sub>, tandis que la composition liquide devient X<sub>e</sub> et la masse de la solution liquide est donnée par

$$\frac{\text{masse solution solide B}}{\text{masse solution eutectique}} = \frac{X - X_e}{X_i - X} \quad (19)$$

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

$$\frac{\text{masse de la solution solide } \beta}{\text{masse de la solution solide } \alpha} = \frac{X - X_e}{X_0 - X} \quad (20)$$

En refroidissement jusqu'à  $T_k$ , le système est alors formé d'une solution solide  $\alpha$  de composition  $X_n$ .

En équilibre avec une solution solide  $\beta$  de composition  $X_m$  d'autre part, les courbes de solubilité et sursaturation permettant de comprendre le mécanisme de la cristallisation par refroidissement.

Ainsi on distingue (04) quatre cas: (fig n°8).

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

\* Une solution ( $A_0$ ) amorcée refroidie brusquement. la cristallisation commence dès que la solution est sursaturée ( $A_1$ ) avec diminution progressive de la teneur en soluté ( $A_1, A_2$ ) jusqu'à atteindre ( $A_2$ ).

\* Une solution ( $A_0$ ) amorcée refroidie lentement. la vitesse de nucléation est faible, on n'atteint pas la courbe de sursaturation.

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

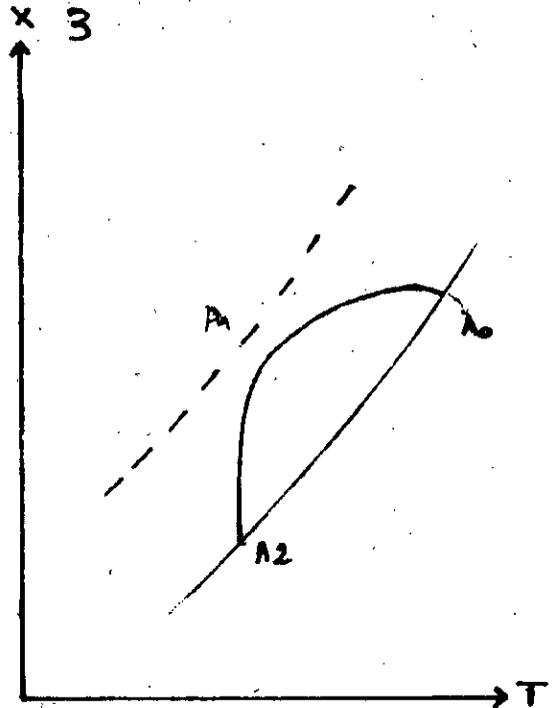
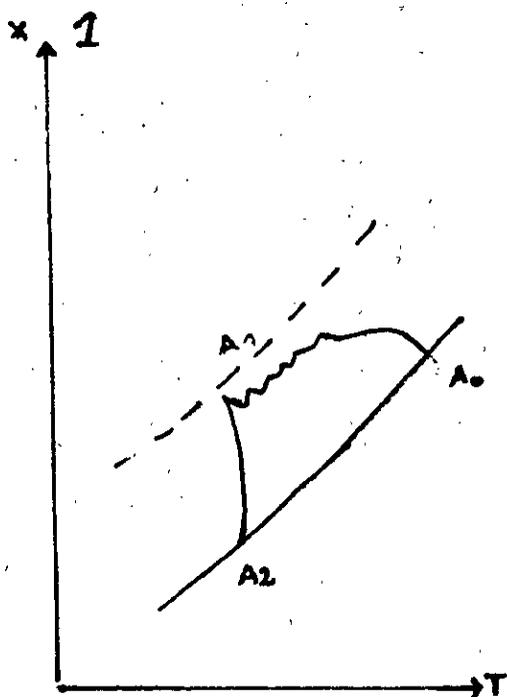
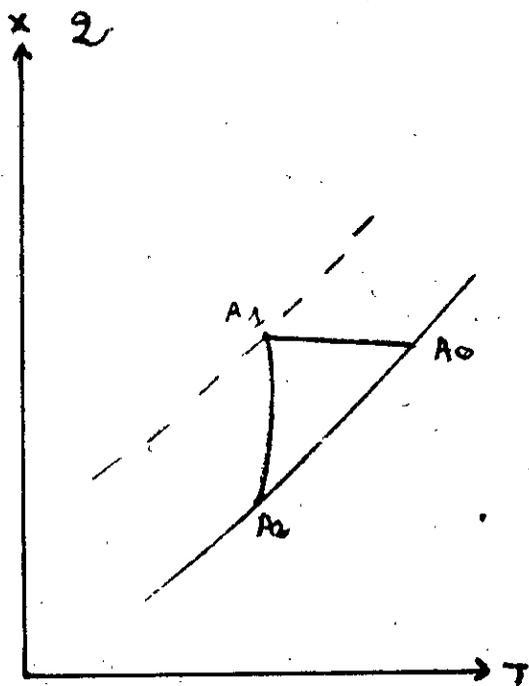
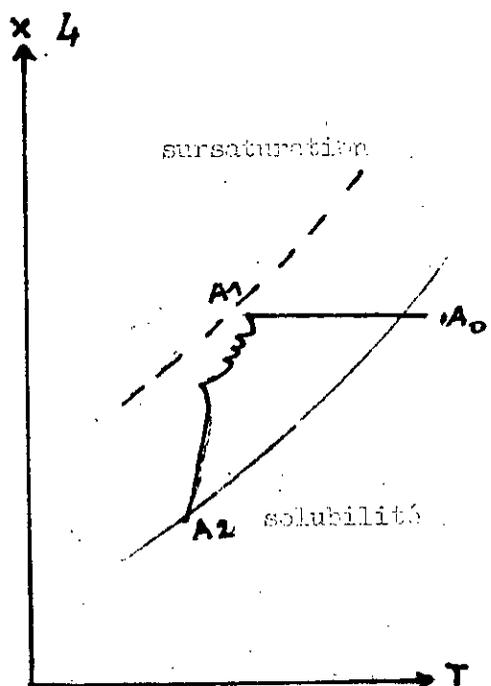


figure n° 8

### I.5.1.2./ Vitesse de grossissement des cristaux

La vitesse de grossissement  $V_g$  est représentée par une augmentation de masse  $\delta M$  ou de volume  $\delta V$  pendant un intervalle de temps  $\delta t$ .

$$V_g = \frac{\delta M}{\delta \theta} = \frac{\delta V}{\delta \theta} \quad (21)$$

$\rho_c$  : La densité du cristal .

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

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

$$V_g = \frac{dC}{d\theta} = K(C - C_s) \quad (22)$$

où,

$K$  : Coefficient qui est fonction de la diffusion .

$C$  : Concentration au temps  $\theta$  .

$C_s$  : Concentration à la sursaturation .

Si l'on considère que  $V_g$  dépend de la vitesse de dislocation  $V_{g0}$  au temps initial  $\theta_0$  sera donnée par la relation .

$$V_{g0} = K' A (C - J) \quad (23)$$

- A : La surface du cristal .  
 K' : Le coefficient fonction de la diffusion .  
 C : La concentration de la solution sursaturée ou non .  
 J : La variable dépendant de la forme cristalline du corps .

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

$$V_g = D.A. \frac{(C - C_{\infty})}{f} \quad (24)$$

- D : Coefficient de diffusion .  
 f : Epaisseur du film .

Si l'hypothèse de BERTHOOD(1912)(10)-VALETON(1924)(11) est admise , c'est à dire que la diffusion est une fonction de premier ordre dans les réactions interfaciales .

La vitesse de dépôt de substance  $V_g$  est donnée par :

$$\frac{dM}{d\theta} = K.A (C_f - C_{\infty}) \quad (25)$$

$C_f$  : La concentration à la surface du cristal .

$$\frac{dM}{d\theta} = \frac{D.A}{f} (C - C_{\infty}) = A \cdot \frac{C - C_{\infty}}{1/K + f/D} \quad (26)$$

L'agitation intervient sur le coefficient de diffusion .

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

Un certain nombre d'autres paramètres influent par ailleurs sur la vitesse de grossissement .

La grosseur initiale des grains , la concentration , le degré de sursaturation et la température agissent simultanément .

## I.6./ Etude du transfert de matière et de chaleur (3,5,13,14) .

### I.6.1./ Bilan de matière

Pour calculer, pour une charge donnée la quantité de cristaux formés, ayant une teneur en soluté dans des conditions données, il faut établir et résoudre le bilan de matière de l'installation.

Considérons un cristalliseur alimenté en solution binaire, fonctionnant en continu, ou en discontinu produisant des cristaux solvatés ou non, une liqueur mère et des vapeurs (fig n°9).

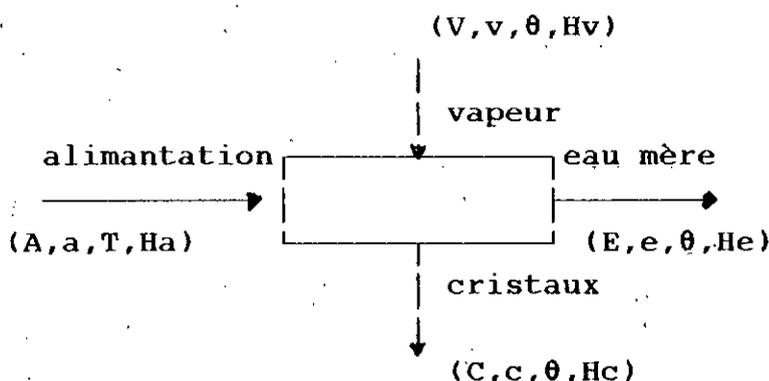


figure n° 9 :Bilan d'un cristalliseur

- A : La masse totale ou débit massique de la solution d'alimentation.
- E : La masse totale ou débit massique de la liqueur mère
- V : La masse totale ou débit massique de la vapeur
- C : La masse totale ou débit massique des cristaux
- a : Le titre massique du soluté dans la solution d'alimentation.
- e : Le titre massique du soluté dans la liqueur mère.
- v : Le titre massique du soluté dans la vapeur.
- c : Le titre massique du soluté dans les cristaux.
- M : La masse molaire du soluté.

$$R = \frac{\text{masse des cristaux formés}}{\text{masse totale de soluté dans la solution}} = \frac{C}{C_0} \quad (27)$$

Soient,

S : Masse molaire du solvant.

n : Le nombre de moles de solvant de cristallisation

On a la relation :

$$C = \frac{M}{M + nS} \quad (28)$$

Dans le cas où les cristaux ne contiennent pas d'eau occluse nous avons :

$$C_0 = A \frac{a}{c} \quad (29)$$

d'où

$$C_0 = A \cdot a \frac{M + nS}{c} \quad (30)$$

Le bilan d'une manière générale s'écrit :

$$A = V + E + C \quad (31)$$

et

$$aA = vV + eE + cC \quad (32)$$

(a,A) , (e,E) , (c,C) sont déduites des tables où par expérience .

Dans le cas simple ou il n'y a pas de vapeur émise nous avons :

$$A = E + C \quad (33)$$

$$aA = eE + cC \quad (34)$$

ce qui permet d'écrire:

$$C = A \frac{a - e}{c - e} \quad (35)$$

Et si de plus , les cristaux ne contiennent pas d'eau occluse alors .

$$R = \frac{a - e}{c - e} \cdot \frac{M}{a(M + nS)} \quad (36)$$

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

### I.6.2./ Bilan de chaleur (3,5,6,13,14)

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

soient ,

$H_a$  : Enthalpie massique de la solution d'alimentation à la température T.

$H_c$  : Enthalpie massique des cristaux à la température de cristallisation.

$H_e$  : Enthalpie massique de la vapeur émise à la température de cristallisation

q : La quantité, ou flux de chaleur mis en jeu .

T : La température de l'alimentation .

$\theta$  : La température de cristallisation .

$H_{crist}$  : La chaleur de cristallisation .

$H_{diss}$  : La chaleur de dissolution .

$H_{dil}$  : La chaleur de dilution .

Pour une quantité (  $H_{crist} = - H_{diss}$  ) or par définition  $\delta H_{diss}$  quantité de chaleur adsorbée lors de dissolution d'une masse unitaire de soluté dans un grand excès de solvant .

D'où pour une dilution non infinie , il faut considérer  $H_{dil}$  cependant, on a généralement .

$$0 < H_{dil} \ll H_{diss}$$

Nous pouvons donc négliger  $H_{dil}$  et dans la pratique industrielle , on a souvent  $H_{crist} = - H_{diss}$ .

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

L'équation du bilan de chaleur s'écrit :

$$A H_a = C H_c + E H_e + V H_v + q \quad (37)$$

$$A = V + E + C \quad (38)$$

d'où,

$$q = 1(H_a - H_e) + C(H_e - H_c) + V(H_e - H_v) \quad (39)$$

$$H_a - H_e = c(T - \theta) \quad (40)$$

$c$  : La capacité thermique massique moyenne de la solution .

$H_e - H_c$  : La chaleur massique de la dissolution .

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

$$H_v - H_c = \lambda \quad (41)$$

Ceci permet de calculer ( $q$ ) , flux de chaleur à évacuer .

Pour le calcul de la surface de refroidissement nous avons la relation suivante :

$$q = K S (T_{ref} - T_{mag}) \quad (42)$$

où,

$T_{ref}$  : La température du fluide réfrigérant .

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

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

$S$  : La surface totale de refroidissement .

### I.7./ Les méthodes de cristallisations (4,5,7,12)

Dans la pratique industrielle, on réalise souvent deux types de cristallisation .

- \* La cristallisation simple .
- \* La cristallisation fractionnée .

#### I.7.1./ La cristallisation simple

C'est une opération qui vise à séparer un soluté d'un système binaire de soluté et de solvant . Elle est obtenue à pression constante généralement dans l'état de sursaturation par :

- \* Evaporation du solvant .
- \* Evaporation combinée à un refroidissement .
- \* Addition d'une substance soluble.

Elle est souvent réalisée pendant un temps assez long, avec des cristaux et la solution en contact permanent. On peut donc considérer que les conditions d'équilibre entre cristaux et solution sont pratiquement réalisées, et utiliser alors les courbes de solubilité.

On remarque en examinant ces courbes, que la cristallisation peut être obtenue de deux principaux procédés.

#### I.7.1.1/ Procédé par refroidissement de la solution (3,5,6,13,14)

Cette méthode convient particulièrement dans le cas où la solubilité augmente avec la température. Elle est basée sur le refroidissement de la solution jusqu'à l'état ( $A_1$ ) sans pertes de solvant. Le dépôt a lieu jusqu'à ce qu'on atteigne le point ( $A_2$ ), (fig n°10).

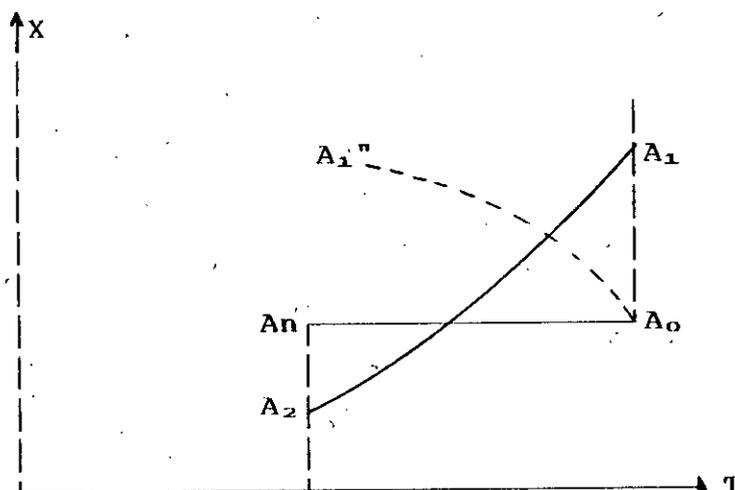


figure n°10 :

Un grand choix d'appareils, utilisant ce procédé existe dans l'industrie et les plus importants sont donnés en annexe ( $A_1$ ) citons:

- \* Cristalliseur discontinu non agité . (fig n° $A_1$  1 )
- \* Cristalliseur continu non agité . (fig n° $A_1$  2)
- \* Cristalliseur continu oscilant (WULF-BOCK). (fig n° $A_1$  3)
- \* Cristalliseur continu rotatif . (fig n° $A_1$  4)
- \* Cristalliseur continu avec système d'agitation et de refroidissement. (fig n° $A_1$  5)
- \* Cristalliseur continu (VOLTATOR). (fig n° $A_1$  6)
- \* Cristalliseur continu (KRYSTAL-OSLO). (fig n° $A_1$  7)

### I.7.1.2./ Procédé par évaporation sous vide de la solution

Ils se justifient pour les corps dont la solubilité varie peu , et diminue avec l'élévation de la température . Les lois qui régissent l'évaporation découlent de la loi de **CLAPEYRON** .

$$\frac{d \log(P)}{dT} = \frac{RT^2}{Hv} \quad (43)$$

Hv : Chaleur latente de vaporisation .

Soient ,

$$\left. \begin{array}{l} (P_1, T_1) \text{ état initial} \\ (P_2, T_2) \text{ état final} \end{array} \right\} \log \frac{P_1}{P_2} = \frac{Hv}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \quad (44)$$

Un appareil de cristallisation sous vide comprend une zone où se réalise l'évaporation et la cristallisation , un système d'agitation et un système de mise sous vide .

Un grand nombre de cristalliseurs de ce type , peut être regroupé sous l'un des trois schémas de base , l'échangeur de chaleur peut être un refroidisseur ou un réchauffeur .

La position de l'alimentation doit être choisie avec soin . Une alimentation située à la surface d'ébullition du magma cause une nucléation excessive .

D'autre part , une alimentation située un peu trop en dessous de la surface peut ne pas bouillir . Dans des cas semblables, il n'est pas rare que la solution passe par le point de soutirage des cristaux , sans pour autant quitter sa sursaturation .

Les appareils de cristallisation sous vide doivent être bien agités pour être efficaces . ceci est une des raisons pour lesquelles on ne peut espérer une classification par grosseur, des cristaux , dans ces appareils .

Pour les produits dont la solubilité varie peu avec la température . En partant du point A<sub>0</sub> (fig n° 8 ) on concentre la solution à une température constante , jusqu'au point A<sub>1</sub>' où la cristallisation peut se produire .

Parmi les appareils industriels utilisant ce procédé , citons les plus importants et dont les figures sont données en annexe:

- \* Cristalliseur sous vide "SWENSON" (fig n° A<sub>1</sub> 8).
- \* Cristalliseur sous vide "KRYSTAL" (fig n° A<sub>1</sub> 9).
- \* Cristalliseur évaporateur "KRYSTAL" (fig n° A<sub>1</sub> 10 ).
- \* Cristalliseur évaporateur "SWENSON" (fig n° A<sub>1</sub> 11)

### 1.7.1.3./ Autres procédés

- \* Procédé mixte . Ce procédé allie l'évaporation sous vide au refroidissement , la courbe de transformation est représentée par  $A_0A''_1$  (fig n°8).
- \* On peut obtenir la cristallisation en ajoutant à la solution (soluté - solvant), une substance plus soluble dans le solvant , que le soluté , ce qui abaisse la solubilité de ce dernier .Ce procédé est appelé " relargage".
- \* On peut également l'obtenir en ajoutant à la solution un solvant miscible, mais dans lequel le soluté est peu soluble.

### 1.7.2./ Cristallisation fractionnée (1,3,6,12,14,15,16)

Elle nécessite pour son application industrielle un appareillage complexe tant dans sa conception que dans sa réalisation . Les frais d'investissement et de maintenance sont relativement élevés par rapport aux autres méthodes de raffinage .

Pour cette raison, elle n'est pratiquement employée que pour la séparation des constituants difficilement séparables autrement, par exemple les isomères méta et paraxylènes ; produits importants en pétrochimie.

Ainsi pour l'élimination de certains solutés d'une solution dans par exemple le déparaffinage des huiles, et la séparation des hydrocarbures aromatiques ou non issus de coupes de distillation, à intervalles de températures restreints .

#### 1.7.2.1/ Procédés par différences de solubilité

- \* Procédé simple.

La présence, dans une solution, d'une première substance ayant une grande influence sur la solubilité d'une seconde, on ne peut utiliser les courbes de solubilité établies pour chacun des constituants .

Le mode opératoire dépendra de la solubilité des produits, du degré de pureté exigé, et de l'importance des quantités traitées.

Néanmoins ce procédé est peu coûteux, à cause de la perte de produit dans les liqueurs mères et de la perte excessive de solvant, il n'est utilisé que pour obtenir des quantités limitées de produits très purs (fig n°11).

Cependant cette technique s'est perfectionnée par l'addition d'un solvant sélectif qui permet une meilleure cristallisation avec une faible rétention de liqueur mère dans les cristaux . Le système précédent essentiellement discontinu peut être rendu plus rentable, en réalisant un recyclage de la liqueur mère (fig n°12).

\* Procédé en série: Il peut être réalisé dans une colonne, disposée verticalement, munie de raclettes, le passage des cristaux d'un étage à l'autre étant empêché par des filtres (fig n°13).

Un autre procédé dit "en cascade" consiste à réutiliser les liqueurs mères dans des cristallisations successives d'une solutions contenant deux solutés A et B prépondérants.

\* Procédé à contre courant : Le principe de ce procédé réside dans une amélioration du contact cristal-solution, ce qu'on obtient par une circulation à contre-courant, de la liqueur mère qui abandonne progressivement le soluté sur les cristaux, peut être récupérés pratiquement exempte de soluté (fig n°14).

\* Procédé extractif : Le procédé est utilisé quand le soluté à séparer, forme un eutectique, ou un hétéroazéotrope, ou un composé mixte avec un autre constituant de la solution, ce qui abaisse le rendement théorique de la cristallisation.

Le principe de ce procédé est d'ajouter un solvant capable de séparer ces deux constituants il se produit alors parallèlement au phénomène de cristallisation, un phénomène d'extraction liquide-liquide.

#### I.7.2.2. Procédé par différence de vitesse de cristallisation:

Quand deux solutés A et B sont simultanément à l'état de sursaturation, c'est le soluté qui cristallise le plus vite, qui précipite le premier l'autre restant dissout, Ainsi pour séparer les deux solutés, si on refroidissait lentement, les deux solutés auraient le temps de cristalliser, et on obtiendrait un dépôt commun, par contre en réalisant un refroidissement brusque, le soluté ayant la plus grande vitesse de cristallisation, précipite le premier. On le sépare alors de la solution, l'autre soluté sera séparé par un quelconque autre procédé de cristallisation simple.

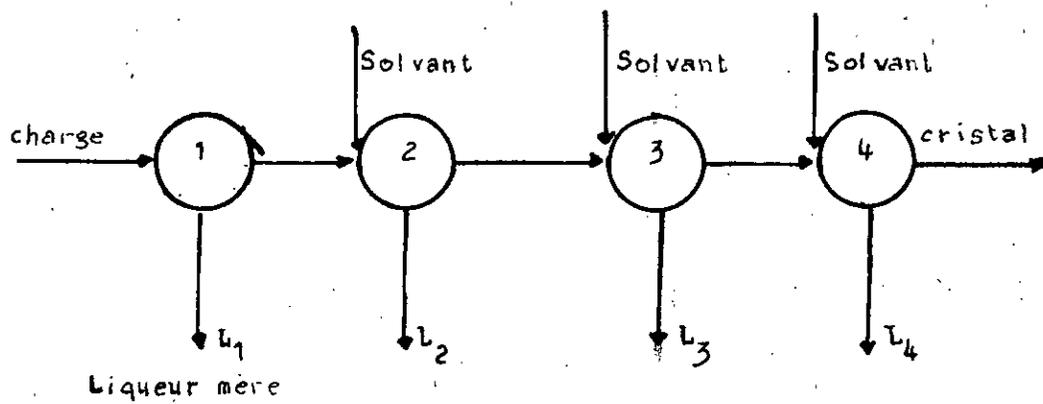


figure: n° 11

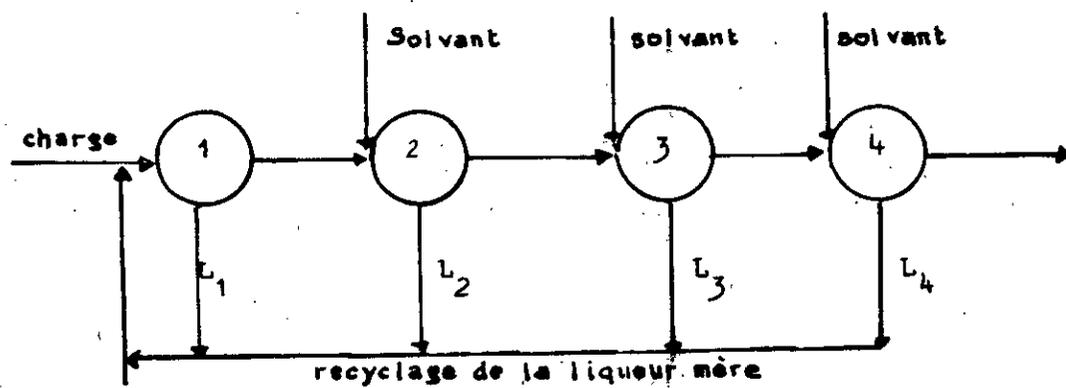
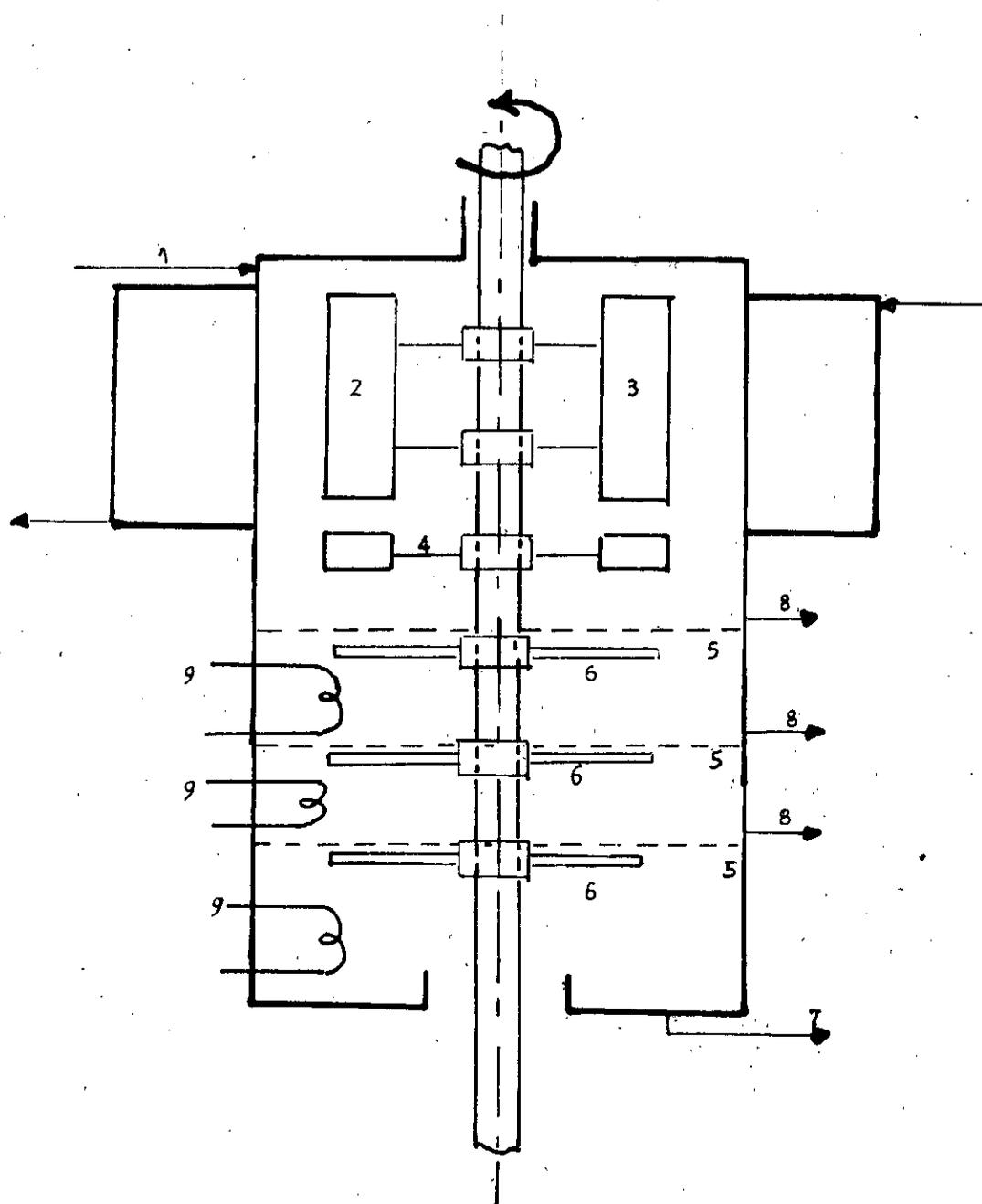


figure: n° 12



1: arrivée du produit

2: raclettes

3: réfrigérant

4: 6. agitateurs

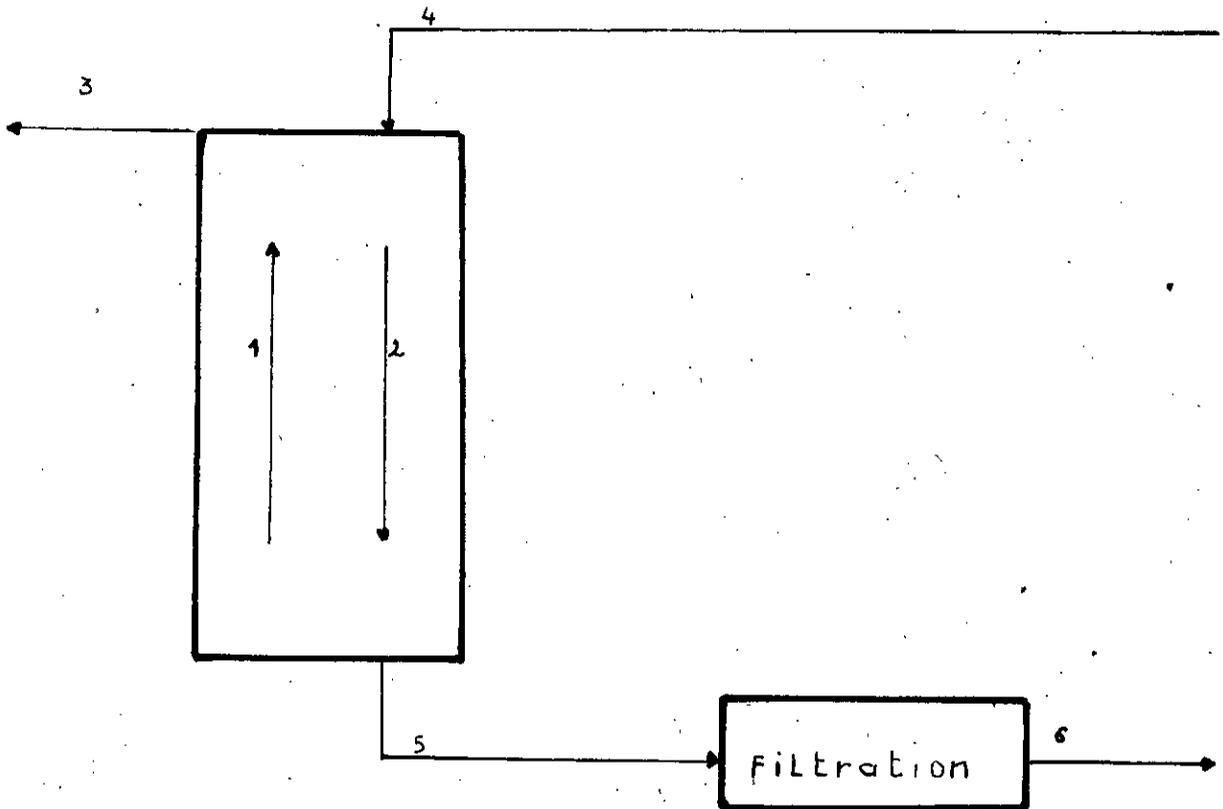
5: filtre

7: sortie de liqueur mère

8: soutirage de cristaux

9: résistance chauffantes

Figure n° 13



1, 3 : liqueur mère  
 4 : charge (cristaux non purs)  
 6 : cristaux purs

2 : cristaux  
 5 : cristaux

figure n° 14

### I.7.2.3 Procédé par zones de fusion (17,22.)

Ce procédé de cristallisation fractionnée permet la purification de produit par une série d'étapes contrôlant la répartition des impuretés solubles, ou des solutés dans les cristaux. La première application de ce procédé fût la purification du Germanium pour la fabrication des diodes et transistors.

La méthode a ainsi acquit une utilisation mondiale pour les semi-conducteurs.

Industriellement, on cherche peu et uniquement dans des cas précis, à obtenir des quantités réduites pures, de métaux.

Cette méthode est surtout utilisée pour la purification des produits organiques.

Dans les méthodes de séparations telles que la distillation et l'extraction, deux phases sont mises en contact par une interface qui permet l'établissement de l'équilibre entre elles par le phénomène de diffusion dans chaque phase avec un transfert de matière entre les deux phases, à travers l'interface. Par contre dans ce procédé, la séparation est réalisée par l'avancement de l'interface liquide-solide, à l'intérieur du solide. Elle est due aux mouvements à contre courant des phases durant la cristallisation.

## I.8./ Principe de la cristallisation

La cristallisation fractionnée consiste à effectuer des cristallisations successives d'une solution contenant beaucoup de solutés, pour obtenir une purification poussée d'un constituant de la solution, ou des fractions plus ou moins pures de ses solutés.

### I.8.1./ Cristallisation en colonne(10,11,18,17)

En conduisant une cristallisation à l'intérieur d'une colonne avec un écoulement à contre courant il s'établit un équilibre entre la phase solide qui se forme et la phase liquide.

Cet équilibre peut produire un produit de plus grande pureté que dans une cristallisation ou une distillation conventionnelle. Le procédé concernant cette cristallisation en question consiste à former une phase solide soit d'une façon interne ou externe. Puis la transporter à travers la phase liquide qui se déplace à contre courant et enrichi de reflux. La difficulté dans la pratique de cette technologie réside dans le contrôle du mouvement de la phase solide à la différence avec la distillation qui utilise les différences de densités entre la phase liquide et la phase vapeur. Les points de fusions impliquent le contact de la phase solide et liquide qui ont des propriétés physiques identiques. Les densités sont fréquemment très proches les unes des autres et la formation de la phase solide par dépôt peut être lente et inefficace. La question de la conception de l'équipement pour réaliser une cristallisation dans une colonne a résulté d'une myriade de configurations en vue d'accomplir un mouvement de la phase solide fiable, produit de grande pureté et un ajout de chaleur efficace.

#### I.8.2./ Cristallisation en cascade (10,16).

Ce procédé fonctionne à contre courant, il est à retenir que pour séparer deux produits A et B dont les températures de cristallisations sont très différentes, (caractéristiques très voisines) B étant en petite quantité par rapport à A. La séparation par cristallisation donne deux fractions l'une riche, l'autre pauvre en B. Le rendement de la séparation est le rapport entre B recueillie dans la fraction riche et le degré de l'enrichissement de cette fraction ainsi obtenue. Il existe un degré d'appauvrissement de l'autre fraction, le maximum de séparation sera obtenu en balançant ces deux rapports. La variation d'entropie à un stade est fonction du rendement en B dans ce stade et du logarithme de l'enrichissement de la fraction riche en B. Ces deux facteurs étant ajoutés au rendement et à l'appauvrissement de l'autre fraction en B, en tenant compte des signes. Quand l'entropie dépend de l'état initial et final, mais indépendant du procédé employé pour la séparation, d'où l'efficacité de cette dernière.

De ce fait, le mélange de fractions riches ayant un nouveau stade opératoire où le mélange de fractions pauvres, conduit à un accroissement de l'entropie et améliore la séparation. Au départ il existe une fraction 1 de A à laquelle on fait subir une série de séparations (stades). Chaque stade étant représenté par une série de rectangles placés sur une ligne (fig n°I.15).

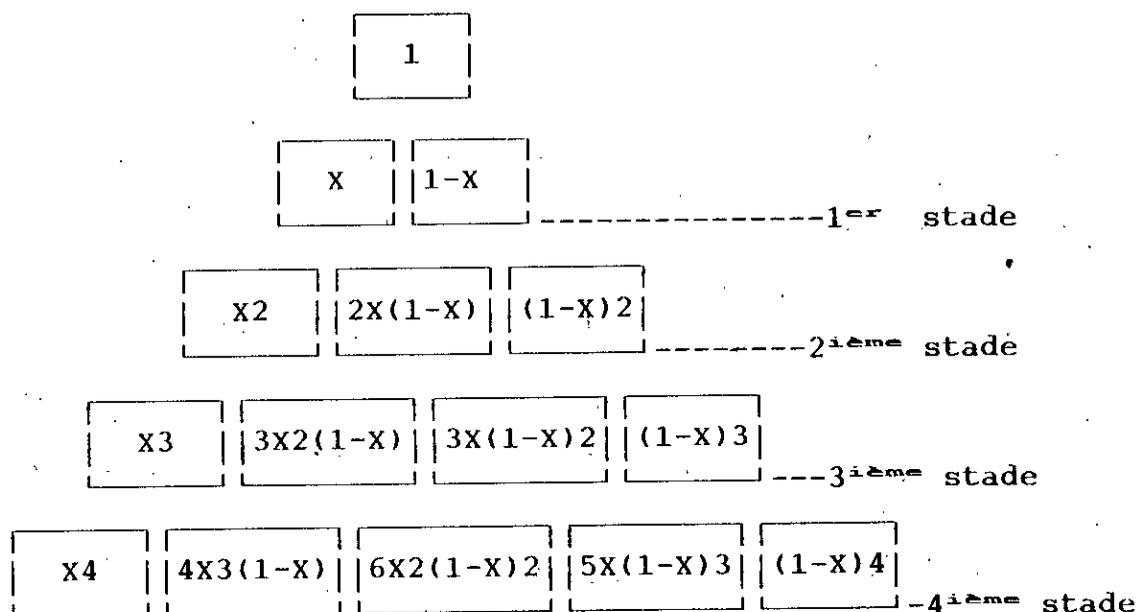


Fig n° 15 : Cristallisation fractionnée en cascade

Au premier stade on a :

$$x \quad \text{et} \quad 1-x$$

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

$$x + (1-x) = 1$$

On suppose que le rapport de séparation des cristaux est constant

dans tous les stades :

Au deuxième stade on aura donc :

$$X \cdot X = X^2 \quad \text{fraction riche à gauche.}$$

$$X(1-X) \quad \text{fraction riche à droite.}$$

Mais  $(1-X)$  traité de la même façon donne une fraction riche.

$$(1-X)(1-X) = (1-X)^2$$

On mélange comme indiqué les fractions pauvres et riches .

$$X(1-X) + X(1-X) = 2X(1-X)$$

La somme de la deuxième ligne horizontale est :

$$X^2 + 2X(1-X) + (1-X)^2 = 1$$

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

$$X^2 \cdot X = X^3$$

$$X^2(1-X) + 2X(1-X)X = 3X^2(1-X)$$

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

$$X + (1-X) = 1$$

La fraction riche sur la diagonale droite est représentée par  $X^n$  et la fraction pauvre sur la diagonale de gauche est représentée par  $(1-X)^n$  .

## I.9./ Appareils de cristallisations

### I.9.1./ Cristalliseurs en colonne .

Les cristalliseurs en colonne ont été systématisés soit dans des appareils dont les alimentations ou point d'introduction de la charge sont soit en bout de colonne ou au milieu de la colonne dépendants en ce que le point de charge est en amont ou en aval de la section où se forme les cristaux .

### I.9.1.1./ Colonne de cristallisation avec alimentation en bout (fig n°16) (23).

Il est commercialisé par la séparation des xylènes. Les cristaux formés par l'intermédiaire d'un réfrigérant par grattement de la surface de l'échangeur, puis le produit obtenu est introduit en haut de la colonne. Ce type de colonne ne dispose pas d'un système mécanique interne qui puisse transporter les solides formés, mais à la place compte sur un gradient hydraulique pour former les solides à circuler à travers la colonne à l'intérieur de la zone de fusion. Le liquide résiduel est conduit à travers un filtre directement au dessus du fondeur.

En fin un piston pulsateur améliore le produit de charge et assure l'efficacité et la fiabilité de la colonne.

### I.9.1.2./ Colonne de cristallisation horizontale avec alimentation centrale (fig n°17) (24).

Il est commercialisé pour la purification continue du naphthalène et du para dichloro-Benzène.

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

## I.9.2./ Autres types de cristalliseurs

### I.9.2.1./ Cristalliseurs à alimentation centrales (18).

Ce type de cristalliseur à été utilisé commercialement sur une échelle préparative et la colonne est verticale, et sert de transporteur. Dans ce cas la phase solide est formée dans la section munie d'un réfrigérant et donc est conduite vers le bas de la colonne de manière contrôlée par rotation spirale avec ou sans oscillations verticale (fig n°18).

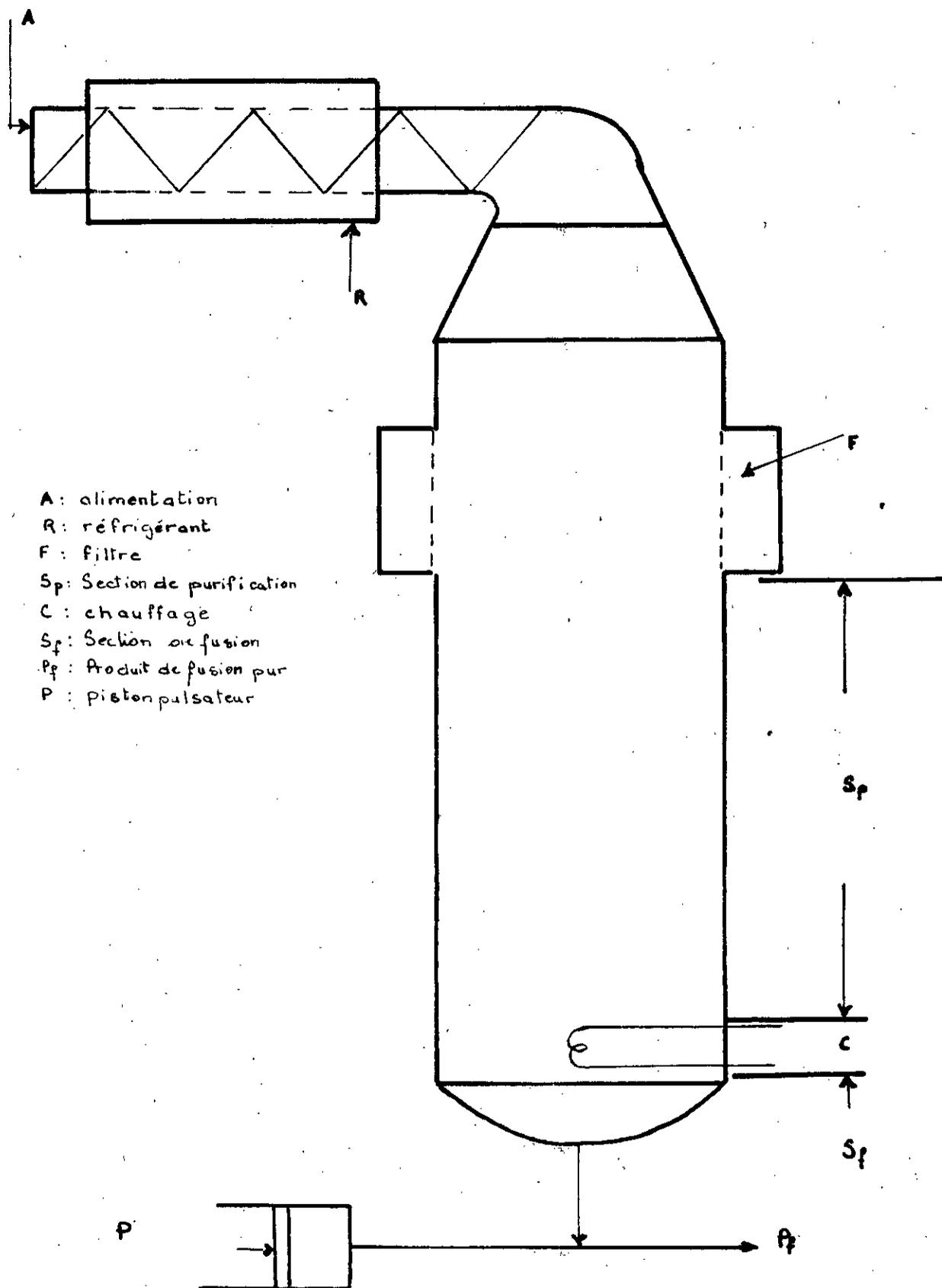


Figure n° 16 Colonne de cristallisation avec alimentation en bout

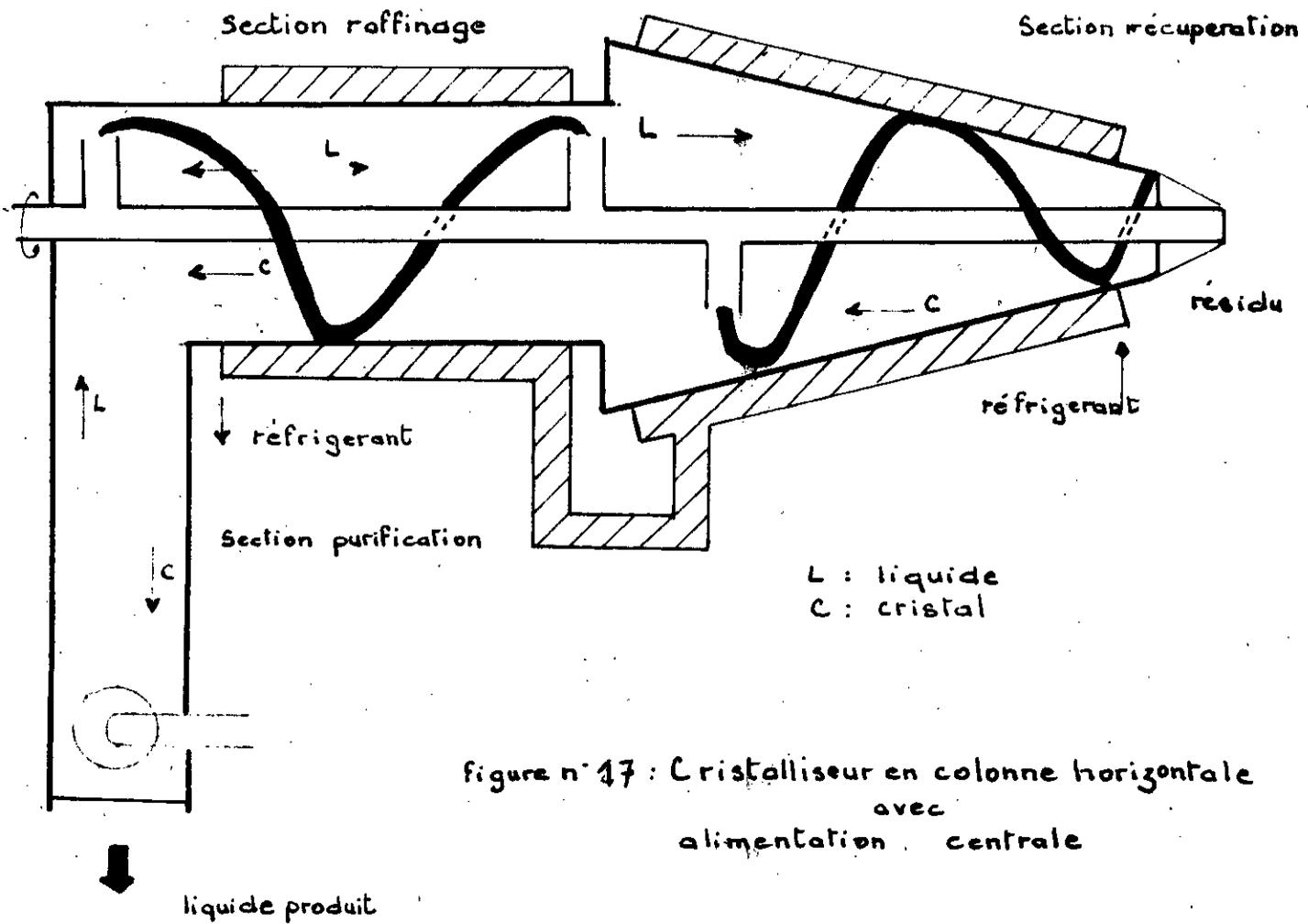


Figure n° 17 : Cristalliseur en colonne horizontale  
avec  
alimentation centrale

### I.9.2.2./ Cristalliseur à tambour immergé (15).

Actuellement la séparation des différents mélanges est utilisée d'une manière plus large qui est la cristallisation fractionnée, une des méthodes étant la cristallisation massique utilisée pour l'obtention des sels non organiques surtout pour les incrustacés sur la surface des échangeurs de chaleur .

Lors de la cristallisation des solutions acquises , on utilise des cristalliseurs avec des éléments tournants .

La particularité de ces appareils est la présence d'une rotation avec une vitesse de rotation par rapport à la surface. Le cylindre à refondre peut être soit simple soit tubulaire , partiellement ou totalement immergé dans la solution .

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

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

Le modèle présenté par la figure n°19, constitue un cylindre placé dans le corps du cristalliseur qui par l'aspect externe est munie d'une chemise pour la dissolution de la suspension au moment de l'alimentation . Il possède un agitateur à quatre palettes posées en dessous du cylindre et un couvercle supérieur plat soudé à une cloison pour aider les cristaux à être poussés vers l'extérieur, la distance qui sépare cet élément du cylindre est de 5 à 10 mm .

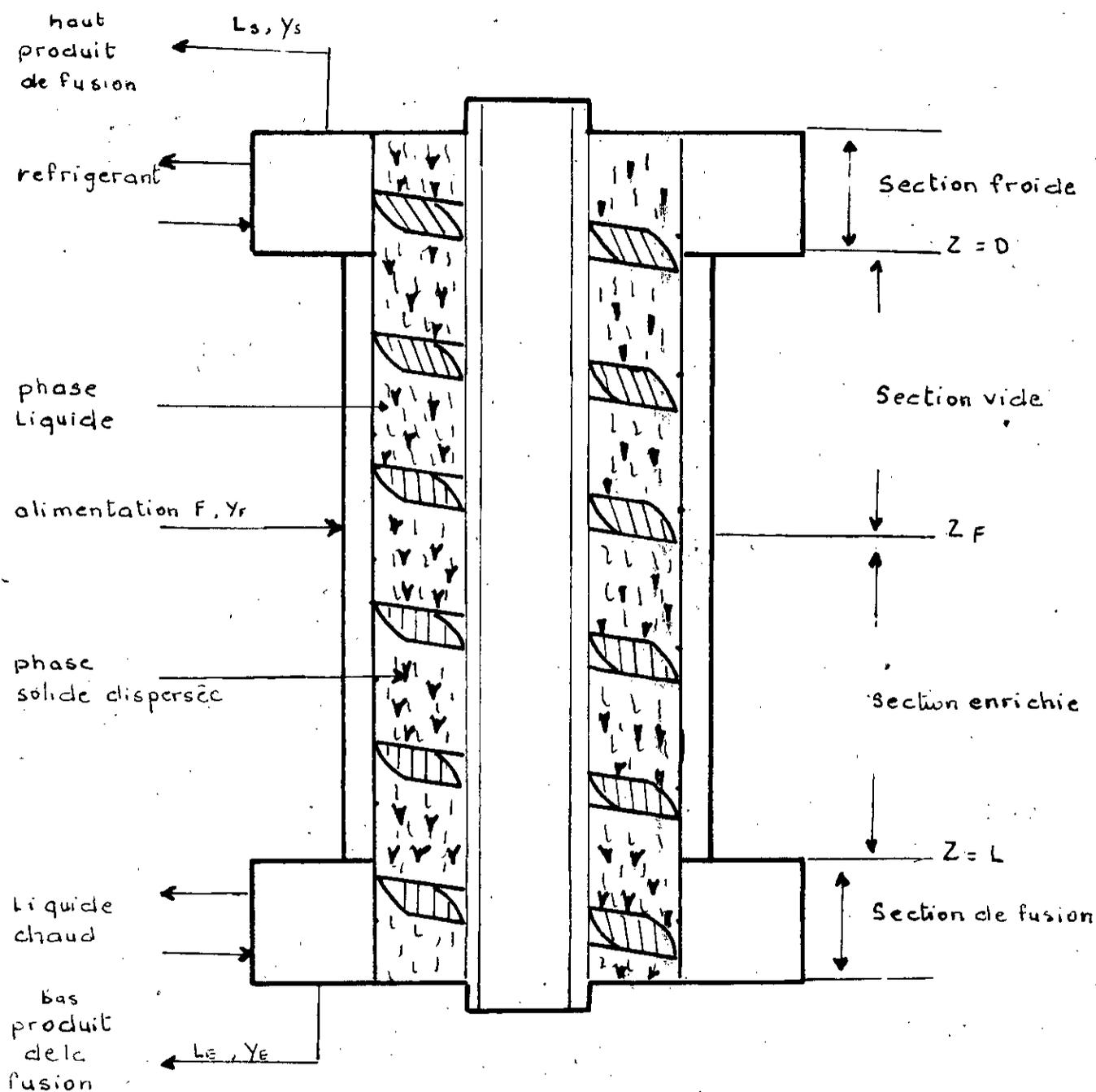


Figure n°18 Colonne de cristallisation avec alimentation centrale  
le transporteur de type spirale

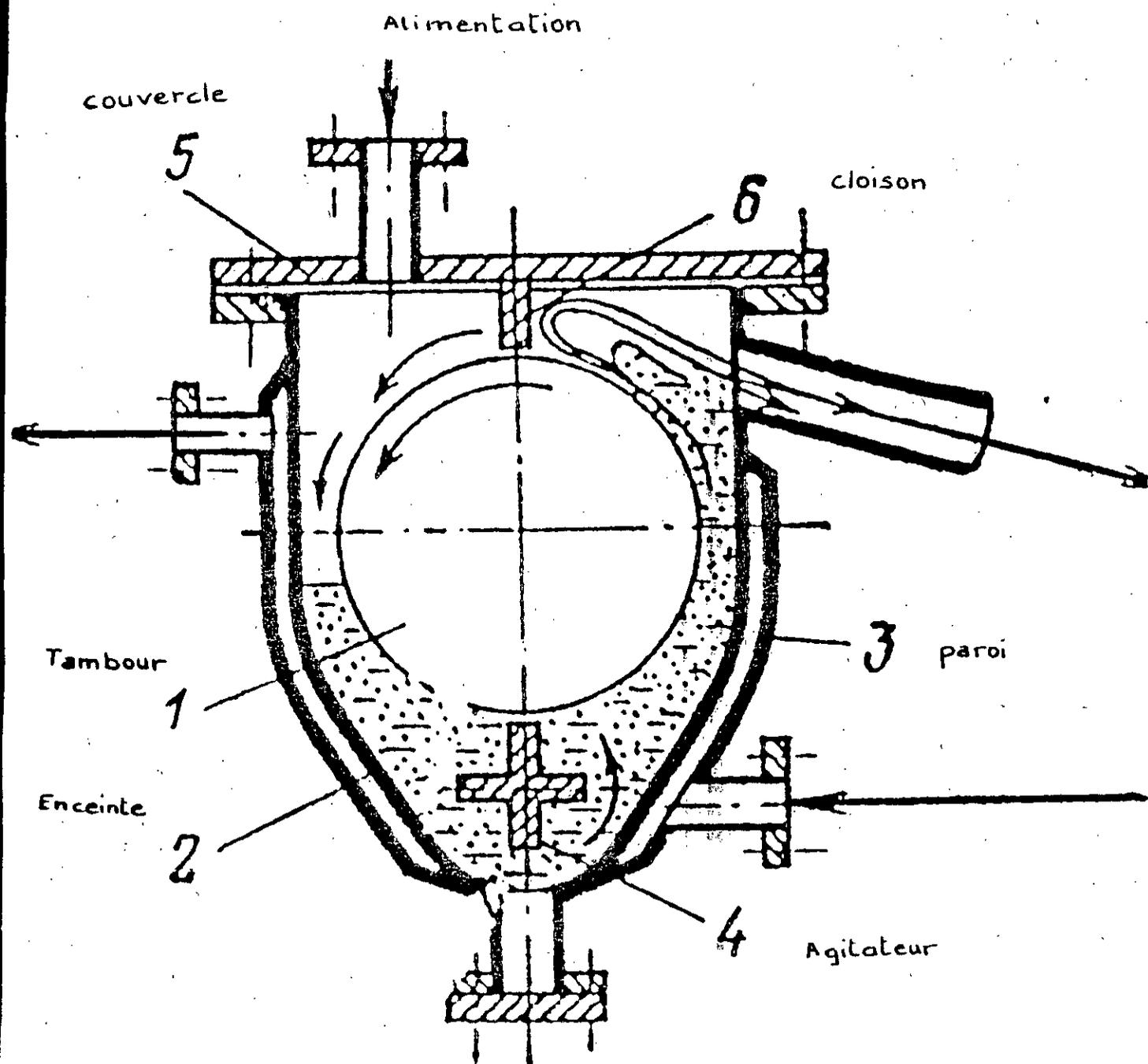
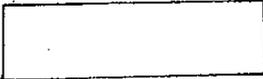


Figure n° 19: Cristalliseur à Tambour

 ***PARTIE EXPERIMENTALE***

## II.1./ Introduction

Dans le cadre de cette recherche , nous nous sommes fixés pour but de travailler sur deux types d'appareils de cristallisation fractionnée , le premier qui a été conçu lors d'un travail précédent et que nous avons amélioré et remis en état dit "appareil de cristallisation en colonne".le second que nous avons conçu et réalisé est un appareil de cristallisation dit "en cascade".

les deux appareils sont susceptibles de séparer des mélanges de d'hydrocarbures difficilement séparables autrement en des fractions plus ou moins étroites contenant un constituant principal en très grande majorité et d'autres constituants en faibles quantité.

\* La conception du premier appareil est basée sur le principe de la distillation fractionnée des mélanges d'hydrocarbures tout le long d'une colonne de cristallisation. Ce dernier présentait des inconvénients comme nous le verrons dans l'opération de soutirage des fractions obtenues après la cristallisation ,n'étant pas d'un maniement facile, nous avons concentré nos efforts dans la conception et la réalisation d'un autre appareil de cristallisation fractionnée en cascade.

Cet appareil est en mesure de séparer des mélanges d'hydrocarbures en des fractions relativement pures . De la même manière nous nous sommes basés sur le principe de la distillation fractionnée et sur l'existence d'un gradient de température le long de la colonne divisé en une série d'étages.

Compte tenu de l'étude théorique faite sur la solubilité nous avons choisi un système basé essentiellement sur l'existence d'un gradient de température le long de la colonne de cristallisation.

Si nous considérons un mélange de deux corps purs A et B cristallisant respectivement aux températures  $T_A$  et  $T_B$  et nous introduisons dans une colonne où règne un gradient de température , situé entre  $T_A$  et  $T_B$  .

Deux cas peuvent se présenter :

\* Gradient croissant allant du bas vers le haut.

Si  $T_A > T_B$ , le corps A atteint la sursaturation plus rapidement que B, c'est à dire qu'il cristallise donc en premier, la solution s'appauvrit alors progressivement du soluté A, et s'enrichi simultanément en soluté B.

Pour que cette opération puisse avoir lieu, il faudrait créer des conditions hydrodynamiques qui permettent aux cristaux (A) de flotter au dessus de la solution liquide, dans la région proche de  $T_A$ , et le liquide serait refoulé progressivement vers la zone proche de B. Comme il est fortement enrichi en B il atteindrait la sursaturation et cristalliserait.

Dans ce cas, le problème impliquerait un mouvement à contre courant des cristaux(A) dans le liquide.

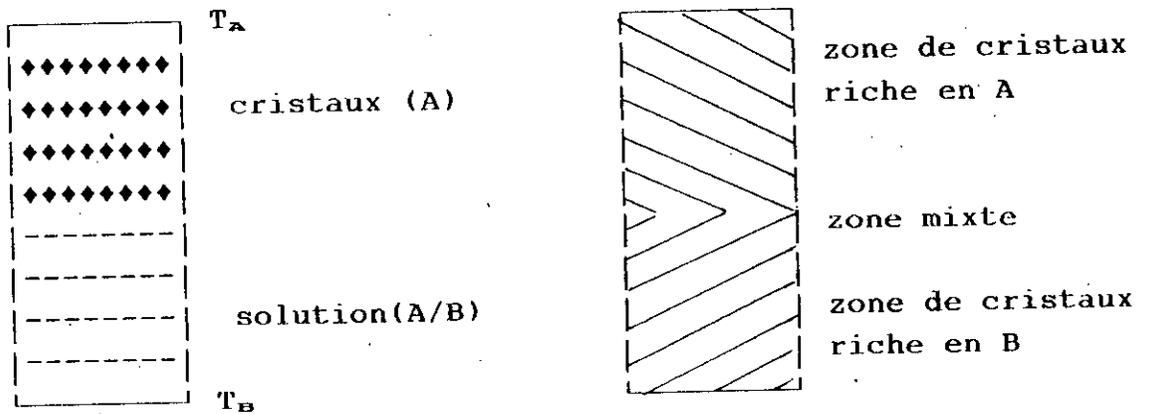


figure n° II.1a

\* Gradient décroissant allant du bas vers le haut.

C'est le cas inverse qui se présente, pour que la séparation ait lieu, il faudrait qu'il existe des conditions hydrodynamiques qui permettent aux cristaux (A) de migrer vers le bas de la colonne et au liquide enrichi en B d'être refoulé progressivement vers le haut de la colonne. Ce dernier atteindrait par conséquent la sursaturation et cristalliserait dans la région proche de  $T_B$  et de la même manière les cristaux (A) se déplaceraient à contre courant de la solution.

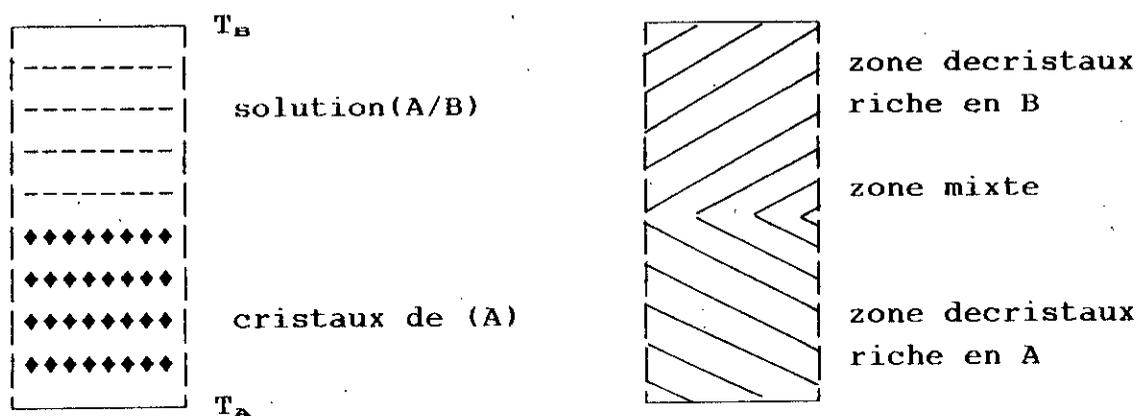


figure n° II.1,b

## II.2./ Appareil de cristallisation en colonne

### II.2.1./ Introduction

La réalisation d'un fractionnement par cristallisation nécessite le passage par deux étapes successives:

- \* Réalisation de l'opération de cristallisation fractionnée et l'obtention d'un "barreau solide" constitué des différents substances solidifiées le long de la colonne.
- \* Réalisation des opérations "fusion, soutirage" au niveau des différents étages de la colonne.

L'étude de cet appareil comprend donc deux importantes parties:

- \* L'étude du circuit électrique permettant la réalisation de la première étape .
- \* L'étude du circuit électrique chauffant et du montage de la colonne permettant la seconde étape.

### II.2.2./ Description de l'appareil

Cet appareil se compose essentiellement de quatre (04) parties:

- \* une enceinte adiabatique ou vase DEWAR.
- \* une colonne de fractionnement .
- \* un système électrique de fractionnement .
- \* un système de mesure de température .

II.2.2.1./ Enceinte adiabatique : conçue sur le principe du vase DEWAR destinée à contenir le réfrigérant puis la colonne de fractionnement,, ainsi que le système de soutirage .  
Deux enceintes ont été réalisées .

\* Un vase DEWAR de capacité (960 cm<sup>3</sup>): il a été réalisé en constituant un assemblage de deux tubes concentriques en laiton soudés à deux plaques circulaires de même nature. Ces deux tubes sont séparés par une rondelle en porcelaine fixée entre les deux plaques à l'aide d'une rondelle en "plexiglass" qui a été collée entre les deux tubes à l'autre extrémité pour former l'ensemble .

Pour réaliser le pompage de l'air qui existe entre les deux tubes , le tube extérieur est percé d'un trou relié à un robinet à vide . un autre tube servant au pompage est relié à une pompe à vide .

Cette opération ( le pompage ) est réalisée au début de chaque opération de fractionnement , afin d'obtenir un vide qui servira à diminuer le transfert de chaleur par convection entre les deux tubes du vase DEWAR.

Un autre tube plus grand en laiton est soudé à une plaque circulaire de même nature, ce dernier sert de couvercle extérieur pour diminuer le transfert de chaleur par conduction , il existe entre ces deux tubes de la laine de verre , de la même manière un grand bouchon en caoutchouc est placé en haut du vase.

Enfin, à l'aide d'une couverture en papier aluminium à l'extérieur, pour diminuer considérablement le transfert de chaleur par un réfléchissement des rayonnements du milieu extérieur (fig n° II.2a, b).

\* Un deuxième vase DEWAR de capacité (15l) : disponible au laboratoire et sa surface extérieure est enveloppée aussi d'une couverture en papier aluminium pour réfléchir les rayonnements arrivant de l'extérieur .

Enfin comme le verre est un mauvais conducteur de chaleur , il a été choisi comme matériau, pour permettre l'élimination du transfert de chaleur par conduction (fig n° II.3) .

#### II.2.2.2./ Colonne de fractionnement.

Cette colonne a été réalisée en pyrex, car c'est un matériau qui est en mesure de résister à de grands écarts de températures . Deux types de colonnes on été réalisés :

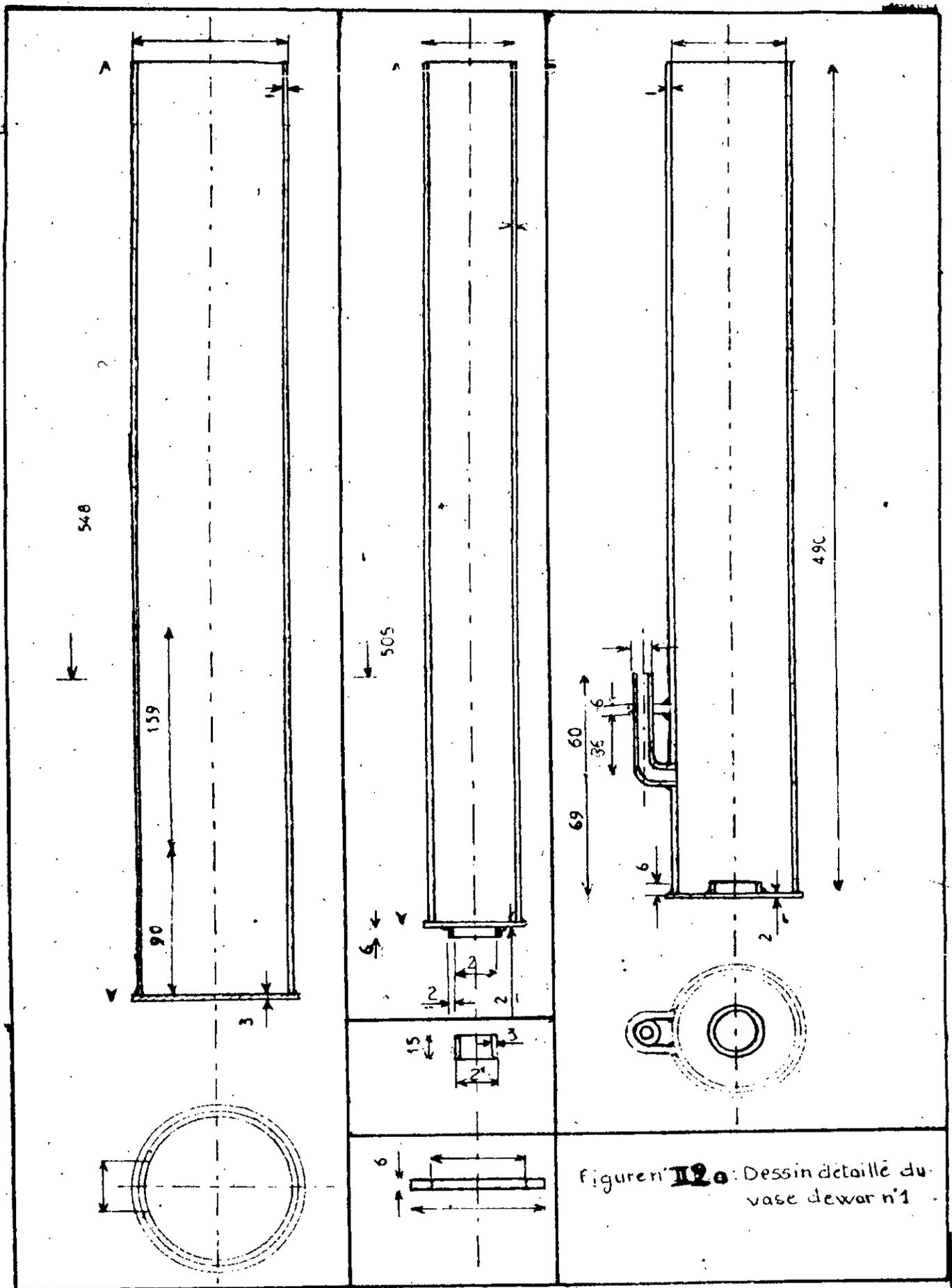
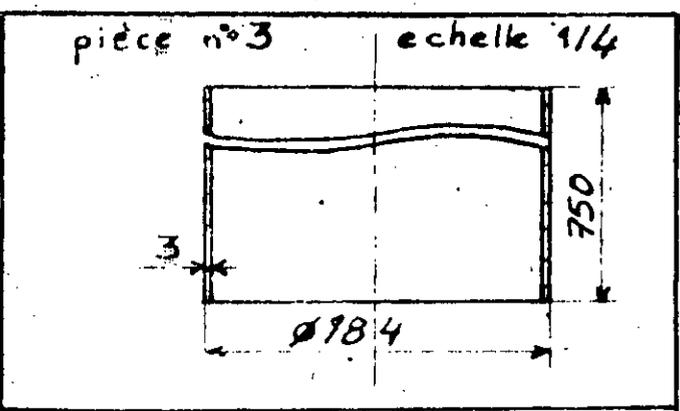
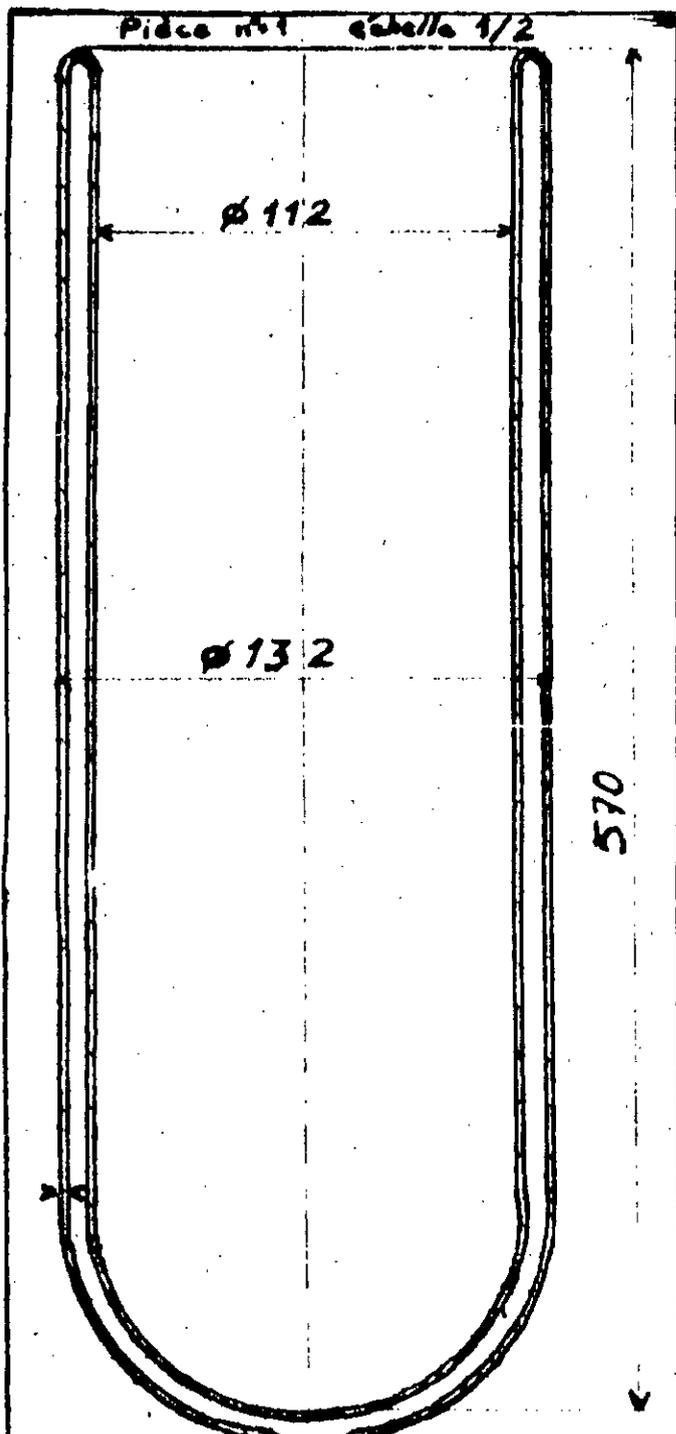


Figure n° 120: Dessin détaillé du vase de wor n°1





53

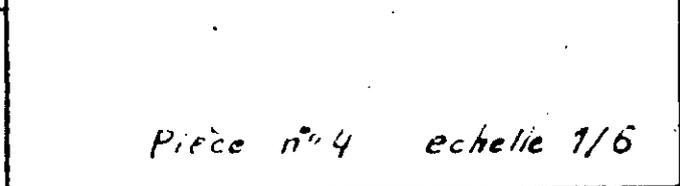
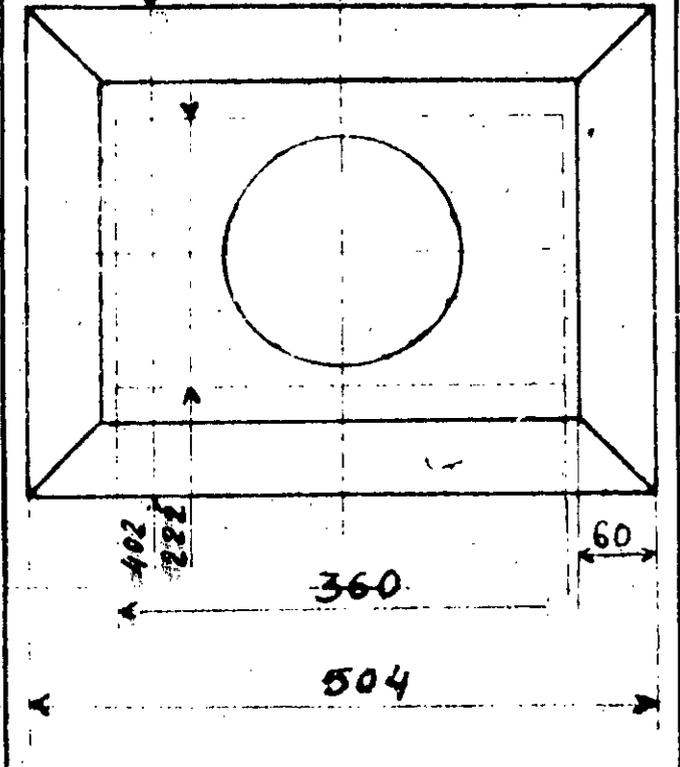
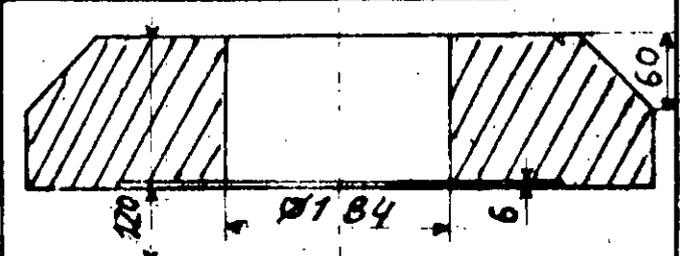


figure n° II.30: Dessin détaillé du vase de war n°2

\* Colonne n° 1: Il s'agit d'une colonne simple comportant une série de tamis disposés sur des rondelles "en pyrex" soutenus par un tube de soutirage "en pyrex". Au dessus de chaque tamis des ouvertures ont été réalisés sur le tube principal, pour permettre le soutirage au niveau de chaque étage (fig n°II.4).

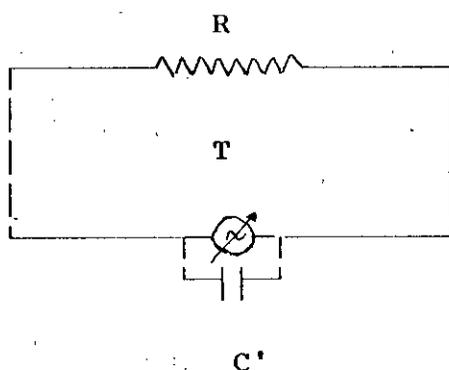
\* Colonne n° 2: Dans ce cas la colonne est fermée et comporte une série de tubes possédant chacun un rodage extérieur sur la partie inférieure, et un autre rodage intérieure sur la partie supérieure. Ces rodages permettent aux différents tubes de s'emboîter entre eux. Au niveau de chaque tube se trouve une sortie tubulée servant de voie de soutirage. Le tube inférieur de fin de colonne est fermé par le bas (fig n°II.5).

### II.2.2.3./ Système électrique de fractionnement, soutirage.

Les résistances à travers lesquelles passe le courant sont isolées de l'extérieur par une gaine spéciale.

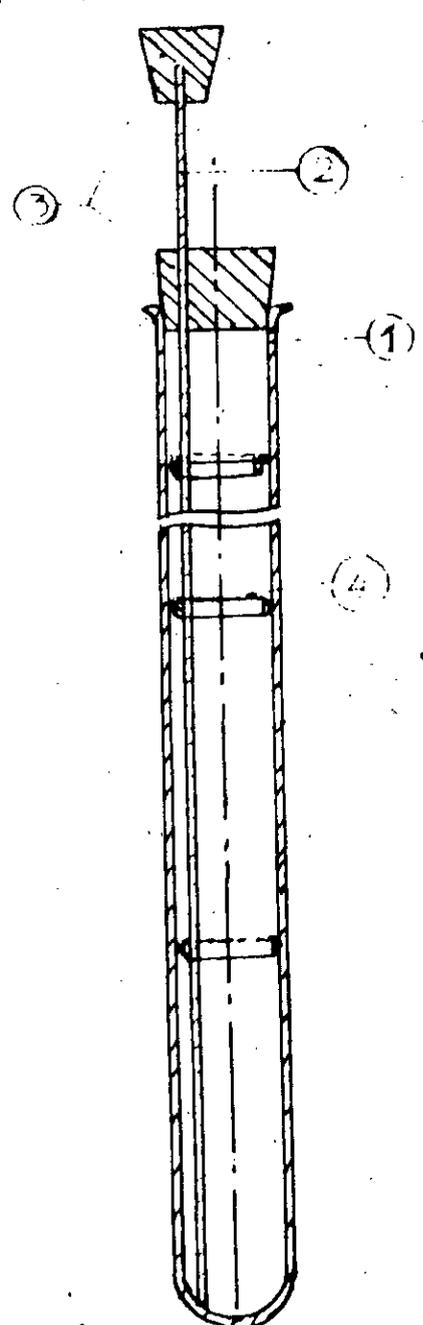
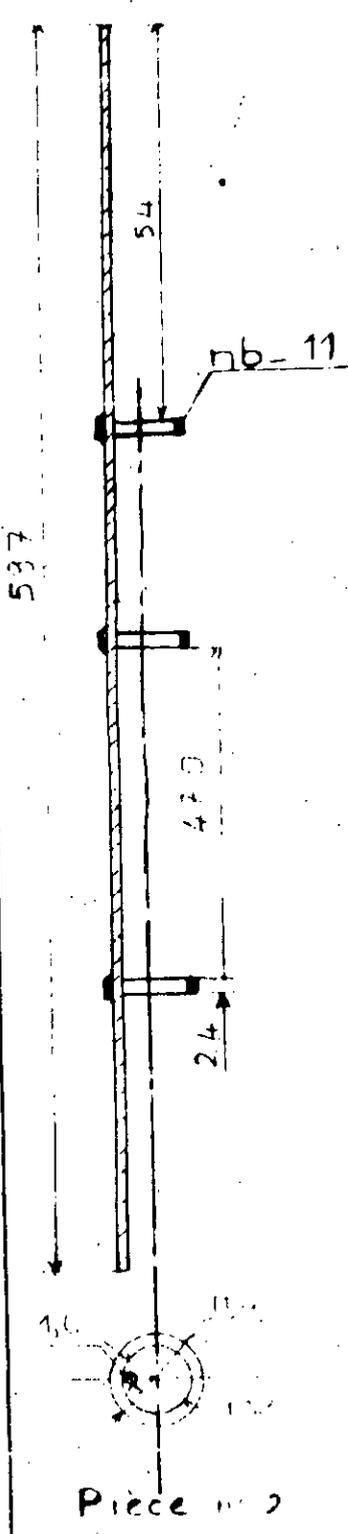
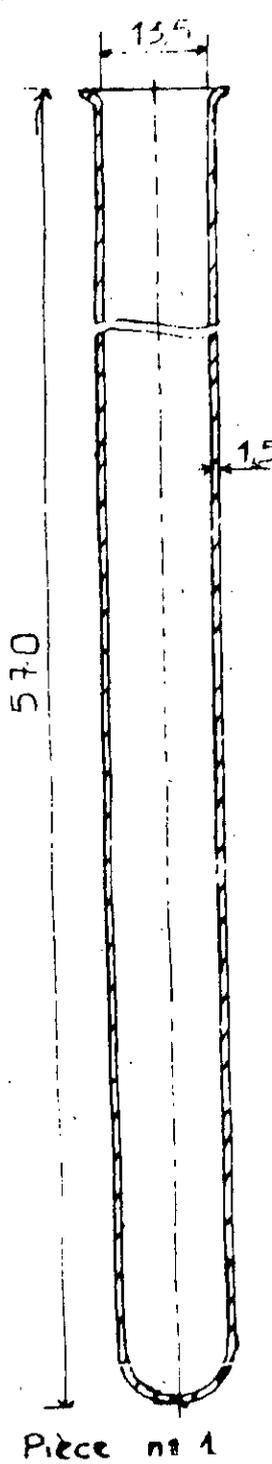
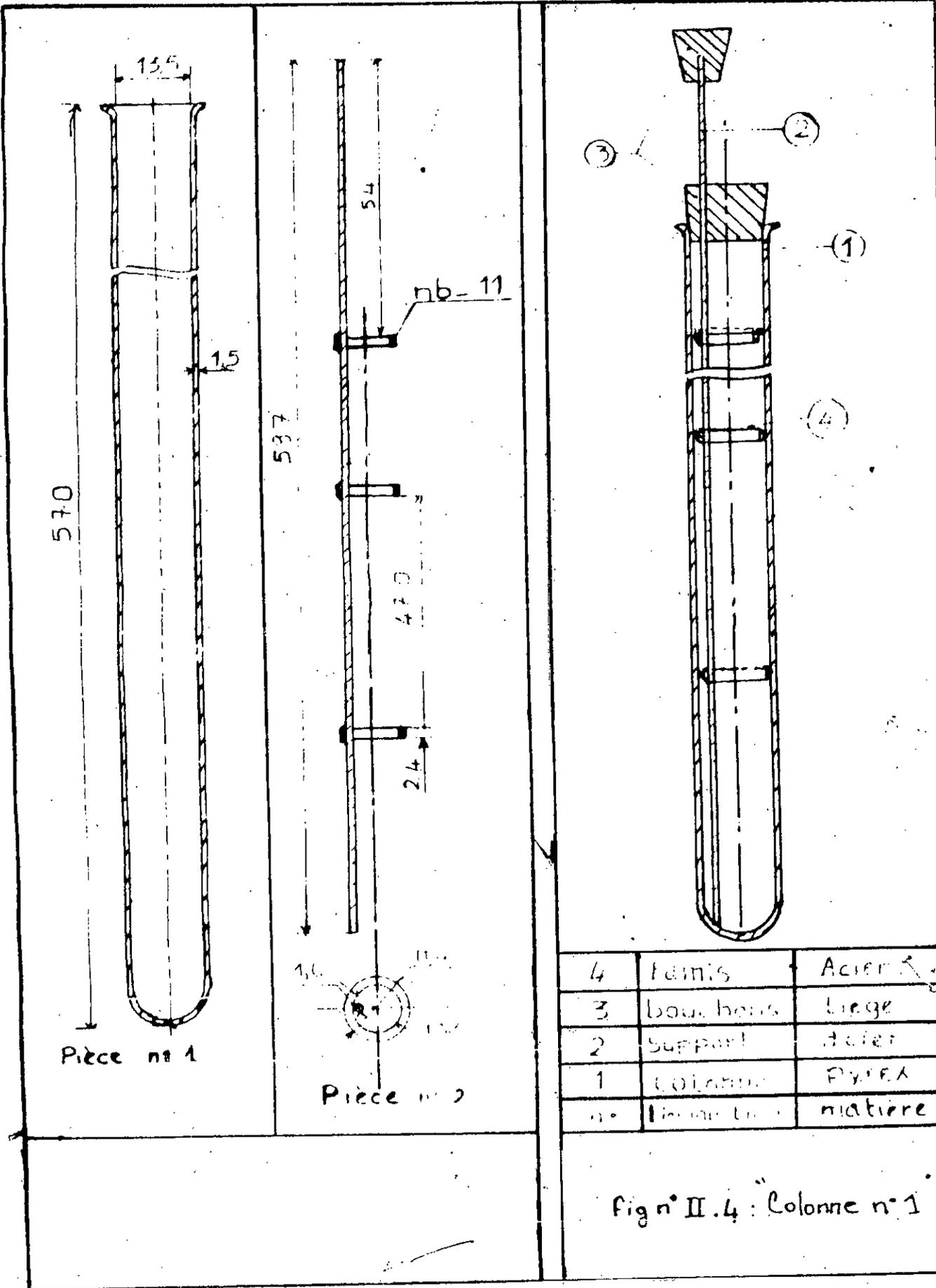
#### \* Circuit électrique de fractionnement.

Il comporte principalement un enroulement chauffant constitué d'une résistance ( R ) relié à un transformateur variable de tension lequel est relié à son tour à une source de courant. la résistance est disposée le long de la colonne (fig n°II.6) et a été enroulée de telle sorte que les spires soient espacées d'un pas croissant d'une extrémité à l'autre de la colonne, donc les quantités d'énergies dégagées à chaque niveau, de la colonne croissent au fur et à mesure que le pas de l'enroulement diminue. A cet effet, pour une valeur de tension fixée grâce au transformateur variable de tension, le gradient de température évolua dans le sens croissant de l'enroulement, et la variation de chaleur croît. La rapidité de cette évolution croît avec la tension (fig n°II.7).



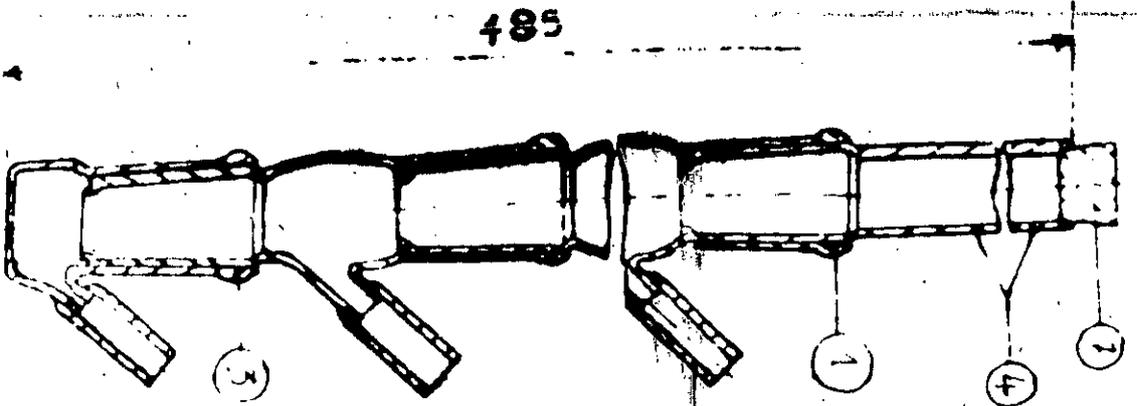
R : Résistance  
T : Transformateur  
C' : Source de courant

figure n°II.7: Circuit électrique de fractionnement



4	ferrule	Acier
3	bouchon	liège
2	Support	acier
1	colonne	Pyrex
n°	Dimension	matière

Fig n° II.4 : Colonne n°1



7	1	bouchon	polystyrène
6	10	tubulure	polystyrène
4	1		pyrex
3	1		pyrex
1	8		pyrex
n°	n°	Désignation	matière

Figure n° 5 : Colonne n° 5

T: température  
Q: quantité de  
chaleur  
dégagée

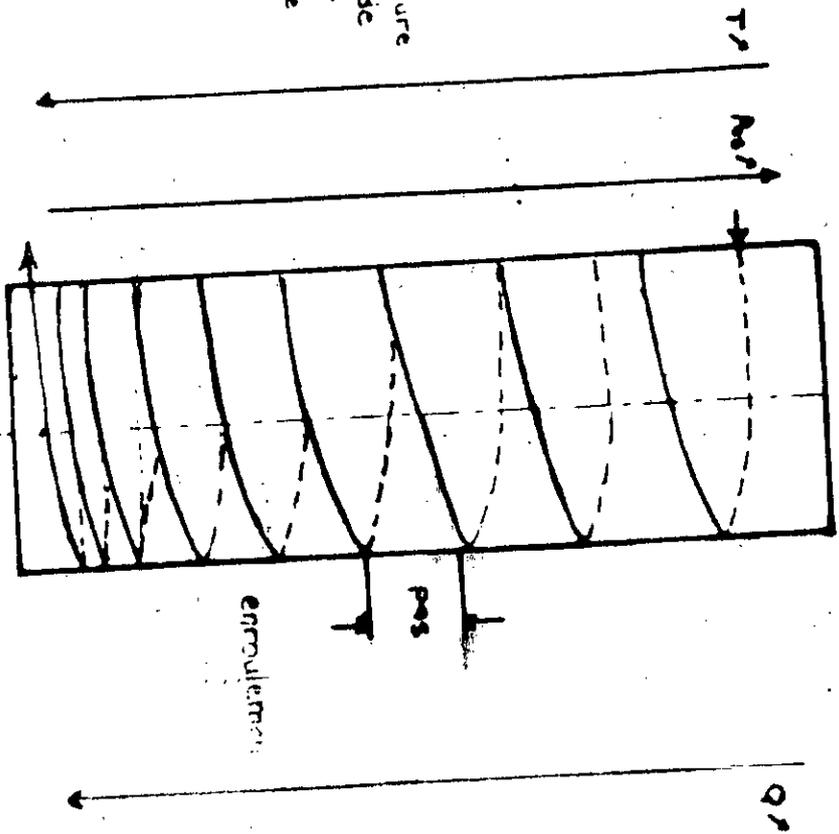


Figure n° 6

### \* Circuit électrique de soutirage

Après l'opération de cristallisation fractionnée, et la formation du barreau solide, l'étape de soutirage peut être envisagée. Cette opération se réalise de deux manières:

- En débouchant la colonne à l'air libre. Au contact avec l'atmosphère le bout du barreau fond et est donc recueillie en découvrant, à chaque fois le bout on récupère la partie fondue. C'est donc un procédé essentiellement discontinu.

- En plus de l'enroulement chauffant, on met en place un circuit de fusion, constitué principalement d'enroulements simples, situés au niveau de chaque étage. Ces enroulements sont reliés en parallèles au transformateur par l'intermédiaire d'un commutateur permettant de sélectionner la résistance à chauffer, c'est à dire l'étage où s'opère le soutirage. C'est un procédé qui peut convenir à une utilisation en continu (fig n°II.8)

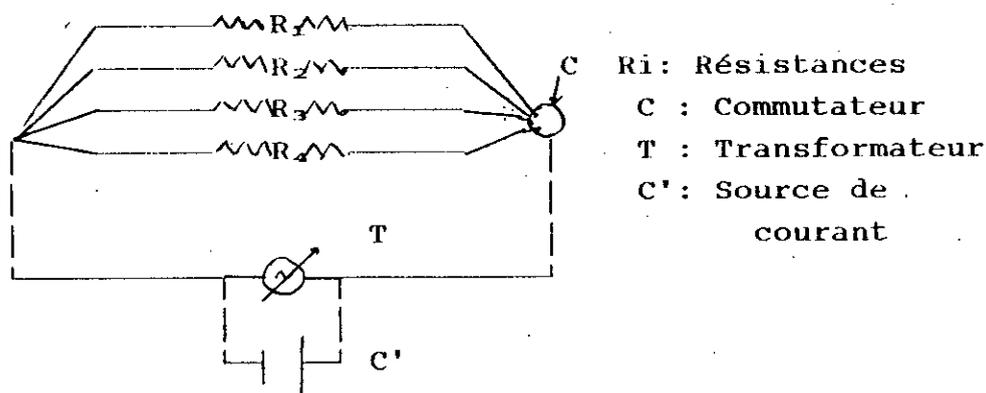
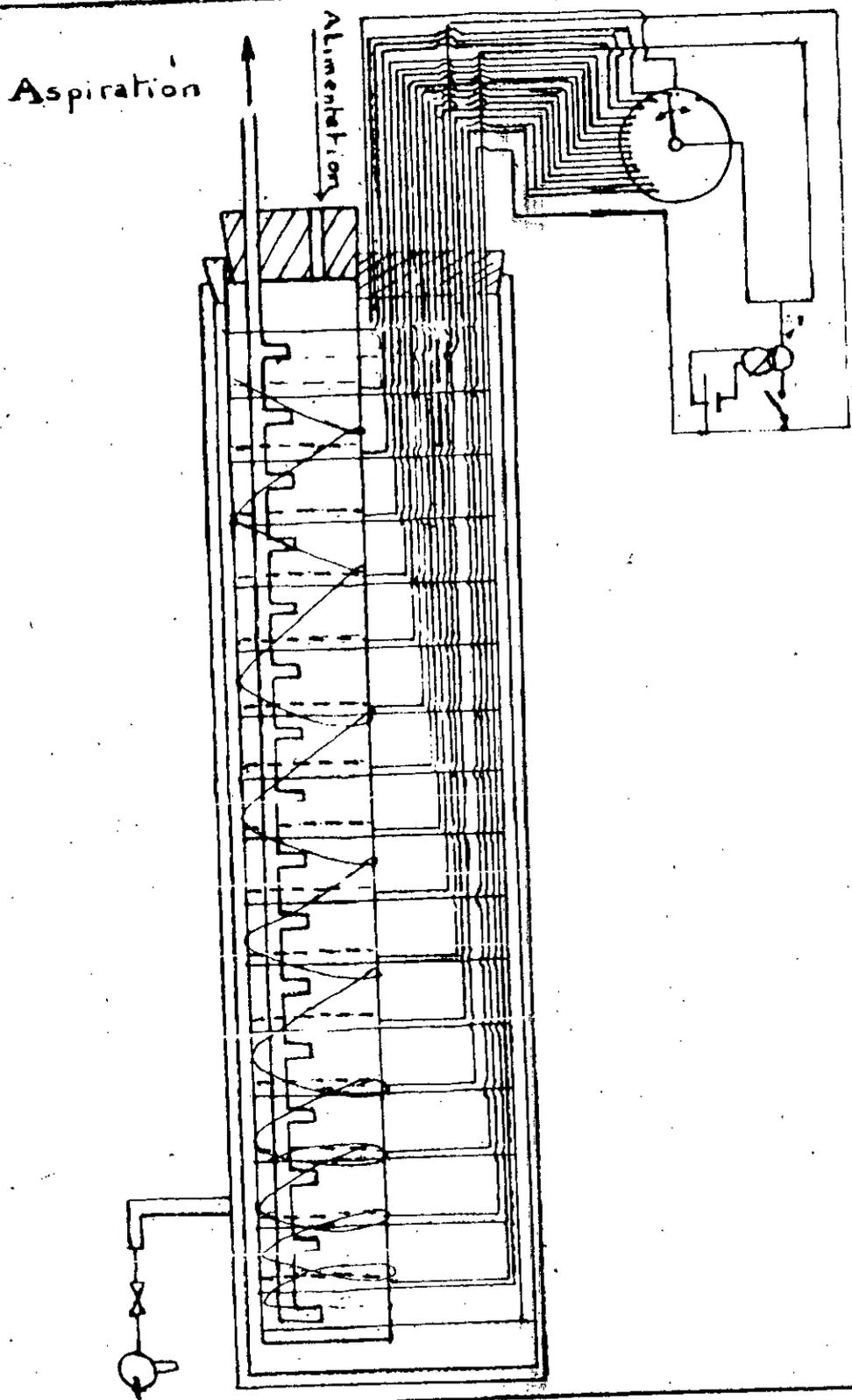


fig n°II.8: Circuit électrique de soutirage

#### II.2.2.4./ Système de mesure de température .

Pour la mesure des températures, il existe deux thermocouples (fer-constantan) reliés à l'enregistreur de tension par un commutateur. Le premier est plongé dans le réfrigérant, et donc permet le contrôle de la température. Le second par contre est plongé dans le tube de soutirage, et permet le suivi de l'évolution de la température de la solution au niveau de chaque étage (fig n°II.9).



fig<sup>n</sup> II 9 : circuit électrique  
permettant la  
mesure de la température

### II.3./ Méthodes d'utilisations de l'appareil.

Cet appareil présente deux possibilités d'utilisation à savoir:

\* **En discontinu** : Ce montage comporte bien sûr la colonne de fractionnement munie d'un système de fractionnement soutirage , ainsi que le système de mesure de température . L'ensemble est complètement plongé dans le réfrigérant contenu dans le vase DEWAR et la charge à fractionner est introduite en une fois; Cette méthode à été retenue dans le cadre de notre travail .

\* **En continu** : En plus du montage précédent la colonne est munie d'une entrée réservée , capable de recevoir la charge en continué . Cette entrée est disposée sur le bouchon en polystyrène . Au fur et à mesure que le soutirage s'opère, et une fois que l'équilibre est atteint l'alimentation peut se faire , il y a donc possibilité de fonctionnement simultané du fractionnement et du soutirage.

## II.4./ Mise en service de l'appareil de cristallisation en colonne

### II.4.1./ Etalonnage des thermocouples.

Cette opération a nécessité la réalisation du montage ci contre qui consiste à introduire un tube à essai contenant de l'éthanol à l'intérieur du vase DEWAR où nous avons versé au préalable de l'azote liquide. A l'aide d'un thermomètre et d'un thermocouple relié à un enregistreur de tension nous avons pu suivre l'évolution de la température de l'éthanol en notant pour chaque température la position du traceur de l'enregistreur respective. (fig n°II.10)

Nous avons réalisé cette opération trois (3) fois.

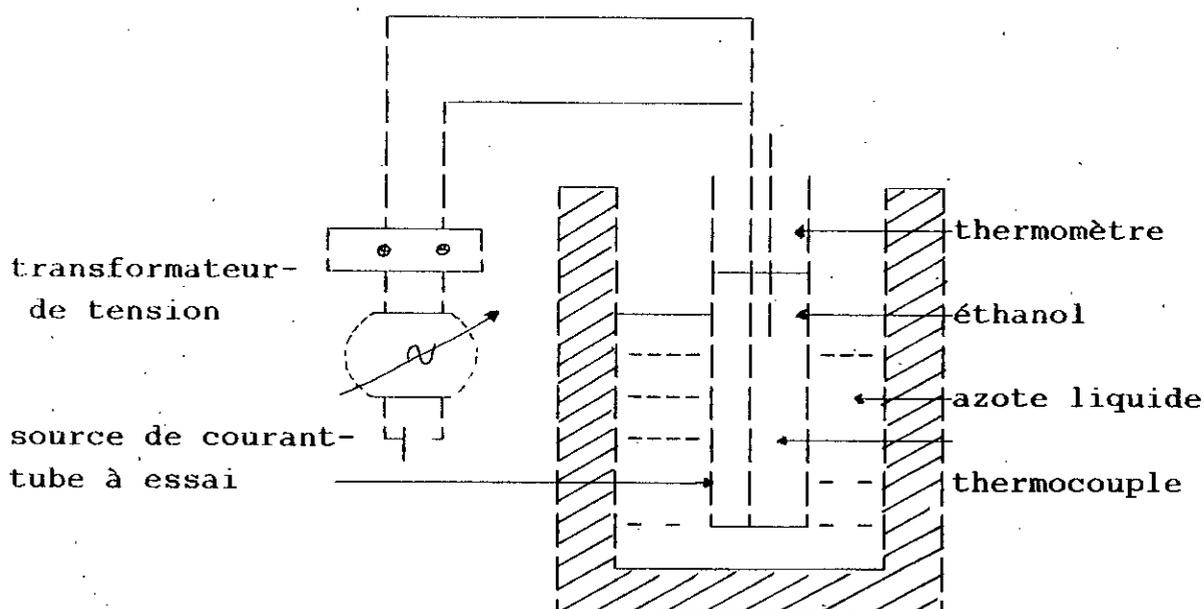


figure n°II.10 : Etalonnage du thermocouple

Les résultats obtenus sont portés sur le Tableau n°II.1  
Les notations suivantes ont été utilisées:

- T : Température en degré celcius  
 Vi : Tension enregistrée en millivolts à la température T pendant l'expérience i.  
 v : Tension moyenne en millivolts à la température T.

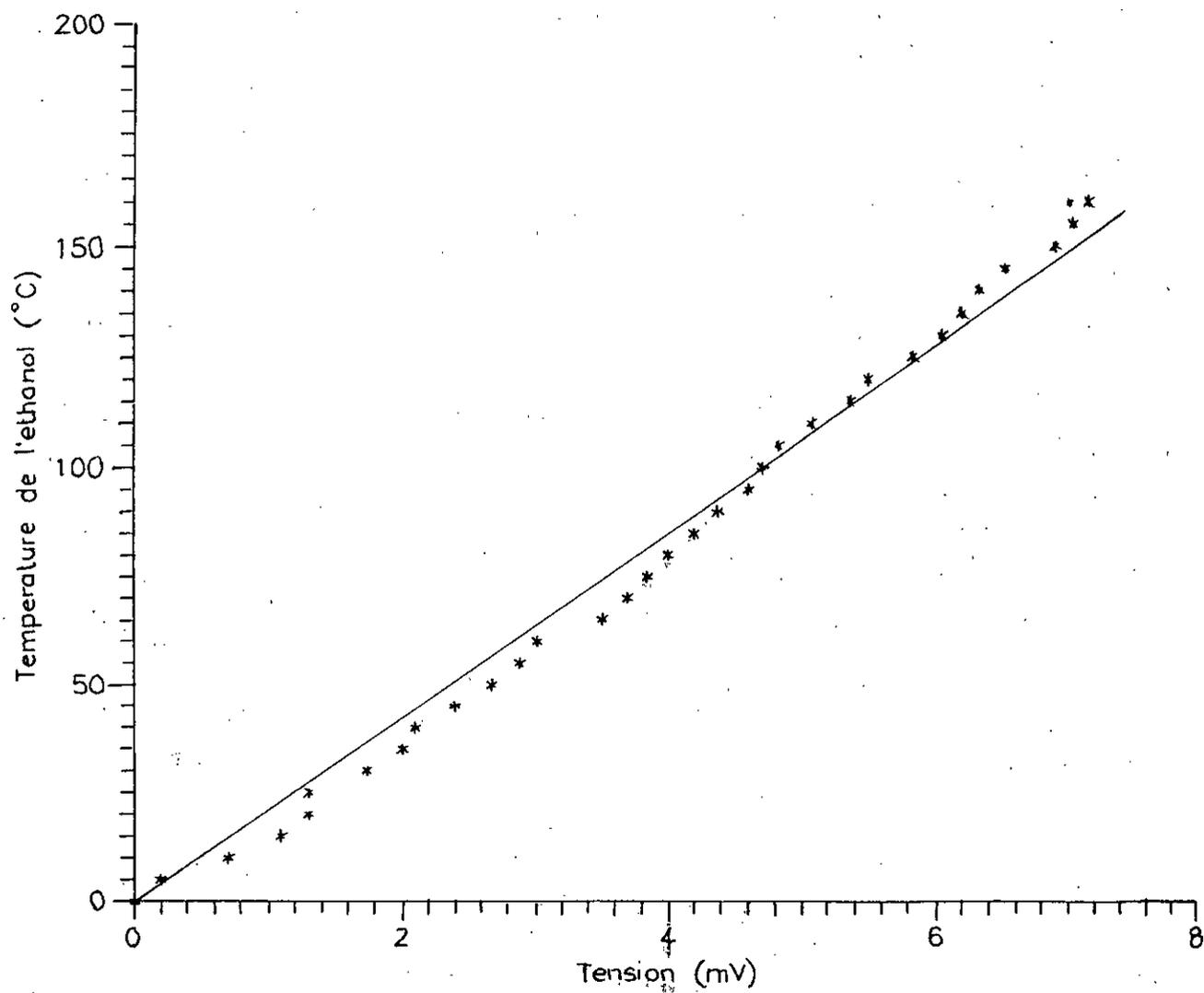
$$v = \frac{\sum Vi}{\sum i} = \frac{\sum Vi}{3}$$

Tableau n°II.1 : Variation de la tension en fonction de la température.

$V_i$ (mV)				
-T (°C)	V1	V2	V3	v
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.20	0.20	0.20	0.20
10	0.70	0.68	0.70	0.69
15	1.10	1.10	1.08	1.09
20	1.30	1.30	1.27	1.29
25	1.30	1.30	1.30	1.30
30	1.74	1.75	1.73	1.74
35	2.00	2.00	2.00	2.00
40	2.10	2.10	2.10	2.10
45	2.42	2.40	2.40	2.40
50	2.70	2.65	2.70	2.68
55	2.89	2.90	2.88	2.89
60	3.00	3.01	3.05	3.02
65	3.50	3.50	3.50	3.50
70	3.70	3.70	3.70	3.70
75	3.85	3.85	3.85	3.85
80	4.00	4.00	4.00	4.00

Tableau n°II.1 : Variation de la tension en fonction de la température.

$-T(^{\circ}C)$	$V_i(mV)$	V1	V2	V3	v
85		4.20	4.20	4.20	4.20
90		4.35	4.38	4.40	4.37
95		4.60	4.65	4.60	4.61
100		4.70	4.70	4.70	4.70
105		4.80	4.90	4.80	4.83
110		5.10	5.05	5.05	5.08
115		5.35	5.40	5.39	5.38
120		5.55	5.50	5.50	5.5
125		5.90	5.90	5.80	5.83
130		6.05	6.05	6.05	6.05
135		6.20	6.20	6.20	6.20
140		6.30	6.30	6.40	6.33
145		6.55	6.50	6.55	6.53
150		6.90	6.90	6.90	6.90
155		7.05	7.00	7.05	7.03
160		7.15	7.20	7.15	7.16



Graphe n° 11.1 : Variation de la température de l'ethanol en fonction de la tension.

Conclusion : le graphe donnant la variation de T(°C) en fonction de la tension est une droite de type  $F(x) = ax+b$ , il servira de courbe d'etalonnage  
le resultat à donné les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 18.9 \\ b &= 0 \end{aligned} \quad \Rightarrow F(x) = 18.9 x$$

#### II.4.2./ Calculs des performances des vases DEWARS réalisés.

Cette opération consiste à remplir le vase DEWAR avec de la glace pilée puis de suivre l'évolution de la température au sein de la glace à deux instants différents. la température est mesurée à plusieurs endroits du vase DEWAR pour vérifier l'uniformité de la température.

Sa relative constance en fonction du temps ;choisi suffisamment long pour couvrir le temps de la manipulation de la cristallisation.

Les résultats obtenus sont collectionnés dans les tableaux suivants:

\*D'abord le vase DEWAR N°1 de contenance 960cm<sup>3</sup> pour un temps de seize (16) heures.

Tableau n°II.2: Performance du vase DEWAR n°1

T(°C)	milieu	paroi	fond	surface
Ti(°C)	-5	-5	-5	-5
Tf(°C)	0	0.5	0	1

la variation moyenne de la température est:

$$\delta T = \frac{T_f - T_i}{\delta t} = \frac{T_{mf} - T_{mi}}{\delta t}$$

où ,

Ti : Température initiale

Tf : Température finale

$\delta t$  : Intervalle de temps

Tmi : Température initiale moyenne  $\Sigma Ti/4 = - 5^{\circ}\text{C}$

Tmf : Température finale moyenne  $\Sigma Tf/4 = 0.375^{\circ}\text{C}$

$$\delta T = 0.34^{\circ}\text{C/h}$$

Cette valeur est relativement performante si la manipulation réalisée dans un temps moins d'une heure.

\*Pour le vase dewar N°2 de contenance 15 litres disponible au laboratoire, les résultats sont présentés dans le tableau n°II.3

Tableau n°III.3: Performance du vase DEWAR n°2

T(°C)	milieu	paroi	fond	surface
Ti(°C)	- 5	- 5	- 5	- 5
Tf(°C)	- 1	- 0.5	- 0.5	- 0.5

$$T_{mi} = - 5^{\circ}\text{C}$$

$$T_{mf} = - 0.75^{\circ}\text{C}$$

$$\delta T = 0.27^{\circ}\text{C/h}$$

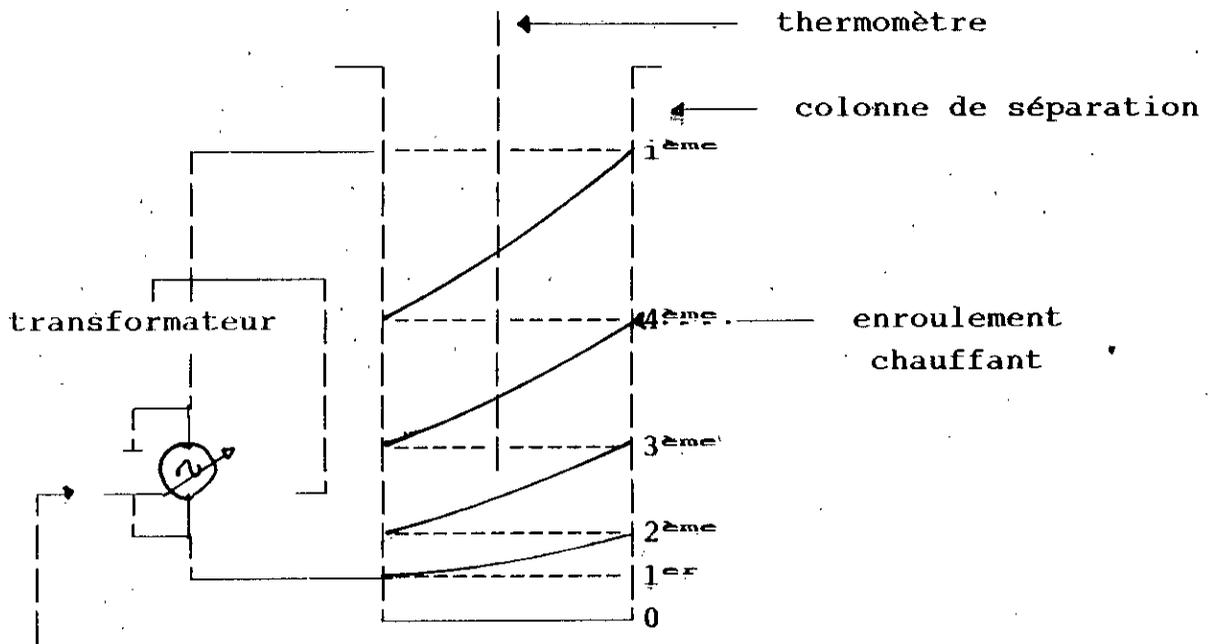
En conclusion dans la mesure où une opération de cristallisation dure en moyenne 30 à 40 minutes au maximum nous estimons que les pertes de chaleur par les deux vases DEWARS peuvent être considérées comme négligeables.

#### II.4.3./ Vérification de l'existence d'un gradient de température le long de la colonne.

##### II.4.3.1./ Mode opératoire

Après avoir monté le circuit chauffant sur la colonne et branché celui-ci au transformateur variateur de tension, nous avons rempli la colonne d'un liquide et plongé le thermocouple au niveau zéro de la colonne (extrémité inférieure de la colonne).

Chaque niveau étant séparé de 5cm de l'autre . En positionnant le thermocouple sur chaque niveau nous relevons la température correspondante à une tension précise (fig n° II.11)..



source de courant

figure n° II.11: Schema du montage électrique sur la colonne de fractionnement

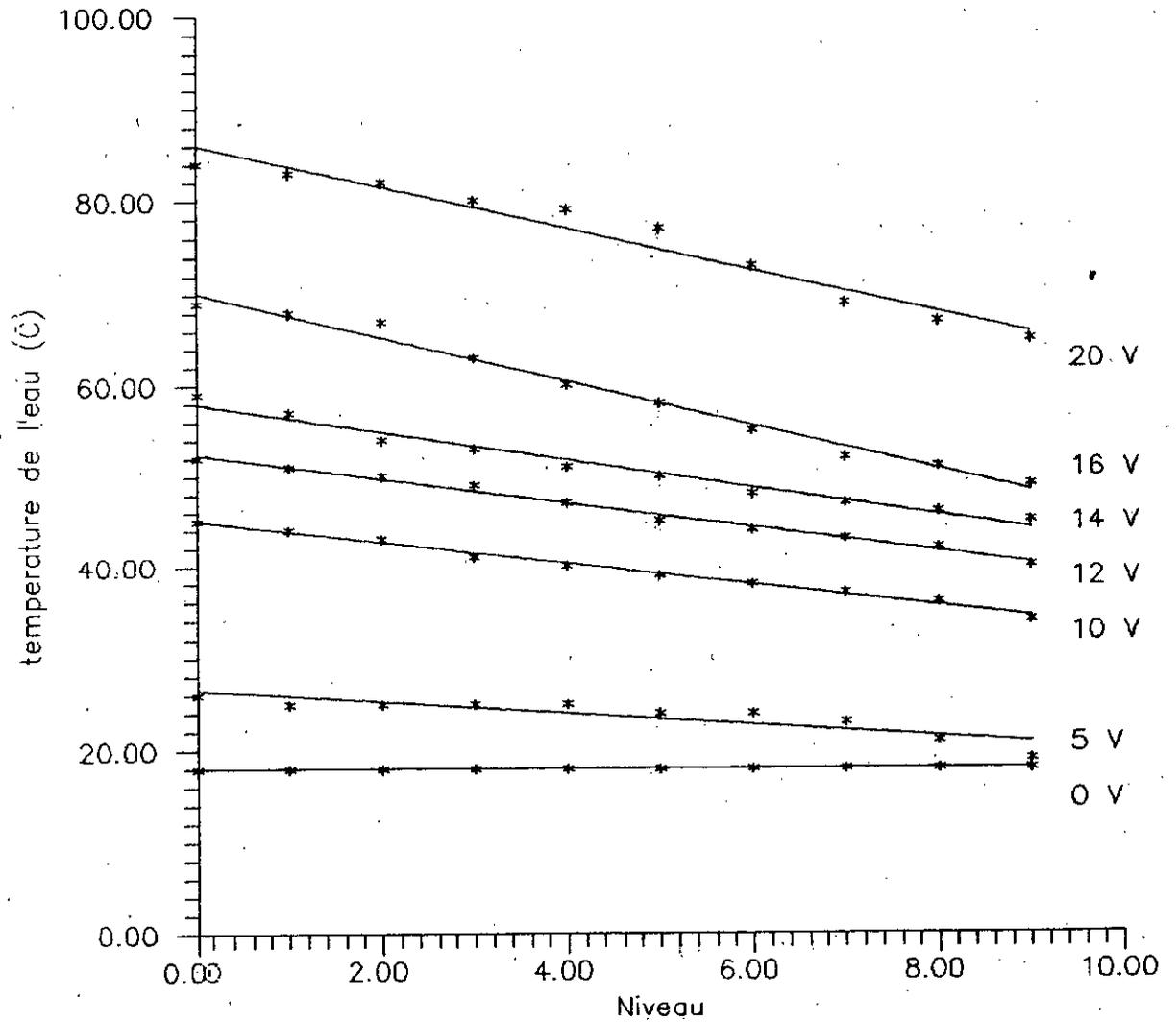
#### II.4.3.2./ Résultats obtenus

Comme première expérience test , nous avons pris deux liquides ayant des volatilités différentes , l'eau et le benzène.

\* Avec l'eau à la Température ambiante 18°C. (Tableau n°II.3)

Tableau n°II.3: Variation de la tension U en fonction du niveau du thermocouple en utilisant comme liquide l'eau

N	U(v)	0	5	10	12	14	16	20
0	18	18	26	45	52	59	69	84
1	18	18	25	44	51	57	68	83
2	18	18	25	43	50	54	67	82
3	18	18	25	41	49	53	63	80
4	18	18	25	40	47	51	60	79
5	18	18	24	39	45	50	58	77
6	18	18	24	38	44	48	55	73
7	18	18	23	37	43	47	52	69
8	18	18	21	36	42	46	51	67
9	18	18	19	34	40	45	49	65



Graphe n II.2 : Variation de la température de l'eau en fonction du niveau de la colonne pour chaque valeur de la tension

\* Avec le benzène la température ambiante 18°C (Tableau n°III.4)

Tableau n°II.4: Variation de la tension U en fonction du niveau du thermocouple en utilisant comme liquide le Benzène

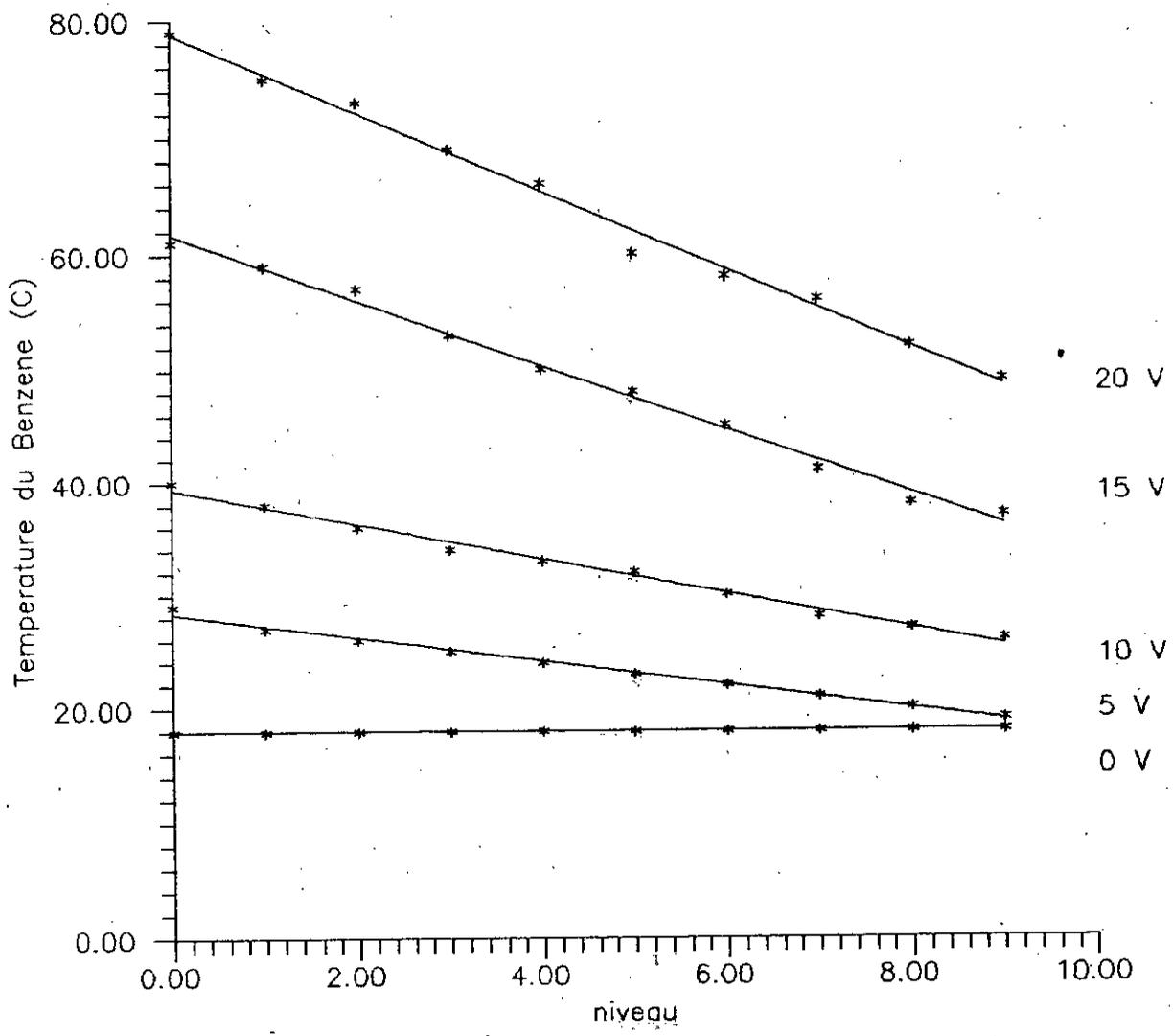
U(v)	0	5	10	15	20
N					
0	18	29	40	61	79
1	18	27	38	59	75
2	18	26	36	57	73
3	18	25	34	53	69
4	18	24	33	50	66
5	18	23	32	48	60
6	18	22	30	45	58
7	18	21	28	41	56
8	18	20	27	38	52
9	18	19	26	37	49

#### II.4.3.3./ Interprétation des résultats

\* Les graphes obtenus donnant  $T(^{\circ}\text{C})=f(\text{niveau})$ , pour chaque valeur de tension montrent que la température le long de la colonne de fractionnement diminue de l'extrémité inférieure vers l'extrémité supérieure.

Du fait de la volatilité relative peu faible pour l'eau que pour le Benzène les températures maximales atteintes sont plus élevées pour l'eau que pour le Benzène.

Nous constatons également une augmentation du gradient de température quand la tension augmente, ce qui est en concordance avec la théorie car la chaleur dégagée par la résistance est proportionnelle à la tension élevée au carré.



Graphe nll.3: Variation de la temperature du benzene en fonction du niveau de la colonne pour chaque valeur de la tension

Nous pensons également que ce gradient de température allant de l'état liquide à l'état vapeur se retrouve dans les mêmes termes quand il s'agira de passer de l'état liquide à l'état solide.

\* Le gradient de température existe le long de la colonne d'où l'utilité d'utilisation du système chauffant.

#### II.4.4./ Etude de la cristallisation d'un binaire.

Cette opération consiste à vérifier d'une part l'existence d'un gradient de concentration le long de la colonne après le fractionnement d'autre part de fractionner un binaire .

##### II.4.4.1./ Mode opératoire

Nous avons réalisé cette opération avec un mélange binaire constitué de n-pentane et de l'éthyl-benzène .

Nous avons d'abord réalisé le montage ci dessous puis introduit dans la colonne le mélange , au préalable nous avons rempli le vase DEWAR d'azote liquide. Une fois le barreau solide formé nous branchons le circuit chauffant et augmentons progressivement la tension fournie par le transformateur .

L'échauffement occasionnera la fusion du barreau solide ; Aussitôt après , nous diminuons lentement la tension jusqu'à son annulation , le mélange se recristallisera .

Nous retirons progressivement le barreau solide et recueillons les fractions obtenues et notons les températures de cristallisation tous les deux 02 cm .

L'opération de fractionnement a duré 30 minutes et celle de soutirage 15 minutes

Chaque fraction recueillie est par la suite analysée par chromatographie en phase gazeuse.

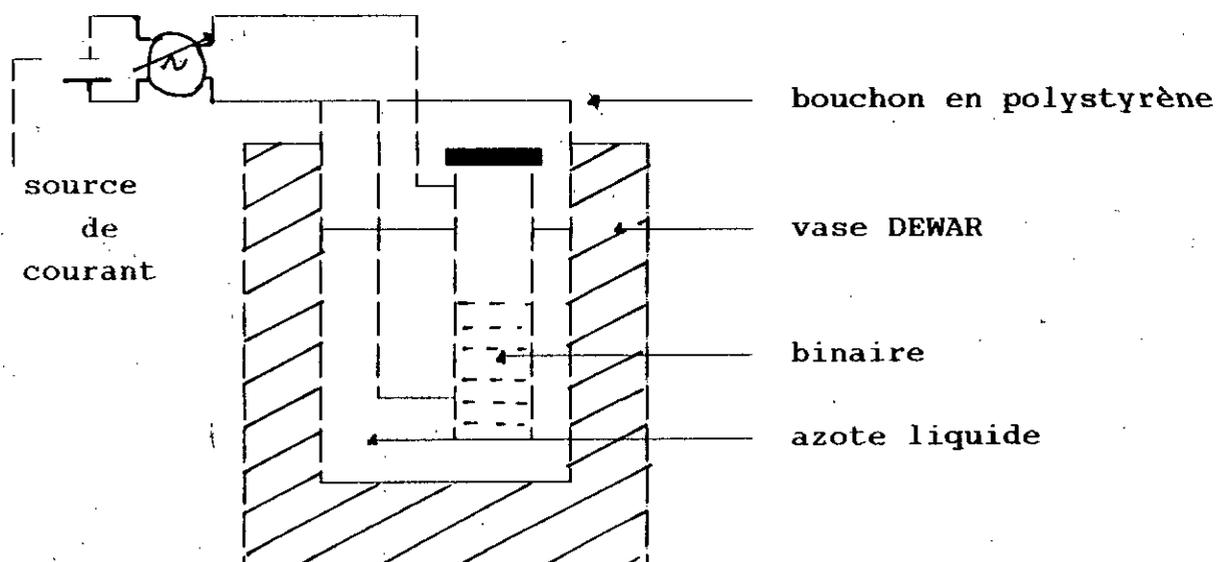


figure n°II.12 : Schéma du montage réalisé pour le fractionnement d'un binaire

#### II.4.4.2./ Résultats obtenus

Les conditions opératoires de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil de type PYE UNICAM sont les suivantes :

colonne OV 17

Température de colonne 140°C

Température de l'injecteur 200°C

Température du détecteur 300°C

L'analyse des étalons utilisés a donné les résultats suivants:

\*n-pentane: Un pic avec un temps de rétention 0.5  
et un pourcentage de 99.998%

\*éthyl-benzène: Un pic avec un temps de rétention 0.80  
et un pourcentage de 99.997%

Les dix fractions obtenues ont donné les compositions suivantes:

Tableau n°II.5: Résultats de la cristallisation du binaire  
(n-pentane et l'éthyl-Benzène)

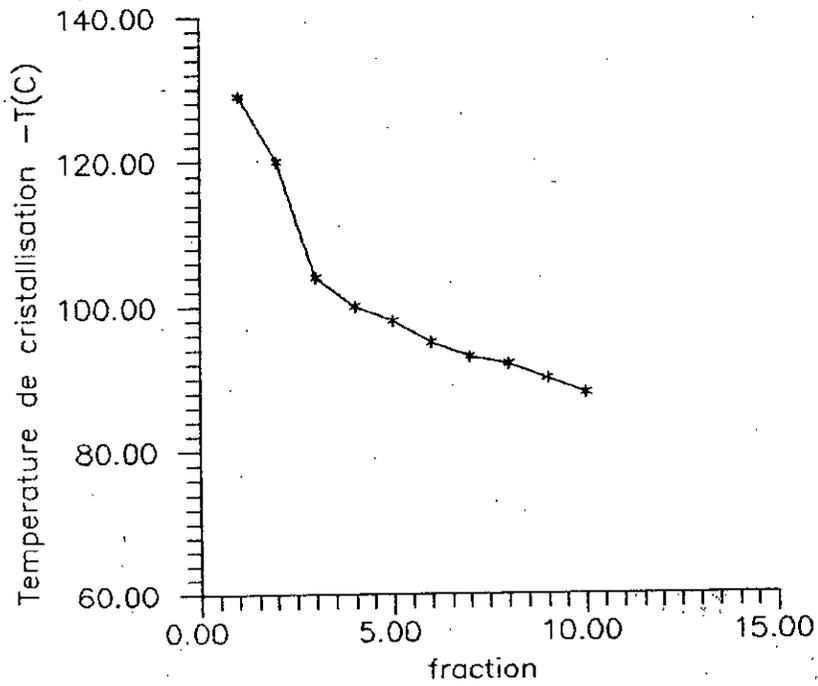
fraction	Tcris°C	%n-pentane	%éthyl Bz
1	-129	98.8	1.1
2	-120	50.6	49.3
3	-104	33.6	66.3
4	-100	28.2	71.8
5	- 98	24.7	75.3
6	- 95	23.5	76.5
7	- 93	22.5	77.5
8	- 92	20.5	79.5
9	- 90	12.3	86.7
10	- 88	2.2	97.8

#### II.4.4.3./ Interprétation des résultats

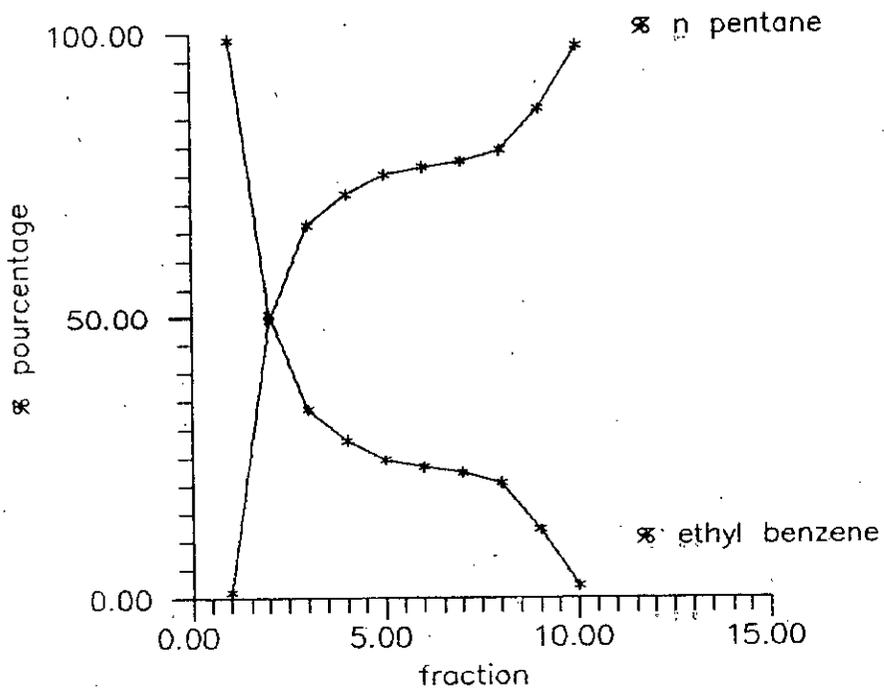
\* En traçant les graphes donnant le pourcentage (%) n-pentane  $f(x)$ , et le pourcentage (%) en éthyl-Benzène  $g(x)$  en fonction de  $x$  où  $x$  est la distance moyenne par rapport à l'extrémité supérieure du barreau solide, nous constatons que :

- \*  $f(x)$  est une fonction décroissante
- \*  $g(x)$  est une fonction croissante

Donc la concentration du n-pentane diminue du haut vers le bas du barreau et que la concentration de l'éthyl-Benzène augmente du haut vers le bas du barreau solide.



Graph n 11.4 : temperature de cristallisation de chaque fraction recueillie



Graph n 11.5: pourcentage % n pentane et ethyl benzene dans chaque fraction recueillie

\* Après cette opération de cristallisation fractionnée nous obtenons du n-pentane à 98.8% pur et de l'ethyl-benzène à 97.7% pur ce qui confirme l'étude théorique de la conception.

\* En se penchant aussi sur les résultats obtenus à propos des températures de cristallisation nous remarquons une augmentation des températures du haut vers le bas de la colonne ce qui confirme l'existence d'un gradient de température le long de la colonne.

\* Il faut cependant remarquer que par distillation les températures d'ébullition étant très éloignées les unes des autres, il est possible de séparer ces produits avec au moins la même pureté tout dépendra du coût des calories ou des frigories mises en oeuvre.

#### II.4.5./ Essai de Fractionnement d'un ternaire.

Dans cette opération nous allons essayer de vérifier la possibilité de séparer un mélange ternaire constitué de : n-pentane, n-heptane, et de l'isopentane de points d'ébullition relativement proches ..

##### II.4.5.1./ Mode opératoire

L'opération a été réalisé de la même façon qu'au paragraphe (II.4.4.1). l'opération de cristallisation à duré 40 minutes, 30 minutes pour le fractionnement et 10 minutes pour le soutirage.

Le mélange ternaire a une composition en volume suivante:

Tableau n°II.6 : Températures d'ébullitions et de congélations des produits utilisés

Produits	Teb(°C)	Tcong(°C)
* n-pentane 25%	36.30	- 129.7
* n-heptane 50%	27.95	- 160.0
* isopentane 25%	98.40	- 90.6

Les fractions recueillies ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse sur le même appareil(PYE UNICAM) et dans les mêmes conditions qu'avec le binaire.

### II.4.5.2./ Résultats obtenus

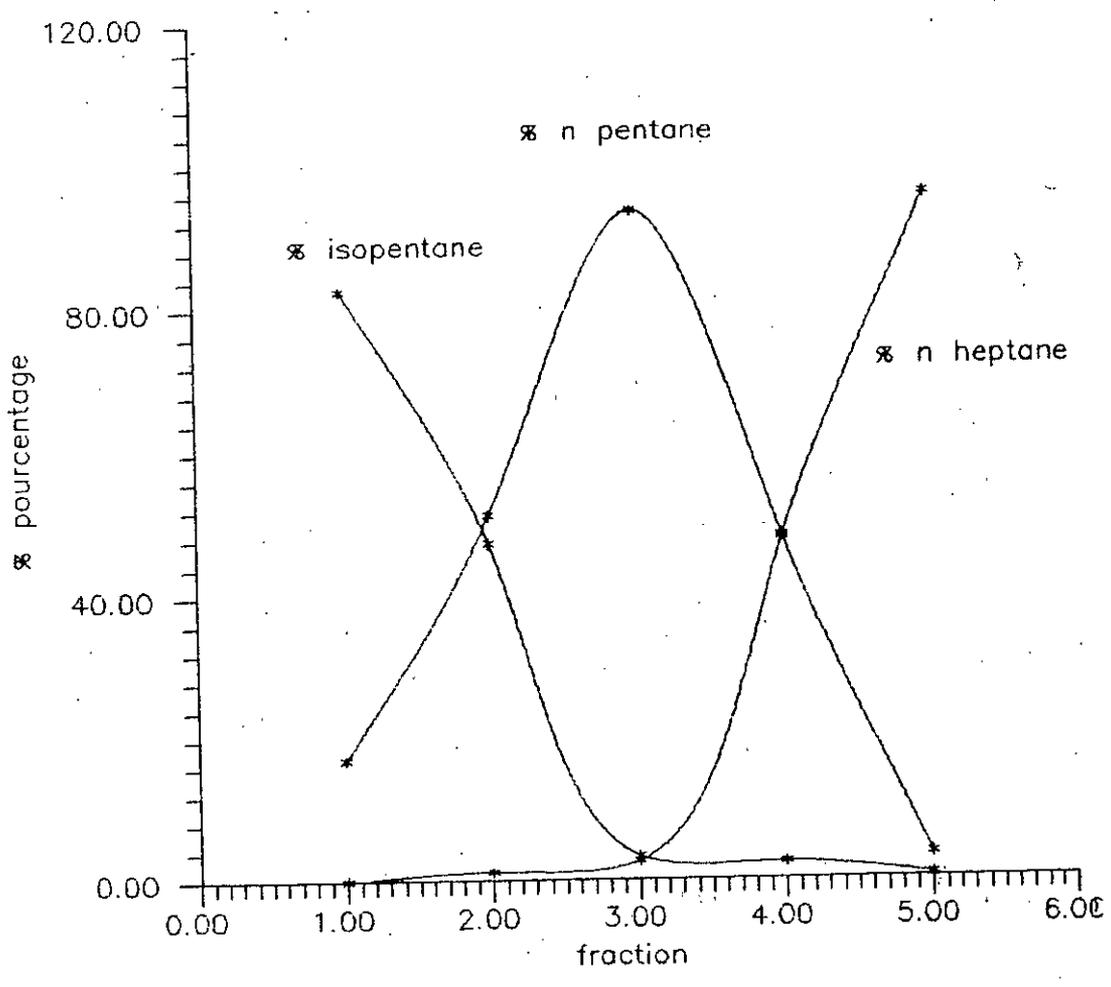
Nous avons tout d'abord analysé les étalons de référence et avons constaté les pics suivants sur la chromatogrammes:

- \* l'isopentane: a donné un pic avec un temps de rétention tret de 0.70 et un % 99.9
- \* le pentane : a donné un pic avec un temps de rétention tret de 0.80 et un % 99,995
- \* le n heptane: a donné un pic avec un temps de rétention tret de 1.30 et un % 99,995

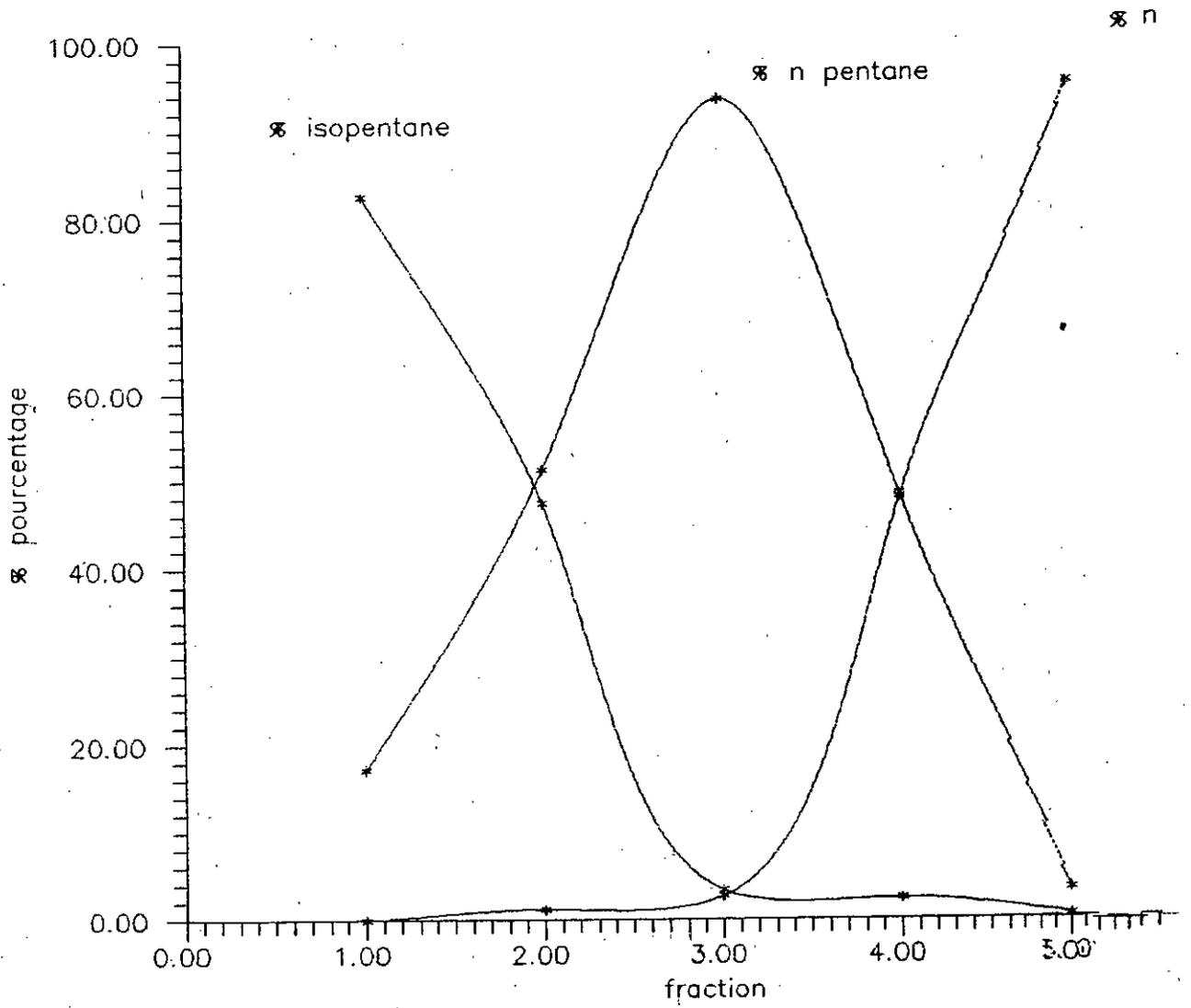
Tableau n°II.7: Résultats de la cristallisation d'un mélange ternaire

fraction	tret	%	
1	0.70	82.740	
	0.80	17.230	
	1.30	0.020	
2	0.70	47.350	
	0.80	51.250	
	1.30	1.200	
3	0.70	3.425	
	0.80	93.815	
	1.30	2.650	
4	0.70	3.430	
	0.80	48.400	
	1.30	48.100	
5	0.70	0.500	
	0.80	3.500	
	1.30	95.908	

Soit,



Grappe n II.6: pourcentage de l'isopentane, du npentane et du n heptane dans chaque fraction recueillie



Graphe n II.6: pourcentage de l'isopentane, du npentane et du n heptane dans chaque fraction recueillis

Tableau n°II.8 : Résultats de la cristallisation  
d'un mélange ternaire

fraction	1	2	3	4	5
%n-pentane	17.2	51.3	93.8	48.4	3.5
%isopentane	82.7	47.4	3.4	2.4	0.5
%n-heptane	0.0	1.2	2.7	48.1	95.9

#### II.4.5.3./ Interprétation des résultats

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des fractions recueillies, montre que le % n-pentane est une fonction décroissante de  $x$ , le % n-heptane est une fonction croissante, par contre le % isopentane est une fonction présentant un maximum (graphe n°II.6). Ceci nous indique que si on veut extraire des produits relativement purs il faut considérer la fraction 1 pour l'isopentane, la fraction 3 pour le pentane et la fraction 5 si on veut avoir de l'heptane pur.

Nous remarquons que dans ce cas le degré de séparation est moindre, et pour améliorer la séparation nous pourrions réaliser une seconde opération de fractionnement des fractions issues du premier fractionnement.

En fait le produit le moins pur est l'isopentane, et il aurait été souhaitable de mesurer la quantité recueillie au niveau de chaque fraction, ce qui nous aurait permis de faire le bilan et d'évaluer les pertes.

#### II.4.6./ Essai de fractionnement d'un mélange de normales paraffines

Dans cette opération nous avons essayé de réaliser une opération de cristallisation fractionnée sur un mélange de normales paraffines.

#### II.4.6.1./ Mode opératoire

Il est identique au précédent cependant nous avons utilisé le vase DEWAR n°2 et la colonne de fractionnement munie de sorties de soutirages.

#### II.4.6.2./ Résultats obtenus.

Tableau n°9 : Relevé des temps de rétentions des différentes paraffines contenues dans le mélange

élt	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>
tret	1.30	2.0	3.5	6.4	9.9	16.9	20.0	23.1	25.94	28.7	31.3	32.4

Tout d'abord , nous avons analysé par chromatographie en phase gazeuse le mélange ,pour connaître les temps de rétentions ,afin de les identifier.

Les conditions d'analyse sont:

T°col=80°C

T°inj=250°C

T°det=300°C

quantités injectées 0.1µl

Nous avons travaillé en programmation de température soit:

T°col= 80°C pendant 5 minutes

pente= 4°C/min jusqu'à 260°C

Une fois les fractions recueillies et analysées , nous effectuons une identification des différents pics avec ceux obtenus dans le mélange.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant:

Tableau<sup>o</sup>II.10.: Résultats du fractionnement d'un mélange de normales paraffines.

n-par N <sup>o</sup> fr	1	2	3	4	5	6	7	8
% C <sub>6</sub>	23.60	11.40	3.00	0.60	0.30	0.10	0.00	0.00
% C <sub>7</sub>	28.60	23.10	4.10	1.20	0.60	0.30	0.00	0.00
% C <sub>8</sub>	25.90	31.20	16.40	3.20	2.10	0.90	0.60	0.10
% C <sub>9</sub>	14.10	19.90	20.20	9.60	4.10	1.80	1.10	0.40
% C <sub>10</sub>	2.90	20.50	19.30	11.90	10.10	4.30	1.80	3.50
% C <sub>11</sub>	1.80	3.80	9.50	17.3	20.10	10.50	4.10	4.40
% C <sub>12</sub>	0.80	2.80	8.50	15.50	19.40	14.00	11.50	6.60
% C <sub>14</sub>	0.70	1.70	7.50	13.10	10.80	14.50	0.80	10.40
% C <sub>15</sub>	0.70	1.20	10.10	10.20	7.10	13.00	15.30	8.50
% C <sub>16</sub>	0.50	0.80	3.60	6.40	5.70	12.1	14.00	6.40
% C <sub>17</sub>	0.30	0.70	2.10	7.70	3.50	8.10	18.10	7.40
% C <sub>18</sub>	0.10	0.00	0.90	2.60	4.00	5.60	19.00	15.10
% C <sub>19</sub>	0.00	0.00	0.00	0.80	3.70	8.20	3.80	13.60
% C <sub>20</sub>	0.00	0.00	0.00	0.10	7.50	5.00	2.40	23.20

#### II.4.6.3./ Interprétation des résultats

En se penchant sur les résultats obtenus, nous remarquons que le gradient de la concentration le long de la colonne est observé, essentiellement pour les familles de paraffines (légère moyenne, et lourde). et que nous distinguons principalement trois types de fractions:

\* 1er type:

Comprenant essentiellement des paraffines légères et peu de paraffines lourdes.

\* 2ième type:

Elle est dite intermédiaire, car nous remarquons une forte proportion de paraffines moyennes, et également des paraffines légères et lourdes en proportions appréciables.

\* 3ième type:

Celle ci est essentiellement lourde, et contient peu de paraffines légères. En outre, nous pourrions améliorer la séparation, en réalisant une seconde opération de cristallisation des fractions recueillies, en utilisant cette fois-ci le réfrigérant qui conviendrait pour séparer chaque paraffine.

## II.5./ Conclusion

Cette étude sur l'appareil de cristallisation en colonne nous a permis d'approcher et de mesurer réellement la difficulté de cette opération de fractionnement qui réside surtout dans l'opération de soutirage en particulier lorsqu'il s'agit de fractions plus complexes. Pour ces raisons nous avons convenu de travailler avec un deuxième appareil de cristallisation que nous avons conçu et réalisé.

L'utilisation de cet appareil est plus simple et l'opération de soutirage est facile à réaliser comme nous verrons par la suite.

## II.6./ Appareil de cristallisation en cascade .

### II.6.1./Introduction

L'appareil de cristallisation fractionnée en cascade est susceptible de séparer des mélanges organiques en fractions plus ou moins étroites contenant le minimum possible de constituants. Sa conception s'est basée sur la création d'un gradient de température le long d'une série d'étages de cristalliseurs, et chaque étage constitue un palier de température. Le gradient de température est décroissant du premier étage vers le n<sup>ième</sup> étage.

### II.6.2./ Etude théorique de la conception .

#### II.6.2.1./ Réalisation de la cristallisation

L'opération de cristallisation nécessite le passage par deux étapes essentielles ; la cristallisation et le soutirage.

\* Réalisation de la cristallisation en établissant un équilibre liquide-solide .

Notre étude repose essentiellement sur le choix du réfrigérant permettant d'une part le maintien d'une température constante dans l'enceinte, et d'une autre part la formation des cristaux du soluté ayant une température de cristallisation proche de celle du réfrigérant .

Il s'agira alors de créer un gradient décroissant de température allant du 0°C (Température supérieure de cristallisation fixée arbitrairement) vers les basses températures le long des étages constituant l'appareil . Ce gradient est constitué d'une série de paliers de températures situés chacun au niveau d'un étage, et chaque palier sera donc créé par l'utilisation d'un réfrigérant .

Considérons alors une solution AB contenant un soluté A, et un soluté B.  $T_A$  et  $T_B$  sont les températures respectives de cristallisation de A et de B tels que  $T_A > T_B$  .

Pour extraire le soluté A de B on choisira un réfrigérant ayant une température  $T_r$  qui soit d'une part proche de  $T_A$  par valeur inférieure pour permettre au soluté A, de se cristalliser, et d'une autre part supérieure à  $T_B$ , afin que le soluté B reste à l'état liquide. Il s'établit après un moment un équilibre entre la phase liquide et la phase solide,  $T_A \leq T_r < T_B$  .

### \* Réalisation des opérations de soutirages

Dans notre système il y a deux types de soutirages à réaliser :

#### - Soutirage des cristaux ( phase solide )

La colonne de fractionnement est munie d'un tamis extrêmement fin sur sa partie inférieure mais qui lui permette de supporter les cristaux du soluté A formés . En soulevant la colonne de fractionnement on recueille la phase solide qui passe à l'état liquide quand la température atteint celle du milieu ambiant .

#### - Soutirage du raffinat ( phase liquide )

L'introduction d'une tige métallique dans la colonne de fractionnement permet en secouant cette dernière le déplacement du liquide B vers le fond de la colonne .

Un robinet situé sur l'extrémité inférieure de l'enceinte permet de recueillir la phase liquide ; ce dispositif est décrit dans le paragraphe ci-après.

### II.6.2.2/ Description de l'appareil

L'appareil de cristallisation fractionnée est composé d'une série de trois(03) étages contenant chacun deux systèmes importants (figure n°13) .

Le nombre d'étages à été jugé suffisant pour les différentes séparations possibles, quand on arrive à l'utilisation du troisième étage, le premier étage est en principe libre et peut donc être mis en service , si nécessaire .

### II.6.2.3./ Système réfrigérant

Chaque étage constitue une enceinte adiabatique, ou vase DEWAR qui est susceptible de contenir le réfrigérant . Elle est constitué de deux cylindres coaxiaux de diamètres différents soudés entre eux , sur la partie supérieure et sur la partie inférieure ils sont solidaires à un tube support qui permet d'une part de retenir la colonne de fractionnement et d'autre part munie d'un robinet d'arrêt qui permet d'évacuer la phase liquide contenue dans la colonne de séparation .

Sur la paroi extérieure de l'enceinte est soudé un tube relié à un robinet à vide permettant de chasser l'air existant entre les cylindres à chaque fois que le vide est rompu .(avant chaque opération de cristallisation) ( fig n°11.14).

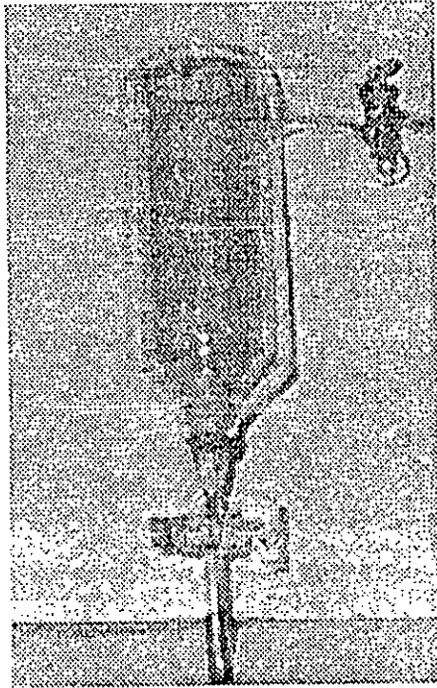


Fig n° II .13 : étage composant  
l'appareil

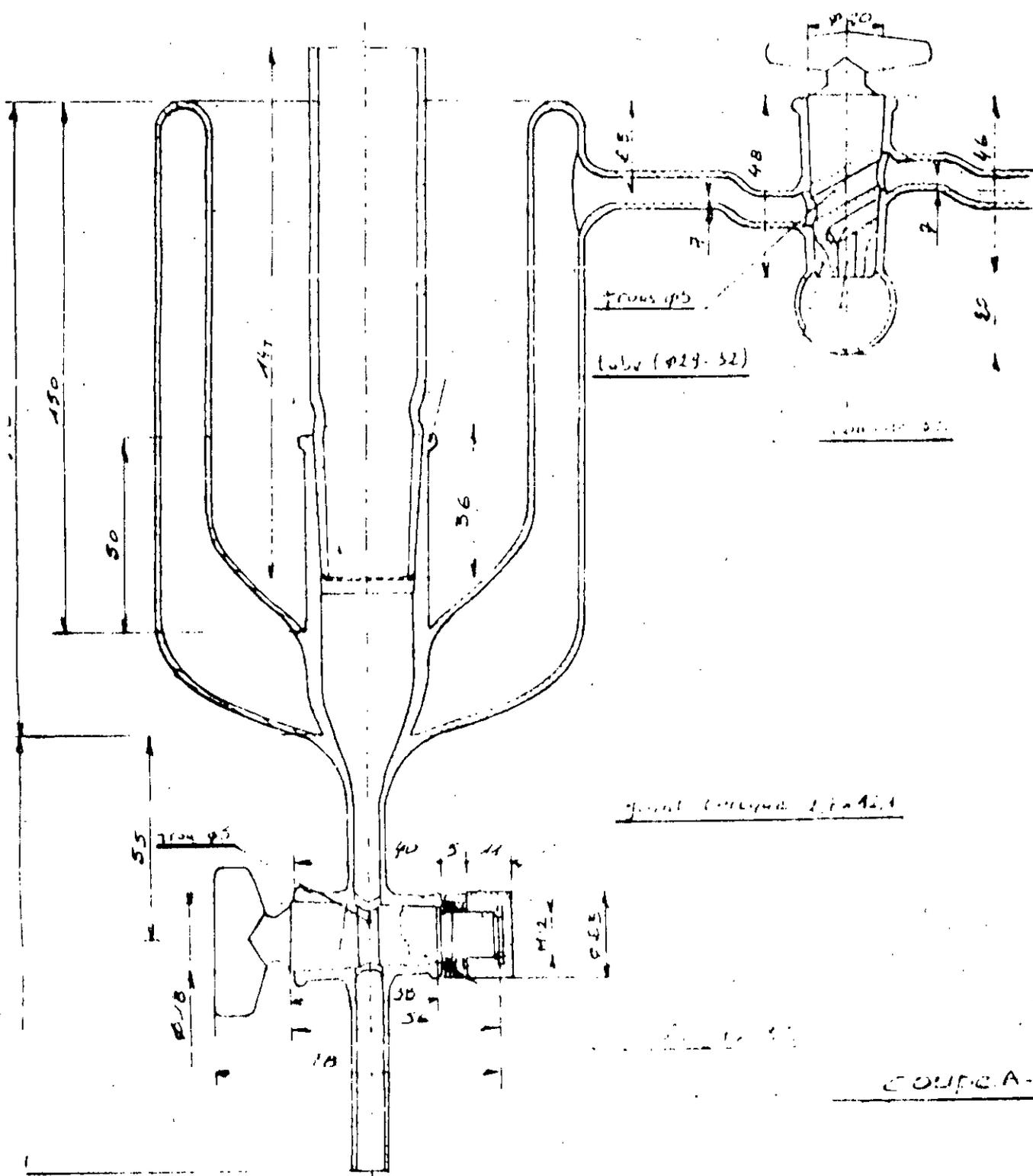


fig n° II.14 : Dessin détaillé d'un étage de l'appareil

#### II.6.2.4./ La colonne de séparation

C'est un tube de trois (03)cm de diamètre et 15cm de longueur, elle se subdivise en deux parties qui s'emboîtent entre elles par un rodage type(29-32) .

La partie supérieure du rodage est mobile, (colonne mobile), et est susceptible de contenir la phase solide , par contre la partie inférieure au rodage est fixe (colonne support) et est susceptible de contenir la phase liquide qui par la suite sera recueillie par l'intermédiaire du robinet .

(fig n° II.15).

#### II.6.2.5./ Appareil de cristallisation

Pour constituer les paliers de températures nous avons réalisé (03) trois étages reliés entre eux par des conduites en verre permettant la circulation de la phase liquide à l'étage suivant (fig n°II.16a,b,c).

#### II.6.3./ principe de fonctionnement

La séparation par cristallisation est une opération qui consiste à introduire différents réfrigérants dans chacun des étages suivant un ordre décroissant des températures .

Pour réaliser une cristallisation progressive nous maintenons dans chaque étage une température fixe pendant la durée de l'opération qui est celle du réfrigérant en question.

En introduisant le mélange à fractionner à l'intérieur de la colonne issue du premier étage, au contact avec le réfrigérant il y a formation de cristaux quand la température du mélange atteint celle du réfrigérant .

Deux phases se présentent :

- \* une phase solide
- \* une phase liquide

La phase solide sera constituée essentiellement de cristaux issus de la cristallisation à la température  $T_r$  du réfrigérant. La phase liquide sera par contre formée de substances qui n'ont pas cristallisé à la température du réfrigérant c'est à dire n'ont pas atteint la sursaturation. En utilisant la colonne mobile, nous recueillons les cristaux formés.

la phase liquide passera à travers le tamis et sera évacuée vers l'étage suivant, en ouvrant le robinet , pour subir une autre opération de séparation s'il y a lieu de la faire , seulement en utilisant un réfrigérant à une autre température

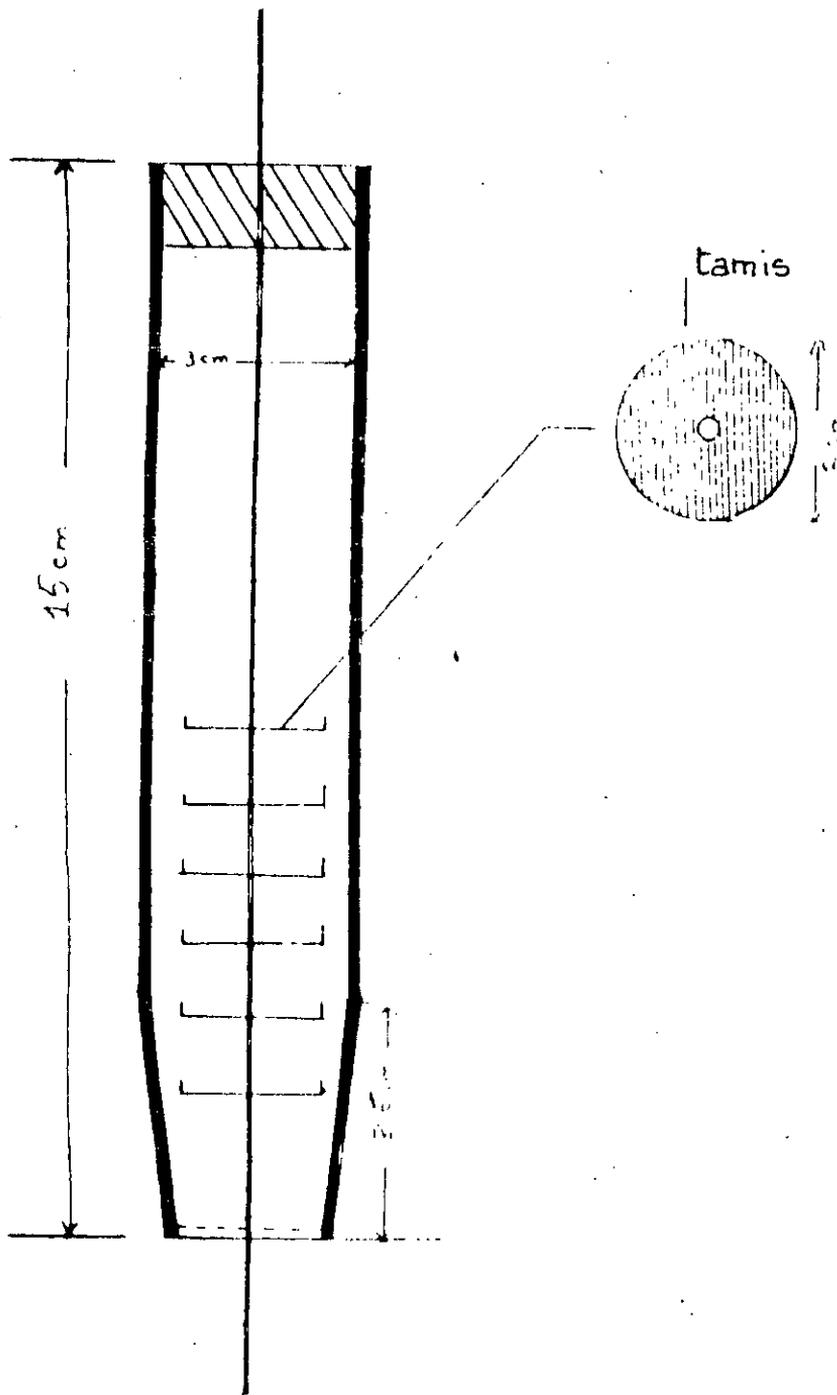


fig n° II.15 : schéma de la colonne mobile de séparation

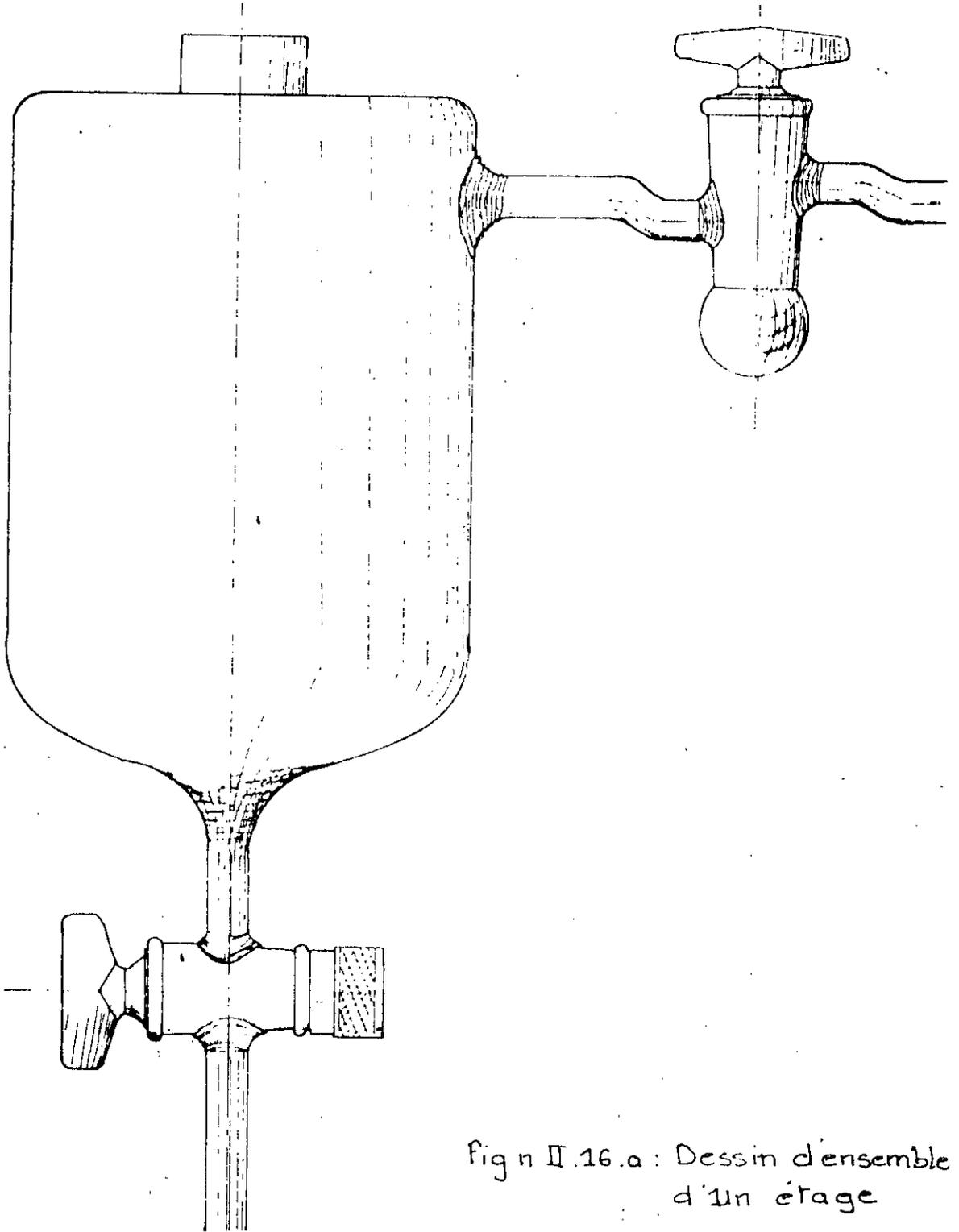


fig n II.16.a : Dessin d'ensemble  
d'un étage

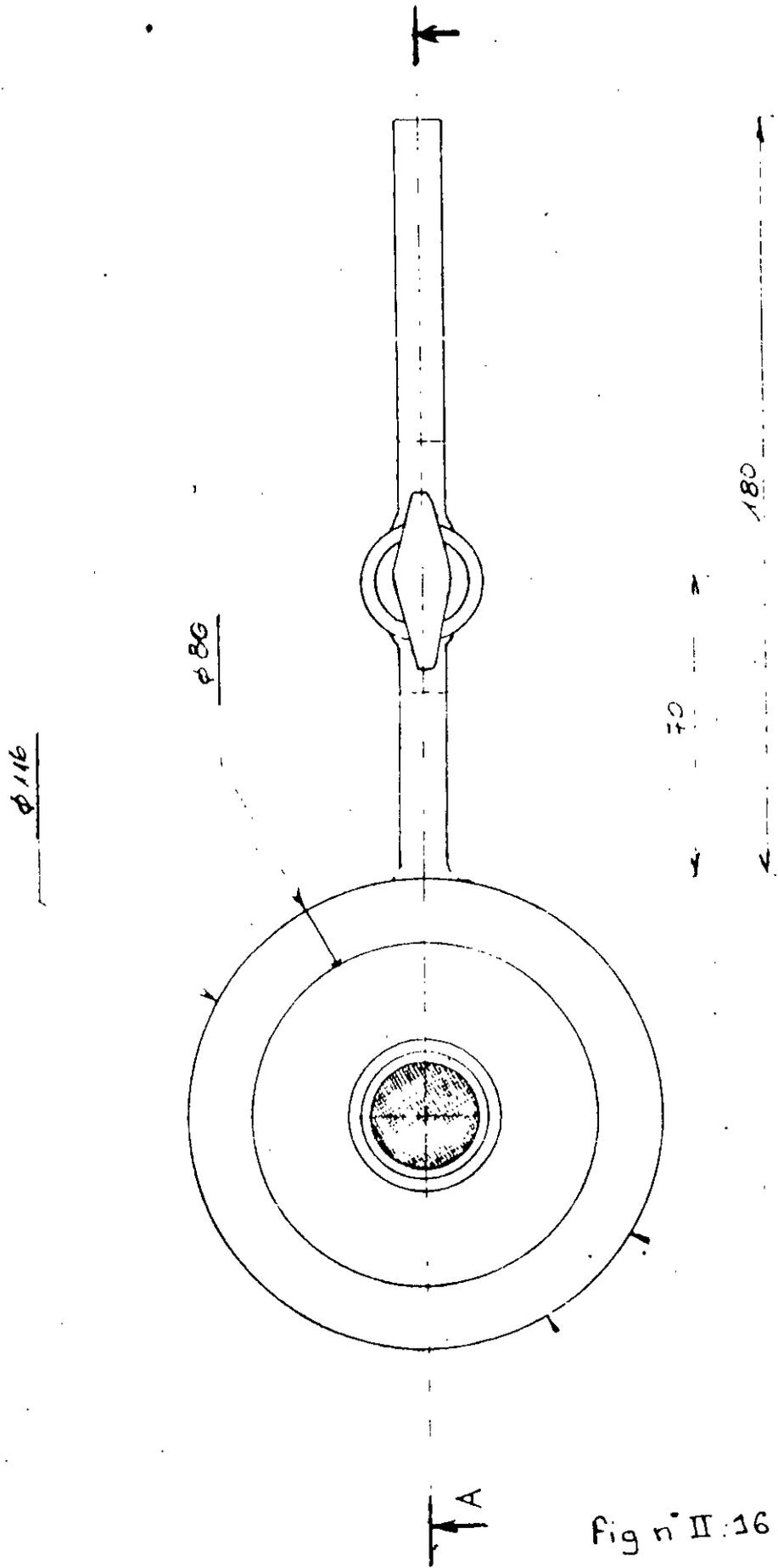


Fig n° II: 16.b: Vue de dessus d'un étage

Cette opération se poursuivra jusqu'à épuisement de la phase liquide et dans le cas qui nous concerne nous sommes évidemment pour les paliers de réfrigération .

#### II.6.4./ Réfrigérants .

La cristallisation progressive se réalise en utilisant progressivement des réfrigérants .

Nous proposons donc une série de mélanges réfrigérants suivies de leurs températures respectives .

Tableau II.11 : Liste de certains réfrigérants

MELANGES	TEMPERATURE (°C)
glace + eau	0
glace(3) + KCl(1)	- 11
glace(4) + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (1)	- 18
glace(3) + NaCl(1)	- 21
glace(1) + KCl(1)	- 33
neige carbonique	- 77
neige carbonique(1),acétone(1)	- 100
azote liquide	- 198

## II.7./ Mise en service de l'appareil de cristallisation en cascade

### II.7.1./ Methodologie

Notre travail a consisté à tester l'appareil pour certaines familles d'hydrocarbures et enfin faire une application sur les mélanges complexes .

Le plan que nous adoptons est de commencer d'abord à effectuer des séparations de mélanges simples d'hydrocarbures ( binaires, ternaires ) connus.

- \* Des mélanges d'hydrocarbures de même famille .
- \* Des mélanges d'hydrocarbures de famille différentes .

Ceci dans le but d'évaluer éventuellement des grandeurs d'excès Pour chaque binaire , nous avons établi des courbes d'étalonnages aux-quelles nous nous référons à chaque fois pour déterminer le degré de séparation après l'opération de cristallisation .

Nous avons choisi comme methode d'analyse l'indice de réfraction qui est une propriété physique facilement mesurable, et représente un moyen permettant la confirmation des résultats obtenus par l'analyse de chromatographie en phase gazeuse . Rappelons que pour l'uniformité des résultats les indices de réfractions sont corrigés et ramenés à 20°C , soit:

$$n_D^{20} = n_D^T \pm \frac{|\delta T|}{40\ 000}$$

où ,

$\delta T$  :Variation de la température ambiante et la température 20°C

$n_D^{20}$  : Indice de réfraction à la température DE 20°C.

$n_{DT}$  : Indice de réfraction mesuré à la température T

### II.7.2./ Calculs des performances des vases dewars.

Nous avons rempli le vase DEWAR avec de la glace pilée et mesuré la température à deux instants différents au sein de la glace pilée et à différents niveau du vase DEWAR à savoir :

- \* au fond du vase
- \* Au milieu du vase .
- \* A la surface du vase.
- \* Sur les parois du vase.

Auparavant nous avons fait le vide , pour diminuer les pertes thermiques en chassant l'air existant entre les deux parois du vase .

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci dessous

Tableau n°II.12: Performance des vases DEWAR

position du thermomètre	température initiale Ti	température finale Tf	temps de séjour(h)/ts	δt(°C/h)
la surface	- 5	-3	10	0.2
sur la paroi	- 5	-3.5	10	0.15
au milieu	- 5	-4	10	0.1
au fond	- 5	-4	10	0.1

Dt : Variation moyenne de température .

$$\delta T = \frac{T_f - T_i}{\delta t} \quad (^\circ\text{C}/\text{h})$$

$$\delta T_m = \frac{\sum \delta T_i}{\delta t} = \frac{0.2 + 0.15 + 0.1 + 0.1}{4} = 0.1375^\circ\text{C}/\text{h}$$

**Conclusion :** Pour une opération de cristallisation fractionnée durant en moyenne 40 minutes , les pertes de chaleur par le vase DEWAR sont négligeables .

En outre, les résultats montrent que la température est pratiquement uniforme dans tout le vase , ce qui permet à la solution à cristalliser d'être à la même température .

Nous remarquons aussi que les pertes de chaleur à la surface est plus plus grande, ceci s'explique par le fait que cette surface soit plus exposée à la température ambiante .

Nous pouvons minimiser cette perte de chaleur en renforçant le calorifugeage au niveau de cette façade .

### II.7.3./ Etablissement des Courbe d'étalonnage des systèmes binaires.

Nous donnons ci-après les propriétés (densité, température d'ébullition, température de congélation des hydrocarbures utilisés soit en binaire, ternaire ou en normales paraffines.

Tableau n°II.13 : Propriétés physiques des normales paraffines

éléments	densité	Teb(°C)	ΔT(°C)	Tcong(°C)	ΔT(°C°)
n- propane	0.585	- 42.2	42	- 187.1	52
n-butane	0.600	- 0.6	36	- 135	6
n-pentane	0.630	36.3	33	- 129.7	35
n-hexane	0.659	69	29	- 94.0	6
n-heptane	0.684	98.4	27	- 90.6	34
n-octane	0.703	125.7	25	- 56.5	3
n-nonane	0.718	150.5	24	- 53.7	24
n-décane	0.730	174	20	- 29.7	4
n-undécane	0.741	194.5	20	- 25.6	17
n-dodécane	0.751	214.5	18.5	- 9.6	3
n-tridécane	0.757	234	18.5	- 6.2	1
n-tétradécane	0.765	252.5	17	5.5	5
n-pentadécane	0.770	270.5	13	10.0	8
n-hexadécane	0.774	287.5		18.5	
n-octadécane	0.775	317		28	4
n-nonadécane	0.777	330		32	

Il est intéressant de remarquer à la lecture des ( $\Delta T$ ) que certaines séparations sont relativement plus simples à réaliser par cristallisation

Tableau n°II.14: Propriétés physiques des aromatiques

éléments	densité	Teb(°C)	$\Delta T$ (°C)	Tcong(°C)	$\Delta T$ (°C)
Benzène	0.870	80.1		5.5	
xylène(o)	0.881	144.0	-63.9	- 25.0	30.5
xylène(m)	0.867	139.3	4.7	- 47.4	22.4
xylène(p)	0.861	138.5	-0.8	13.2	60.6
toluène	0.866	110.8	-27.7	- 95.0	108.2
triéthyl- benzène(1,3,5)	0.861	215.0	4.2		
triéthyl- benzène(1,2,4)	0.882	217.0	2.0		
ethyl benzène	0.867	136.2	19.2	- 96.9	
isopropyl- benzène	0.862	152.5	13.3	- 94.4	2.5

Là encore , la cristallisation comme méthode de séparation des xylènes parait de loin la meilleure methode pour la séparation industrielle en pétrochimie

Tableau n°II.15 : Propriétés physiques des naphthènes .

éléments	densité	Teb(°C)	Tcong(°C)
cyclopropène	0.720	- 34	- 126.6
cyclobutane	0.703	11 - 12	- 50.0
cyclopentane	0.745	49 - 50	- 93.3
cyclohexane	0.779	80 - 81	6.5
cyclohexène	0.810	83.3	- 103.7
cycloheptane	0.810	118 - 120	- 12.0
cyclopentanone	0.948	129 - 130	- 58.2
cyclohexanone	0.947	155 - 156	- 45.0

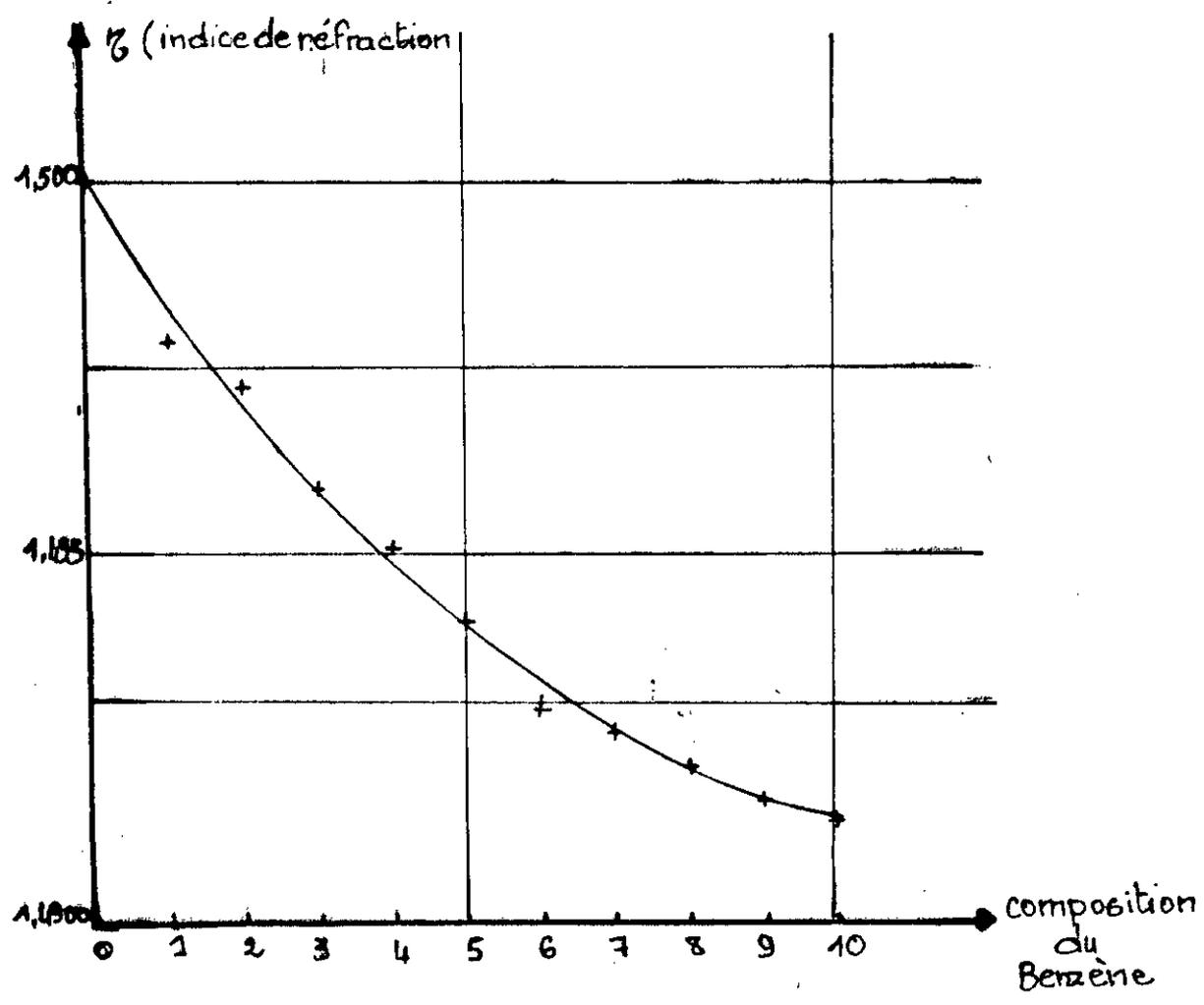
La Température de congélation, paraît là encore beaucoup plus rentable que l'équivalent en ébullition, d'où l'intérêt de la méthode de cristallisation. Pour compléter les différentes propriétés, il est nécessaire d'établir des courbes d'étalonnage qui nous permettront pour les mélanges concernés d'établir les propriétés moyennes (indice de réfraction) et mesurer donc la performance de l'appareil de cristallisation en cascade.

Les différents systèmes étudiés sont donnés dans les tableaux qui suivent:

#### II.7.3.1./ Système Benzène-propylBenzène.

Tableau n°II.16

Qte Bz	10	09	08	07	06	05
Qte propyl-Bz	00	01	02	03	04	05
n (20°C)	1.4913	1.4916	1.4920	1.4925	1.4930	1.4940
Qte Bz	04	03	02	01	00	
Qte propyl-Bz	06	07	08	09	10	
n (20°C)	1.4950	1.4958	1.4972	1.4978	1.5000	



Graph n° 11.7: Courbe d'étalonnage du système  
Binaire Benzène propyl. Benzène

## II.7.3.2./ Système n-décane dodécane

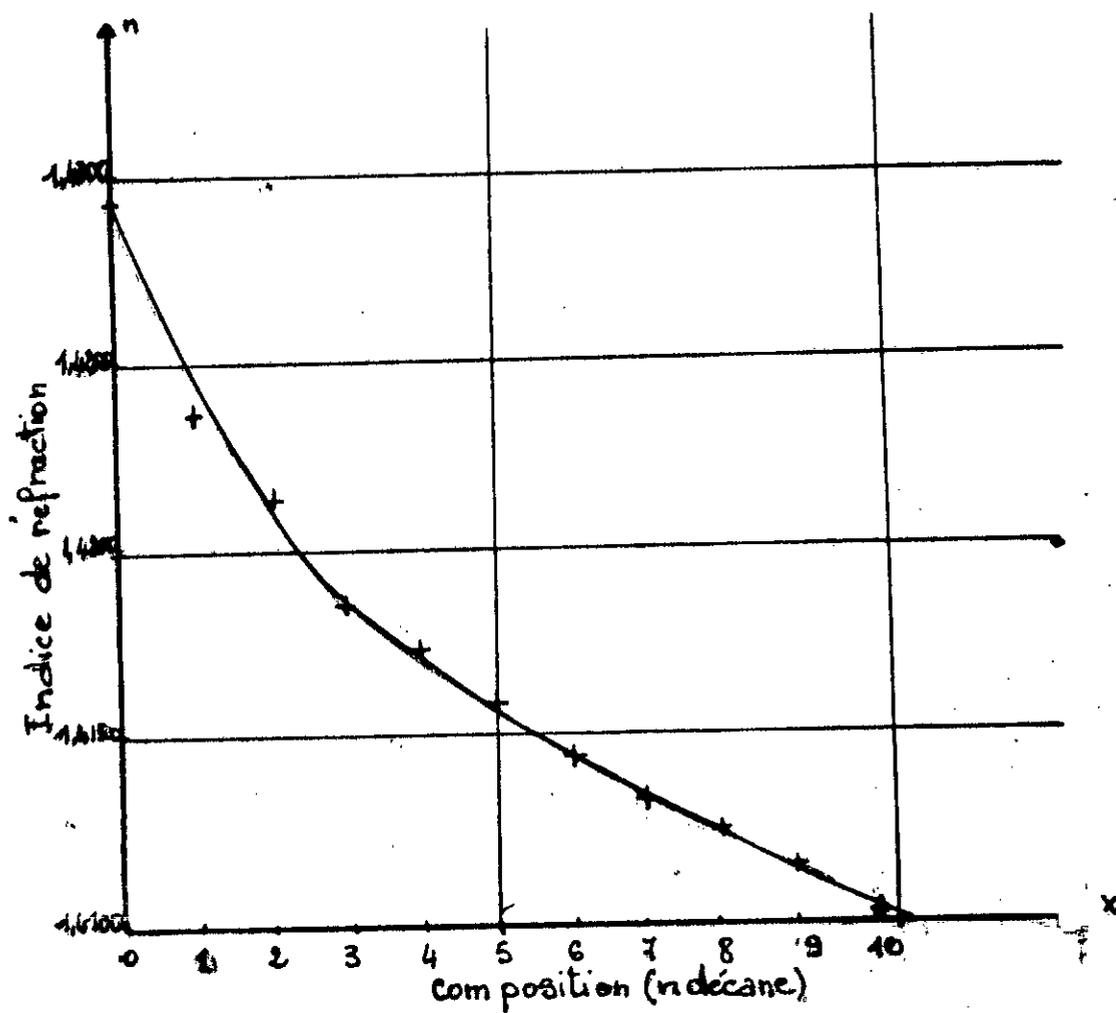
Tableau n°II.17

Qte dodécane	10	09	08	07	06	05
Qte n-décane	00	01	02	03	04	05
n (20°C)	1.4292	1.4224	1.4236	1.4184	1.4172	1.4158
Qte dodécane	04	03	02	01	00	
Qte n-décane	06	07	08	09	10	
n (20°C)	1.4143	1.4132	1.4142	1.4115	1.4102	

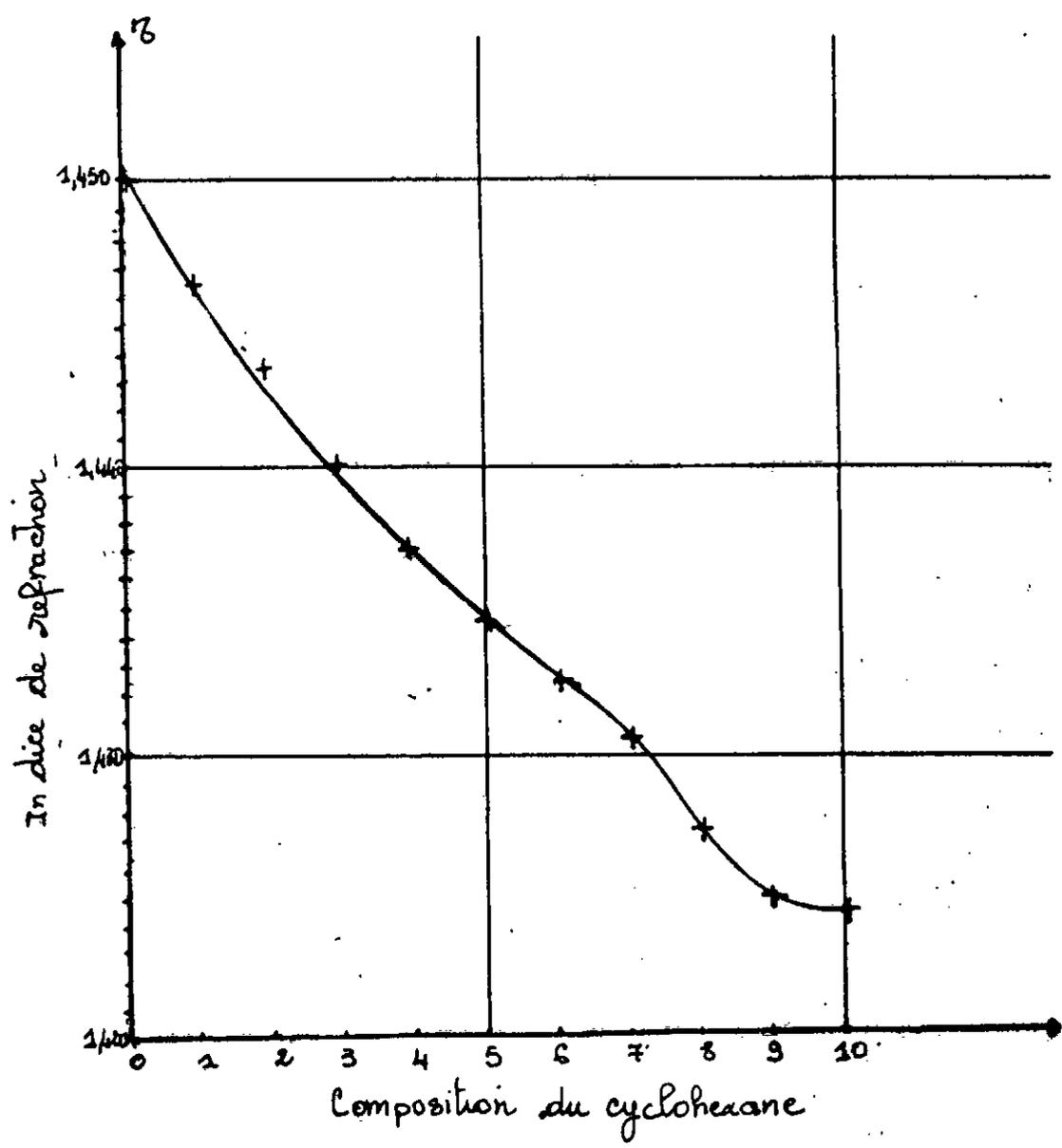
## II.7.3.3./ Système cyclohexane-cyclohexanone

Tableau n°II.18

Qte C-hexane	10	09	08	07	06	05
Qte C-hexanone	00	01	02	03	04	05
n (20°C)	1.4242	1.4248	1.4272	1.4304	1.4324	1.4385
Qte C-hexane	04	03	02	01	00	
Qte C-hexanone	06	07	08	09	10	
n (20°C)	1.4370	1.4400	1.4434	1.4463	1.4500	



Graphique n°11.8: Courbe d'étalonnage du système  
Binaire n décane - dodécane



Graphique n° 11.9 : Courbe d'étalonnage du système  
Binaire cyclohexane - cyclohexanone

## II.7.3.4./ Système Benzène-heptane

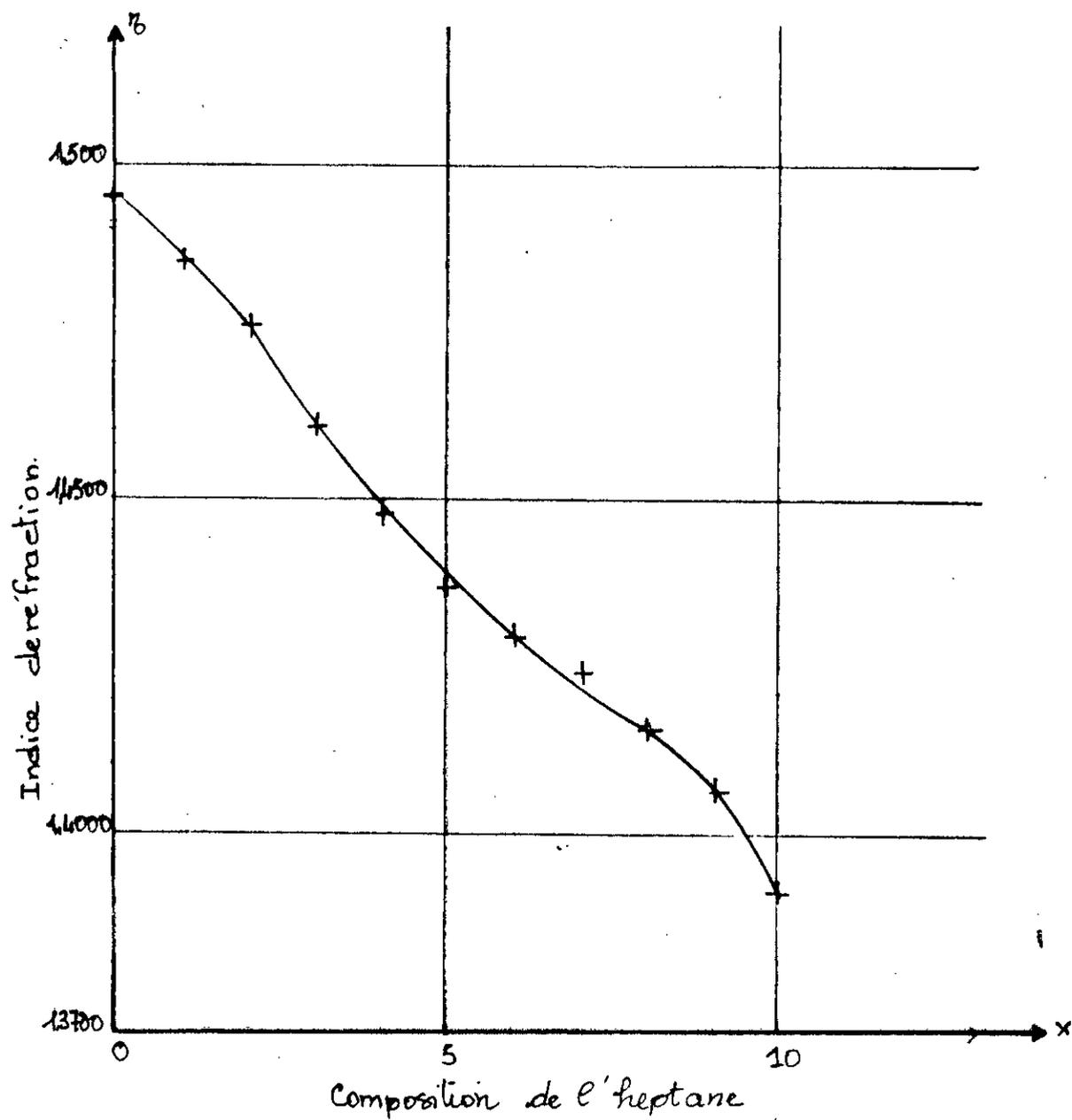
Tableau n°II.19

Qte heptane	10	09	08	07	06	05
Qte Benzène	00	01	02	03	04	05
n (20°C)	1.3902	1.4060	1.4150	1.4237	1.4290	1.4360
Qte heptane	04	03	02	01	00	
Qte benzène	06	07	08	09	10	
n (20°C)	1.4475	1.4600	1.4759	1.4850	1.4950	

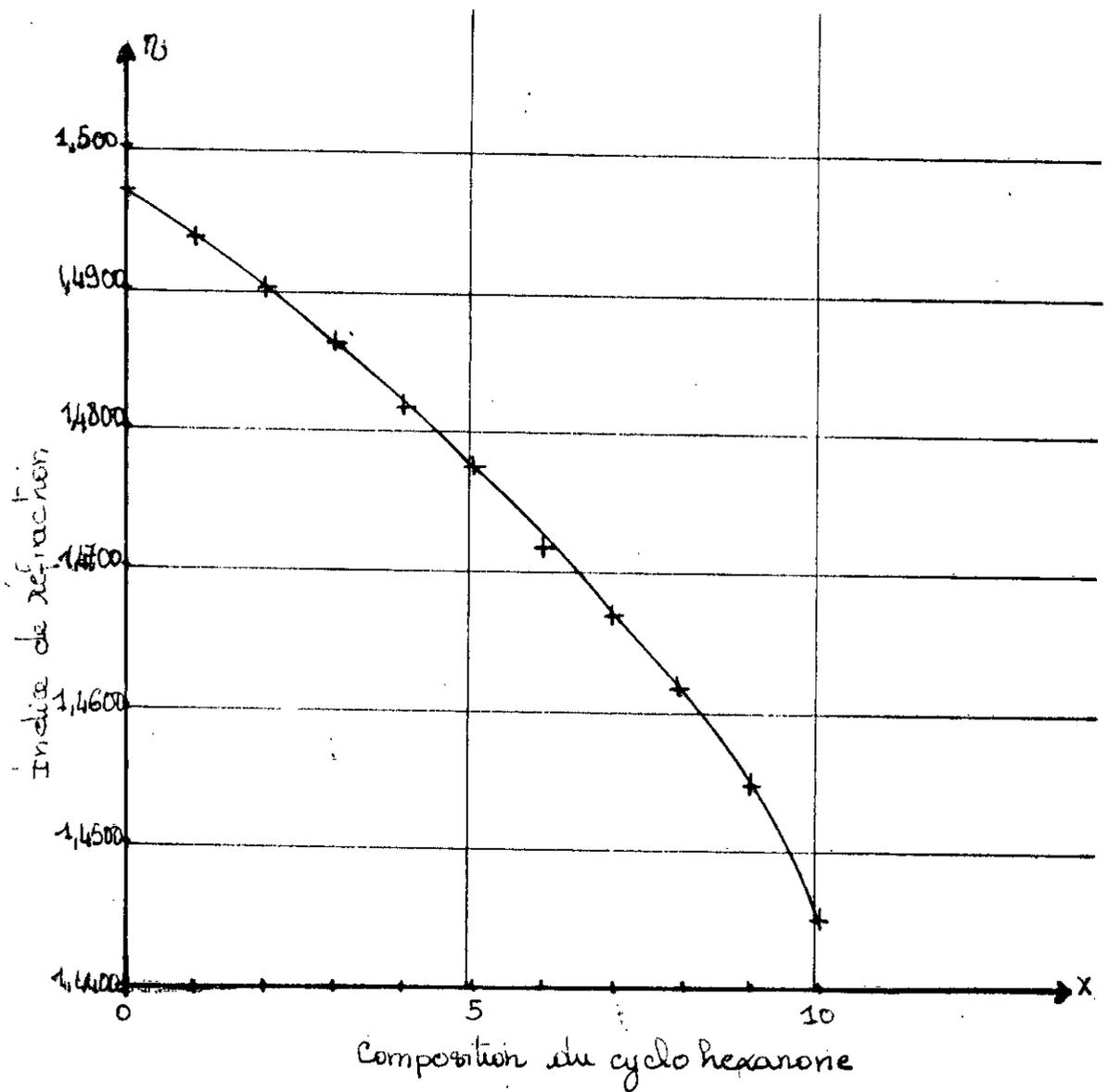
## II.7.3.5./ Système Benzène-cyclohexanone

Tableau n°II.20

Qte C-hexanone 10	09	08	07	06	05
Qte Bz	00	01	02	03	04
n (20°C)	1.4448	1.4542	1.4614	1.4665	1.4713
Qte C-hexanone 04	03	02	01	00	
Qte Bz	06	07	08	09	10
n (20°C)	1.4814	1.4860	1.4900	1.4936	1.4950



Graphique n°II.10 : Courbe d'étalonnage du système  
Binaire heptane - Benzène



Graphique n° 11.11: Courbe d'étalonnage du système Binaire cyclohexanone - Benzène

## II.7.3.6./ Système heptane cyclohexanone

Tableau n°II.21

Qte C-hexanone	10	09	08	07	06	05
Qte heptane	00	01	02	03	04	05
n (20°C)	1.4448	1.4443	1.4394	1.4365	1.4270	1.4203
Qte C-hexanone	04	03	02	01	00	
Qte heptane	06	07	08	09	10	
n (20°C)	1.4127	1.4082	1.4053	1.3990	1.3902	

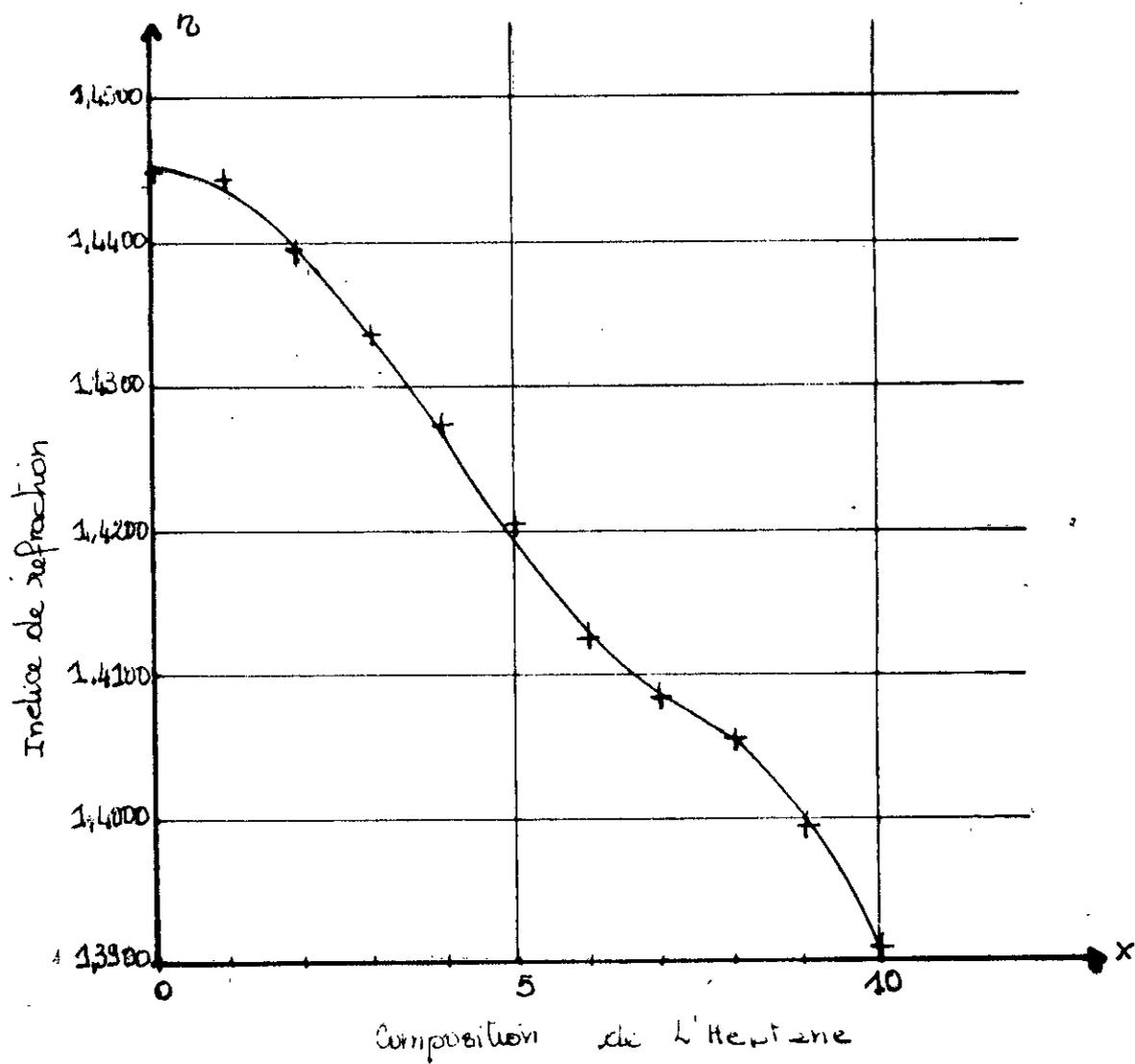
## II.7.3.7./ Système Paraxylène-Métaxylène

Tableau n°II.22

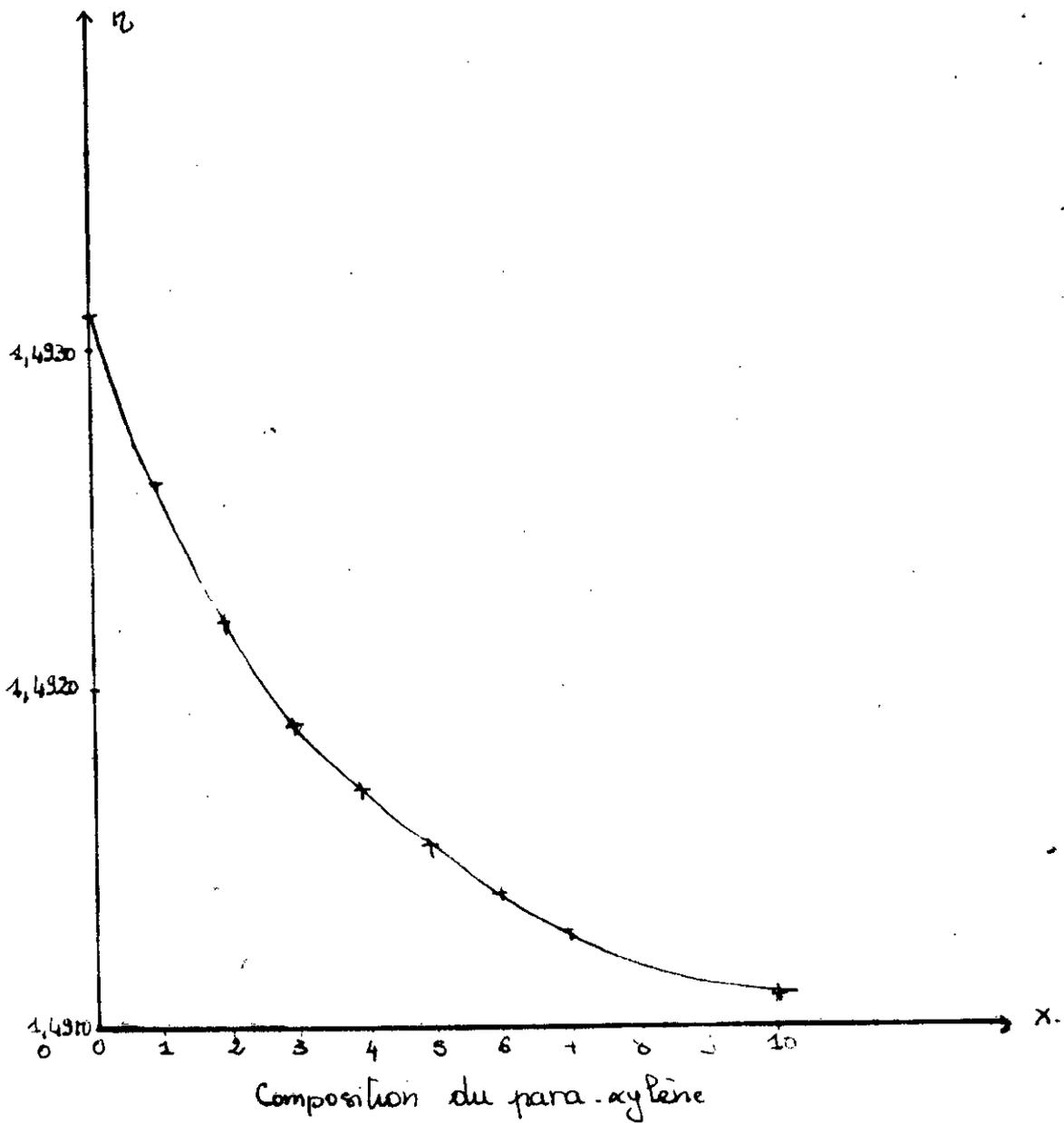
Qte Pxylène	10	09	08	07	06	05
Qte Mxylène	00	01	02	03	04	05
n (20°C)	1.49110	1.49112	1.49118	1.49130	1.49140	1.4915
Qte Pxylène	04	03	02	01	00	
Qte Mxylène	06	07	08	09	10	
n (20°C)	1.49154	1.4916	1.4919	1.4922	1.4926	1.4931

## II.7.4./ Essais de fractionnements des binaires

Pour étudier les performances de cet appareil la démarche que nous avons adoptée est de tester sur différents mélanges binaires qui balaient une centaine de degrés au dessous de zéro, ce qui nous permet en fait, de nous rendre compte de la facilité de l'appareil et des systèmes réfrigérants.



Graphique n° II. 12: Courbe d'étalonnage du système  
Binaire Heptane - cyclohexanone



Graphique n° 13 : Courbe d'étalonnage du système Binaire  
para-xylène , méta-xylène

### II.7.4.1./ Mode Opératoire

La séparation d'un binaire dans cet appareil nécessite l'utilisation d'un étage, donc seul un vase dewar est opérationnel. La liqueur mère est introduite dans la colonne support de séparation, au préalable le vase dewar aurait été rempli d'un réfrigérant approprié à la liqueur mère, c'est à dire qu'il permet la cristallisation d'un composé du système binaire. Après le temps de cristallisation, il s'établit un équilibre solide-liquide. La phase liquide ou résidu est recueillie en ouvrant le robinet inférieur, par contre la phase solide ou cristaux est recueillie en soulevant la colonne mobile contenant le tamis.

### II.7.4.2./ Conditions opératoires

Les conditions opératoires appropriées à chaque système sont consignées dans le tableau ci dessous:

Tableau n°II.23 : Conditions opératoires choisies pour les différents systèmes

binaire	système	réfrigérant	Tréf(°C)	ts(min)	Teb°C	Tcris°C
n-décane	P	Glacé(3)	- 11	35	176.3	- 29.7
dodécane	P	KCl(1)			214.5	- 9.6
Benzène	A	Glacé	0	30	80.1	+ 5.5
Heptane	P	eau			98.4	- 90.0
Heptane	P	Glacé	- 5	40	98.4	- 90.0
C-hexane	N				155.7	+ 6.5
Benzène	A	Glacé	- 5	40	80.1	+ 5.5
Pp-Benzène	A				159.2	- 99.5
Benzène	A	Glacé	- 5	40	80.1	- 5.5
C-hexane	N				80.0	- 31.2
C-hexane	N	Glacé		40	80.0	- 31.2
C-hexanone	N		- 5		155.7	+ 6.5
P-xylène	A	Glacé		40	138.4	+ 13.3
M-xylène	A		- 5		139.1	- 47.9

Ces mélanges ont été choisis, de telle façon à apporter une alternative pour la distillation par la cristallisation notamment les trois derniers mélanges .

Pour l'analyse chromatographique nous avons utilisé un chromatographe type PYE UNICAM SERIE 304 munie d'un :

- \* Détecteur à ionisation de flamme (fid)
- \* La colonne est une OV 101 en silice fondue , de 25 mètres de longueur avec une phase stationnaire 100 % de silicone méthylé.
- épaisseur du film 0.25  $\mu$ m
- Gaz -vecteur Helium 4.6 ml/m et un débit de 1ml/min
- pression d'entrée 8 psi
- Atténuation 256
- Température de colonne 60°C
- Température de l'injecteur 200°C
- Température du détecteur 300°C

L'analyse des différents constituants utilisés a donné les temps de rétention suivants .

Tableau n°II.24: Temps de rétention des différents produits utilisés

constituants	Benzène	Heptane	décane	Dodécane
t ret	1.35	1.23	1.42	2.04
constituants	C-hexanone	PBenzène	P-xylène	M-xylène
t rét	3.27	2.14	1.79	1.81

#### II.7.4.3./ Résultats obtenus

L'analyse des différents mélanges a permis d'aboutir aux résultats suivants , et ceci par la mesure de l'indice de réfraction d'une part ainsi que par chromatographie en phase gazeuse , des cristaux récupérés et fondus , et du liquide (raffinat).

Tableau n°II.25: Résultats obtenus après la cristallisation des différents systèmes binaires

Binaire	% L M	Raffinat	Cristaux	$n_{LM}$	$n$	nature
Dodécane	50%		97.6	1.4158	1.4245	♣ solide
Décane	50%	93.6			1.4113	♣ liquide
Benzène	50%		97.2	1.4360	1.4914	♣ solide
Heptane	50%	93.1			1.4000	♣ liquide
Heptane	50%		93.7	1.4203	1.3965	♣ liquide
C-hexanone	50%	90.3			1.4445	♣ solide
Benzène	50%		98.1	1.4940	1.4914	♣ solide
P-Benzène	50%	94.8			1.4988	♣ liquide
Benzène	50%		95.7	1.4775	1.4940	♣ solide
C-hexanone	50%	95.1			1.4445	♣ liquide
C-hexane	50%		99.4	1.4385	1.4245	♣ liquide
C-hexanone	50%	97.4			1.4470	♣ solide
P-xylène	50%	93.0		1.4915	1.4910	♣ solide
M-xylène	50%		96.0		1.4923	♣ liquide

L M : Liqueur mère

Il est à signalé que pour la méthode de l'indice de réfraction les résultats sont du même type .

#### II.7.4.4./ Interprétation

Tous ces résultats montrent que le fractionnement a eu lieu et a donné des résultats satisfaisants et cohérents .

A partir de mélanges à 50 % nous avons pu obtenir des fractions plus ou moins pures jusqu'à 97 % en moyenne .

Le degré de séparation dépend surtout de la maîtrise du maintien de la température constante , du temps de séjour .

Le fait de ne pas avoir obtenu des constituants très purs peut être dû à un phénomène de rétention d'une petite quantité de liquide non cristallisé par les pores existants sur la surface du cristal ceci au niveau de la phase solide , pour la phase liquide la formation dès fois de petits cristaux parceque le temps de séjour n'était pas suffisant peut entraîner un passage de ces derniers à travers le tamis contenu dans la colonne mobile de séparation .

toute fois nous pouvons dire que les résultats obtenus sont significatifs et confirment l'efficacité de la conception. Il est à noter que nous n'avons utilisé qu'un étage du cristalliseur.

#### II.7.5./ le système ternaire

##### II.7.5.1./ Mode et conditions opératoires

le problème est plus complexe, puisqu'il sera question de mettre en oeuvre les différents étages(02), avec des systèmes réfrigérants appropriés.

Le mode opératoire est identique au précédent (Cf II.7.1)

Les conditions opératoires sont données dans le tableau ci dessous, le mélange a été choisi en fonction de la disponibilité des produits.

Tableau n°II.26 : Conditions opératoires choisies pour le système ternaire

Ternaire	système	réfrigérant	Tréf(°C)	ts(min)	Teb°C	Tcr°C
n-hexane	P	Glace(1)	- 33		69.0	- 94.0
n-nonane	P	KCl(1)		30	150.5	- 53.7
n-décane	A	neige carbonique	- 75		176.3	- 29.7

##### II.7.5.2./ Résultats obtenus

Ils sont consignés dans le tableau suivants et ont été obtenus par injection des différents liquides recueillies en chromatographie en phase gazeuse , dans les mêmes conditions que les systèmes binaires .

Tableau n°II.27: Résultats obtenus après le fractionnement du ternaire

	tret C Major	% C Major	Identification
L Mère	1.18	25	n-hexane
	1.33	25	n-nonane
	3.08	50	n-décane
♣ solide 1	3.08	99.0	n-décane
♣ solide 2	1.33	98.5	n-nonane
♣ liquide	1.19	100.0	n-hexane

ret C Major: temps de rétention du constituant majoritaire.

C Major: pourcentage du constituant majoritaire .

### II.7.5.3./ Interprétation

Les résultats obtenus confirment bien pour ces différents mélanges la justesse de la conception de l'appareil , puisque nous avons obtenu des fractions pratiquement pures; Les impuretés se trouvant dans chacune des fractions sont dues à l'adsorption d'une quantité liquide à la surface des cristaux, ainsi que le passage de certains petits cristaux à travers le tamis dans la phase liquide.

Néanmoins pour des mélanges ternaires le rendement peut être le cas échéant amélioré d'avantage si on augmentait le temps de séjour ou en réalisant une autre opération de fractionnement pour chacune des sous fractions .

### II.7.6./ Etude de la séparation des normales paraffines .

#### II.7.6.1./ Introduction

Après avoir réalisé la séparation de binaires et ternaires par cristallisation, la séparation des mélanges complexes par cristallisation fractionnée s'est avérée nécessaire .

De ce fait un mélange de normales paraffines à été utilisé.

Vu l'indisponibilité de cette coupe , il a fallu mettre en oeuvre un processus de récupération des normales paraffines à partir du gaz-oil(annexe) .

Le procédé opératoire à fait l'objet d'un précédent travail(29)

Il s'agit de la méthode de chloration de l'urée.

#### II.7.6.2./ Analyse des normales paraffines récupérées.

L'analyse de l'échantillon obtenu en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse GC/MS montre que ce dernier contient essentiellement des n-paraffines allant du C10 jusqu'au C26 (annexe n-paraffines) .

Comme la majorité des n-paraffines récupérées présentent des points de congélation supérieurs à zéro, la cristallisation ne présente pas d'intérêt pour ces n-paraffines .

Il à été alors convenu d'effectuer dans une première étape une distillation fractionnée pour ce mélange afin de pouvoir séparer les paraffines légères et lourdes . Suite à cette opération les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau n°II.28 : Distillation ASTM du mélange de normales paraffines

fraction	PI(°C)	PF(°C)
1	90	98
2	98	113
3	113	142
4	142	160
5	160	182
6	182	200
7	200	210
8	210	234
9	234	250
10	250	260
11	260	270
12	270	282
13	282	290
14	290	300
15	300	320
16	320	340
17	340	360
18	360	

### II.7.6.2.1./ Conditions opératoires

Nous avons récupéré après cette opération 17 fractions. D'autres part, nous avons analysé les fractions (2,3,8,12,15), ainsi que la fraction mère (FM) par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes:

Température de la colonne : (80 - 220)°C avec 5 degré /minutes

Température del'injecteur: 250°C

Température du détecteur : 300°C

atténuation: 32

### II.7.6.2.2./ Résultats obtenus

Tableau n°II.29 : analyse de la fraction mère par CPG

Pic	tret(min) FM	pourcentage
1	1.74	13.477
2	2.91	0.841
3	3.25	1.641
4	3.69	1.035
5	4.07	2.321
6	4.45	1.378
7	4.65	3.735
8	4.95	1.101
9	5.05	1.426
10	5.31	2.481
11	5.56	1.149
12	5.13	2.886
13	5.73	1.872
14	6.23	1.406
15	6.59	10.674
16	6.81	2.369
17	6.94	1.010
18	7.18	1.721
19	7.32	1.526
20	7.48	1.744
21	7.78	1.723
22	7.99	1.280
23	8.14	1.148

suite du tableau

Tableau n°II.29 : analyse de la fraction mère  
par CPG

Pic	tret(min) FM	pourcentage
24	8.41	0.765
25	8.54	1.658
26	8.88	7.622
27	9.22	1.647
28	9.40	0.631
29	9.49	0.694
30	9.76	1.360
31	0.14	1.528
32	0.41	1.101
33	10.57	0.701
34	10.69	1.088
35	10.88	0.709
36	11.05	0.904
37	11.34	4.597
38	11.62	0.749
39	12.33	0.673
40	13.85	2.911
41	16.31	1.705
42	16.72	1.675
43	21.04	1.225
44	23.23	1.130
45	25.35	1.114
46	27.36	0.916
47	29.21	0.685
48	31.13	1.866

A partir de l'analyse de la fraction mère en chromatographie en phase gazeuse couplée la spectroscopie de masse CG/MS nous avons relevé les pourcentages des pics majoritaires qui représentent les différents constituants du mélange paraffinique.

Tableau n°II.30 : Identification des n-paraffines de la fraction mère et quelques sous fractions

const.	tret	P SF M	P SF <sub>2</sub>	P SF <sub>3</sub>	P SF <sub>8</sub>	P SF <sub>12</sub>	P SF <sub>15</sub>
C10	4.07	2.321	---	0.212	2.129	---	---
C11	4.65	3.735	---	0.397	1.665	0.495	---
C12	6.59	10.674	4.834	2.605	17.163	4.520	---
C13	8.88	7.622	5.068	1.442	7.608	0.877	11.106
C14	11.34	4.597	5.446	1.081	0.319	19.088	2.488
C15	13.85	2.911	7.564	1.277	0.926	6.732	9.840
C16	16.31	1.705	6.443	1.027	---	5.036	2.238
C17	16.72	1.675	6.254	0.952	---	1.791	9.588
C18	21.04	1.225	5.086	---	---	0.966	7.274
C19	23.23	1.130	4.270	0.626	---	0.619	6.889
C20	25.35	1.114	---	0.529	---	0.405	5.210
C21	27.36	0.916	4.323	0.533	---	---	3.467
C22	29.29	0.685	---	0.242	---	---	2.098
C23	31.13	1.866	---	---	---	---	---

où,

const : constituant

P SF M : pourcentages des constituants de la sous fraction mère

P SF<sub>2</sub> : pourcentages des constituants de la sous fraction 2

P SF<sub>3</sub> : pourcentages des constituants de la sous fraction 3

P SF<sub>8</sub> : pourcentages des constituants de la sous fraction 8

P SF<sub>12</sub> : pourcentages des constituants de la sous fraction 12

P SF<sub>15</sub> : pourcentages des constituants de la sous fraction 15

#### II.7.6.2.3./ Conclusion:

En se penchant sur la qualité des résultats obtenus, nous remarquons que :

La méthode de chloration par l'urée ne donne pas le meilleur rendement en n-paraffines, ce qui fait que le mélange préparé ne contient pas que des n-paraffines.

Le nombre important de pics dénombré dans les fractions issues de la distillation fractionnée provient du fait que les constituants présents dans la fraction mère dont les pics se chevauchent (effet d'écran) ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse puisque celle-ci est une distillation, les hydrocarbures ayant été portés à ébullition.

Les résultats de l'analyse de ces fractions montrent que les sous fractions (1,2,3,4,5,6,7,8) contiennent en majorité les constituants légers notamment le (C<sub>10</sub>,C<sub>11</sub>,C<sub>12</sub>,C<sub>13</sub>,) par contre les sous fractions (9,10,11,12,13,14,15,16,17,) elles comportent essentiellement les paraffines lourdes partantes du C<sub>14</sub> jusqu'au C<sub>26</sub>.

La distillation a été faite dans le but d'obtenir une fraction contenant les n-paraffines légères, car à partir du C<sub>14</sub> les n-paraffines possèdent un point de congélation supérieur à zéro, à ce moment là on ne parle plus de réfrigérant, ni cristallisation ceci d'une part, d'autre part la présence de ces dernières dans le mélange élève le point de congélation du mélange d'où la nécessité de les éliminer.(Tableau n°II.31).

Tableau n°II.31

constituants	Tcong (°C)
C <sub>10</sub>	-29.7
C <sub>11</sub>	-25.6
C <sub>12</sub>	- 9.6
C <sub>13</sub>	- 6.2
C <sub>14</sub>	- 5.5
C <sub>15</sub>	10.0
C <sub>16</sub>	18.5
C <sub>18</sub>	28.0
C <sub>19</sub>	32.0
C <sub>22</sub>	44.5
C <sub>23</sub>	47.7
C <sub>24</sub>	51.1
C <sub>25</sub>	56.6

### II.7.6.3./ Fractionnement des normales paraffines

#### II.7.6.3.1./ Mode opératoire

Nous avons suivi le même mode opératoire que dans le cas du binaire du fait que nous ne pouvons séparer le mélange qu'en deux fractions l'une susceptible de contenir le C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub> l'autre par contre devrait contenir théoriquement le C<sub>12</sub> et le C<sub>13</sub>. Le choix des réfrigérants est conditionné par l'appropriation du réfrigérant au mélange par rapport au point de congélation. Pour cela nous avons relevé les différentes températures de cristallisations :

Tableau n°II.32

Constituant	T <sub>cris</sub> (°C)
C <sub>10</sub>	- 29.7
C <sub>11</sub>	- 25.6
C <sub>12</sub>	- 9.6
C <sub>13</sub>	- 6.2

Soient les conditions expérimentales:

Tableau n°II.33

Mélange	Réfrigérant	T <sub>ref</sub> (°C)	temps de séjour (mn)
C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> C <sub>12</sub> C <sub>13</sub>	Glacé(3)+KCl(1)	- 11	35

### II.7.6.3.2./Résultats obtenus

Les fractions recueillies après cristallisation sont représentés par une phase solide contenant en majorité du (C<sub>12</sub>,C<sub>13</sub>) et une phase liquide comportant essentiellement du(C<sub>10</sub>,C<sub>11</sub>) Tableau n°II.34 .

Ces sous fractions ont été analysées en chromatographie en phase gazeuse dans les mêmes conditions que la fraction mère initiale (mélange paraffinique avant la distillation fractionnée) Les chromatogrammes sont donnés en annexe .

Tableau n°II.34

	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
t ret	4.07	4.65	6.59	8.88
mélange %	2.321	3.735	10.674	7.622
♦ solide	0.084	0.368	5.072	5.131
♦ liquide	2.348	3.546	6.114	8.856

### II.7.6.3.3./ Commentaire :

D'après les résultats obtenus dans le tableau n°II.29 , nous constatons que le nombre important de pics dénombrés en CPG et la variété des pics dans les deux phases pourraient provenir du fait que la cristallisation a permis de relever certains pics qui se chevauchent (l'effet d'écran) dans le chromatogramme de la fraction mère .

La séparation du mélange en deux sous fractions à donné des résultats relativement acceptables du fait qu'il est plus facile de mettre en oeuvre cette basse température que l'ébullition .Il est évident que d'autres conditions opératoires (températures du réfrigérant , le temps de contact, ajout d'additifs afin d'orienter et fixer les constituants cibles) pourraient donner de meilleurs rendements.

Les résultats obtenus en phase solide sont relativement cohérents et confirment l'étude théorique de la conception .

la présence de traces de C10 et C11 sont dues à l'adsorption de liquide sur l'interface des cristaux formés , par contre dans la phase liquide , lors de l'opération de soutirage il peut y avoir fusion de la surface du cristal, et donc passage de la partie fondue dans la phase liquide où bien si le temps de séjour n'a pas été suffisant , la croissance du cristal n'est pas importante , donc formation de petits cristaux qui peuvent facilement s'infiltrer à travers le tamis contenu dans la colonne mobile .

### II.7.7./ Tentatives d'application à certaines fractions pétrolières

L'étape suivante consiste à évaluer la performance de cet appareil de cristallisation en cascade pour différents mélanges complexes contenant des hydrocarbures appartenant à des familles différentes .

Dans le souci de réaliser surtout un fractionnement d'une fraction pétrolière de 4°C d'écart, issue d'une distillation atmosphérique et sous vide (TBP) du pétrole de Hassi Messaoud de densité  $d=0,8205$  , nous avons utilisé certains réfrigérants disponibles et faciles à mettre en oeuvre , nous citons:

Tableau n°II.35: Liste des réfrigérants utilisés pour le fractionnement des fractions pétrolières.

Réfrigérant	Tref (°C)
Glace	- 5
Glace(3) + KCl(1)	- 11
Glace(4) + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (1)	- 18
Glace(1) + NaCl(1)	- 20
Glace(1) + KCl(1)	- 33.5
Neige carbonique	- 79.5

Nous avons considéré des fractions existant en quantité suffisante dont les caractéristiques sont données dans le tableau ci après.

Tableau n°II.36

fraction	distillation	PI(°C)	Pf(°C)
33	Atmosphérique	180	185
39	sous vide(P=100 torr)	220	230
44	sous vide(P=100 torr)		
46	sous vide(P=5 torr)	290	300

### II.7.7.1./ Mode opératoire

Les étages sont utilisés totalement au moins une fois chacun selon les fractions considérées.

Nous avons mis dans chaque DEWAR un réfrigérant, de façon à créer un gradient décoissant de température le long des étages de l'appareil

### II.7.7.2./ Résultats obtenus

S'agissant de fractions pétrolières complexes, nous avons travaillé avec tous les paliers de températures disponibles et ceci pour obtenir le maximum de fractions possibles.

Nous avons évalué les caractéristiques (indice de réfraction (n), densité(d), et le point d'aniline(PA) des sous fractions afin de déterminer le pourcentage en Aromatique, Naphtènes et paraffine dans chacune d'elle par la méthode ndPA.

#### \* Fraction 33

Tableau n°II.37

Sous-fraction	Tref(°C)	d	n	PA	% N	% A	% P
----	0	---		---	---	---	---
----	- 11	---		---	---	---	---
----	- 18	---		---	---	---	---
----	- 20	---		---	---	---	---
1	- 33.5	0.805	1.4460	89	22.42	1.965	75.610
2	- 79.5	0.798	1.4450	88	18.77	4.533	76.690
3	¶liquide	0.790	1.4430	86	15.92	6.848	77.232

## \* Fraction 39

Tableau n°II.38

Sous-fraction	Tref(°C)	d	n	PA	% N	% A	% P
----	0	---		---	---	---	---
----	- 11	---		---	---	---	---
----	- 18	---		---	---	---	---
----	- 20	---		---	---	---	---
1	- 33.5	0.810	1.4526	86	7.41	17.62	74.970
2	- 79.5	0.797	1.4496	85	10.43	19.37	77.200
3	ϕliquide	0.732	1.4476	84	11.31	11.29	77.400

## \* Fraction 44

Tableau n°II.39

Sous-fraction	Tref(°C)	d	n	PA	% N	% A	% P
----	0	---		---	---	---	---
----	- 11	---		---	---	---	---
----	- 18	---		---	---	---	---
1	- 20	0.849	1.4657	75	6.24	34.69	59.07
2	- 33.5	0.844	1.4656	75	8.40	30.81	60.75
3	- 79.5	0.835	1.4645	73	12.12	25.90	61.98
4	ϕliquide	0.827	1.4622	73	13.40	22.97	63.63

\* Fraction 46

Tableau n°II.40

Sous-fraction	Tref(°C)	d	n	PA	% N	% A	% P
----	0	---		---	---	---	---
----	- 11	---		---	---	---	---
----	- 18	---		---	---	---	---
1	- 20	0.846	1.4622	65	7.03	42.55	50.422
2	- 33.5	0.837	1.4610	65	9.87	37.12	53.010
3	- 79.5	0.821	1.4582	64	14.90	28.38	56.720
4	¶liquide	0.815	1.4557	63	15.34	27.84	56.820

### II.7.7.3./ Interprétation

Nous avons effectué ce fractionnement juste pour voir éventuellement la possibilité de l'application de cette opération aux fractions pétrolières .

Nous avons pu obtenir en effectuant ce fractionnement jusqu'à 04 quatre sous fractions pétrolières (chose qui n'a pas été possible en distillation ).

En se penchant sur les résultats, nous avons noté pour chaque fractions notamment les fractions (33,39,44,46) trois types de sous fractions.

\* 1er Type : Il s'agit de fractions contenant essentiellement des paraffines , des naphtènes en quantité appréciables et des aromatiques en faibles quantité .

\* 2ème Type : Comportant toujours beaucoup de paraffines, des naphtènes et des aromatiques en quantité moyenne et dans des rapports égaux .

\* 3ème Type : Contenant beaucoup de paraffines, des aromatiques en quantité appréciable et des naphtènes en faible quantité .

Nous constatons également que le pourcentage des paraffines reste pratiquement invariant dans chacune des sous fractions , par contre le rapport entre le % A et le % N change d'une fraction à une autre .

Cet essai à permis l'obtention de sous fractions plus étroites Il serait plus intéressant d'améliorer le degré de séparation en augmentant le nombre d'étages c'est à dire recherche d'autres réfrigérants donnant des températures intermédiaires. De meilleures séparations pourraient se faire en maîtrisant convenablement le gradient de températures et en introduisant d'autres paramètres influants sur le rendement tel que l'agitation , ainsi que l'ajout de certains additifs(solvants) permettant d'orienter la cristallisation vers un constituant cible .

**CONCLUSION**

**BIBLIOGRAPHIE**

## BIBLIOGRAPHIE

- 1- WUITIER. P. NORMAND. X , TREIL. J .  
" Le pétrole, raffinage et génie chimique" Ed Technip(1965)
- 2- JARSLAV. N, OTAKAR. S, MATUCHOVA. M, BROUL. M .  
" The kinetics of industrial crytllization"Ed ELSEVIER ,  
(1985)
- 3- Mc CABE , SITH HARRIOTT. P .  
" Unit operation of chemical engineering" Ed Mc GRAW HILL,  
(1985) , 4<sup>ème</sup> édition .
- 4- PERRY. P.H.  
" Manual del ingeniero quimico"Ed Mc GRAW HILL,(1966) .
- 5- PERRY. H. CHILTON.H.  
" Chemical engineer's handbook "Ed Mc GRAW HILL, 5<sup>ème</sup>  
édition,(1973).
- 6- BARNFORTH.A.W.  
" Cristallisation , étude pratique "  
Techniques de l'ingenieur J 2680(1-14).
- 7- ETIENNE.L.A.  
" Cristallisation,étude théorique"  
Techniques de l'ingénieur J 2670(1-8).
- 8- OSTWALD.W.  
Z.Physik chem . 22,289(1897)
- 9- MIERS H.A., ISSAC.F.  
J chem. Soc 29,413 (1906)
- 10- FINNDLAY.R.A, WEEDMAN.J.A.  
" Advances in petroleum " Chemistry and refining.vol 1  
chap4. Ed interscience, publishers (1985).
- 11- BERTHOOD.A.  
J. chim.phys. 10,624 (1912)
- 12- VALETON.J.P.  
Z. Kris 60,1 (1924)

- 13- GARSIDE J.  
" Industrial crystallisation from solution "  
Chemical engineering vol 4 .
- 14- BOURON.L.A.  
" Calcul et disposition des appareils de cristallisation"  
édition Berange,( 1962).
- 15- CHITOUR.S.E.  
" Raffinage du pétrole " Tome 1 édition OPU (1983).-16-  
DOUCET. Y.  
"Cristallisation" Technique de l'ingenieur k632.
- 17- PFANN.W.G.  
" Zone melting "Ed Jhon woley et sons (1966).
- 18- SCHILDKNECHT  
Angew,chem,73,612( 1961).
- 19- NA POGODDINE, IOA AVDOMINE, VMOLEFSKY  
(Him,prom,sun ) (198)8
- 20- GROMLICH.R.KARWORTH.R.  
"Modelling of crystallizers cascades"(1988).
- 21-"BEWERTUNG DER TRENNERGEBNISSE BEIM KOLONNENKRISTALLISIEREN  
(Chem techn . Aout 184 réf ZD 132791,(1988))
- 22- AITSAOUI.A.  
"Cristallisation" Projet de Fin d'étude. E.N.P,(1966-1967).
- 23- ALFONS,MERSMANN.  
"Design of crystallizers"  
réf 132969 chem eng process munich février (1988).
- 24- Mc KEYETAL.  
(Chemical eng;prog;sumpser n°25,55,163) (1969).
- 25- KENNETH.A,KOBE,JOHN.J,Mc KETTA .  
"Advances in petrolrum"Chemistry and refining,(1964).

- 26- KATALI.N, VASANELY.  
 "On the examination of some melting"  
 Chemical engeneering science. vol 39 n°1,pp 39,(1984).
- 27- AZOUZ.F, BOUYOUCEF.B.  
 "Etude analytique d'un nouveau brut de zarzaitine"  
 Projet de Fin d'étude E.N.P Janvier (1987).
- 28- DJABALI.D,ATBA BENATBA.P.  
 "Contribution à l'analyse des fractions pétrolières issues  
 de la distillation d'un pétrole brut algérien par  
 différentes méthodes " Projet de Fin d'étude (1987).
- 29- M.K.BOUAMOUD .  
 "Contribution à la récupération des normales paraffines à  
 partir du gaz-oil"Thèse de magister, ENP (1966).
- 30- ARDITTI.G.  
 "Technologie chimique industrielle" Tome 3, édition  
 EYROLES (1972).
- 31- LALEM.N,LALOUI.F.  
 "Conception et réalisation de cristallisation fractionnée"  
 Projet de fin d'étude (1988)
- 32- PERRY.R.H',DON GREEN.  
 "Chemical engeneer's handbook" Ed Mc GRAW HILL 6ième  
 édition (1984).
- 33- S.J.JANCIC,E.J.JONG.  
 "Industrial crystallisation 84" septembre (1984),ELSEVIER.
- 34- V.PROSKOURIAKOV,A.DRABKINE.  
 "la chimie du pétrole et du gaz " édition moscou,(1983).
- 35- E.ROBERT,TREYBAL.  
 "Mass transfert operation"Ed Mc GRAW HILL ,(1968).
- 36- V.FASOLI.M.P,PRATIGALGLIA,M.BODINO.  
 "Cristallizzazione industriale" réf 132966,(1988).
- 37- OUZZANE DJAMEL-EDDINE  
 "Conception et réalisation d'un appareil de cristallisation  
 en cascade " Projet de fin d'étude (1990)

**ANNEXES**

**A N N E X E 1**

A : chambre des cristaux en suspension

B : regard

C : refroidisseur tubulaire spirale

D : groupe moto. réducteur

E : agitateur

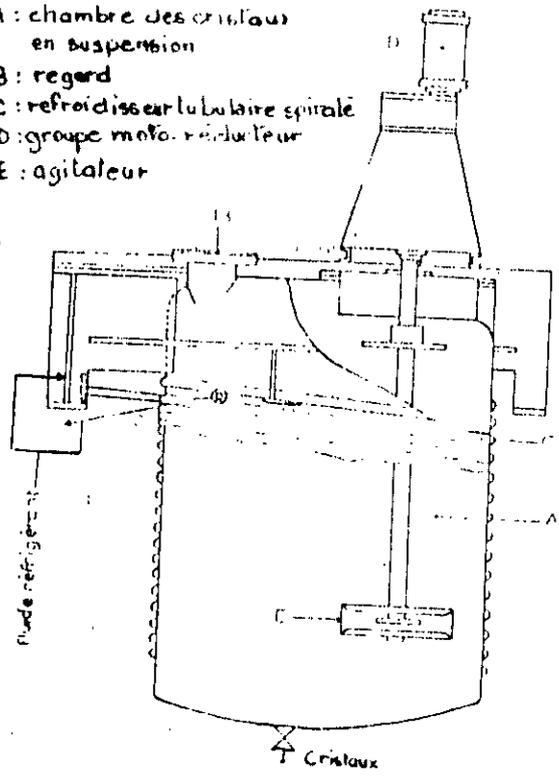


Figure n° A<sub>1</sub>: Continu non agité

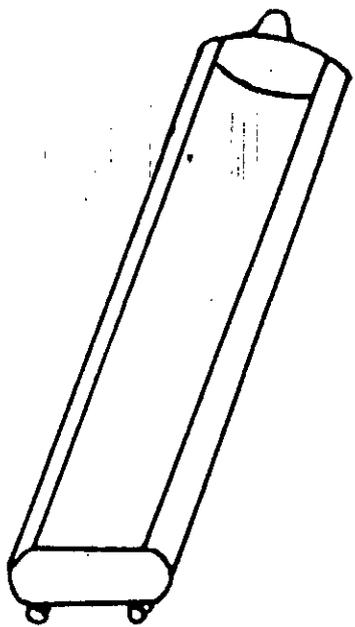


Figure n° A<sub>2</sub>: Cristalliseur continu oscillant (Wull Back)

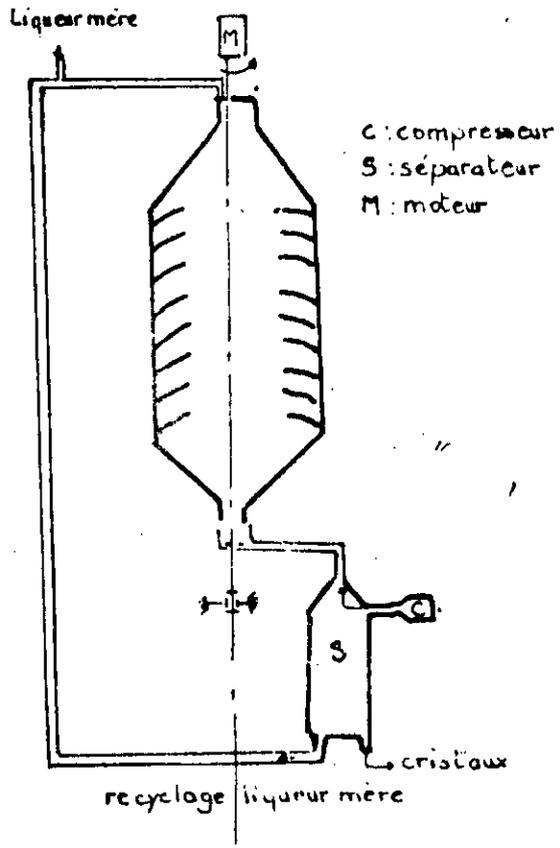


Figure n° A<sub>3</sub>: Cristalliseur continu rotatif

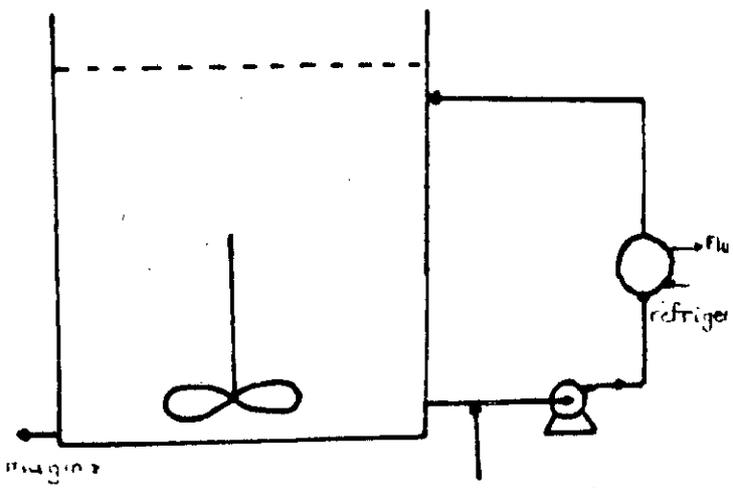
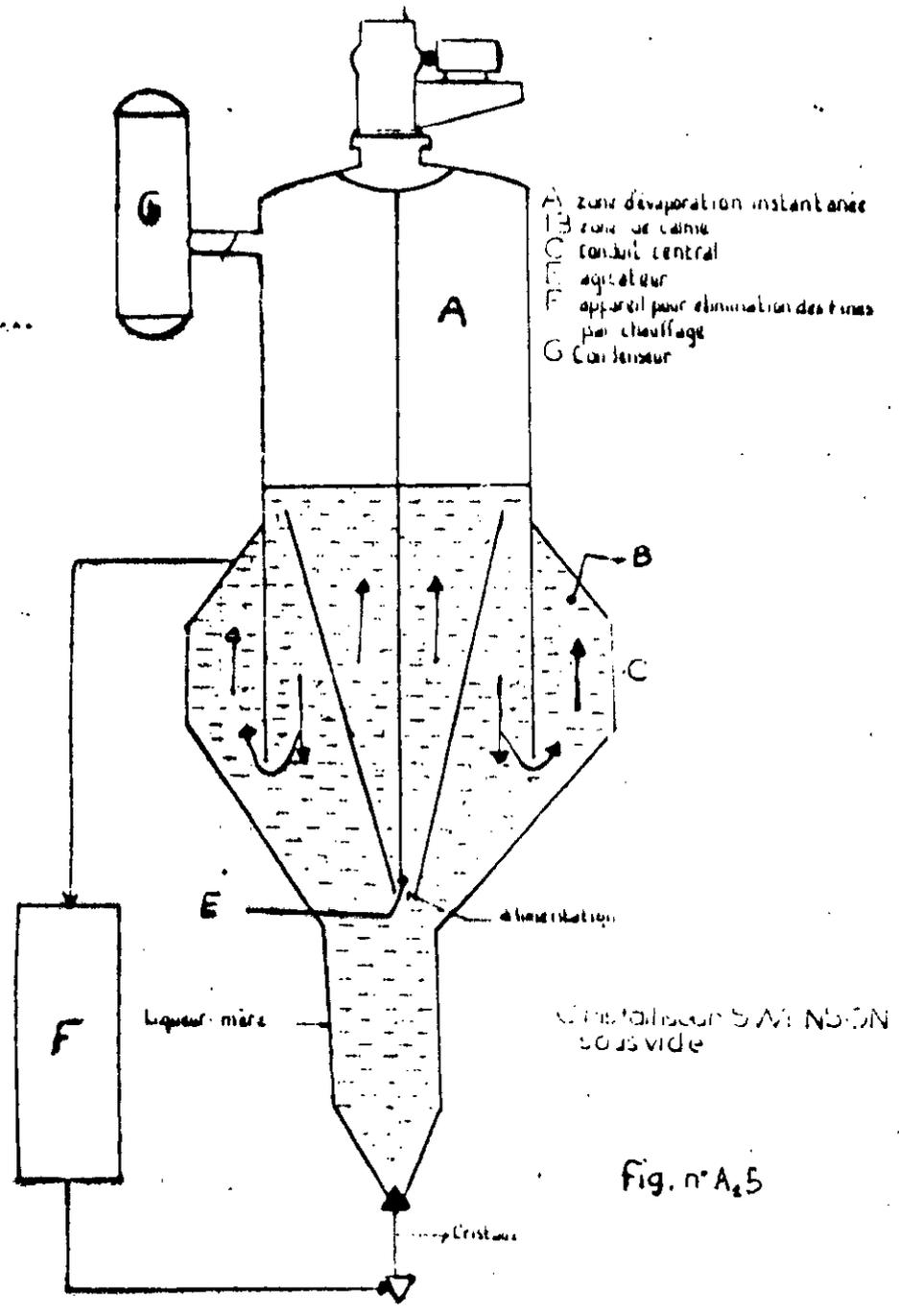
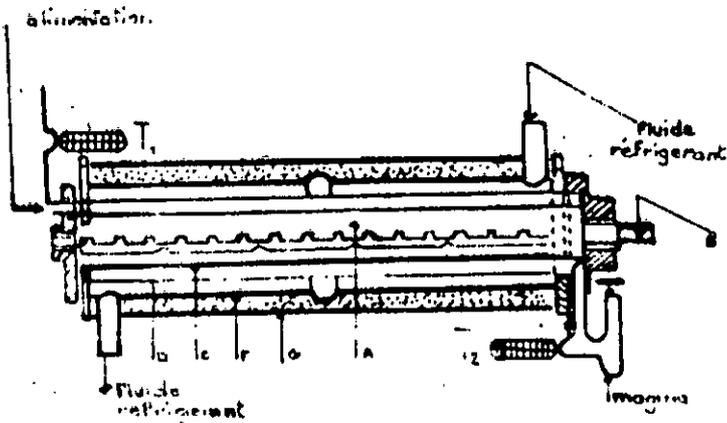


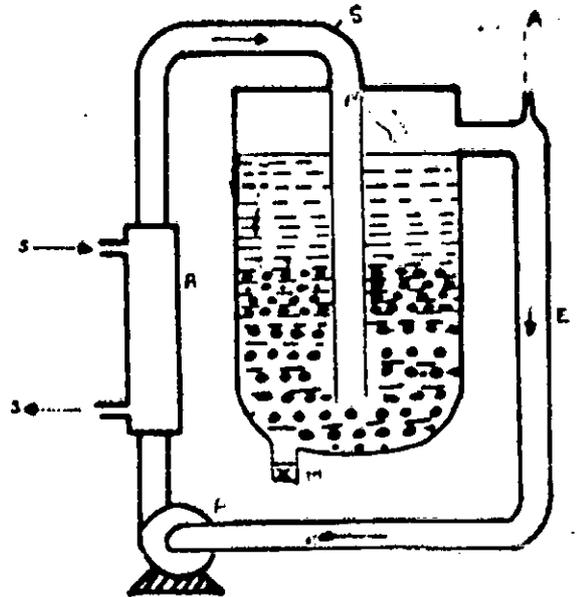
Figure n° A<sub>4</sub>: Cristalliseur continu refroidi à l'eau





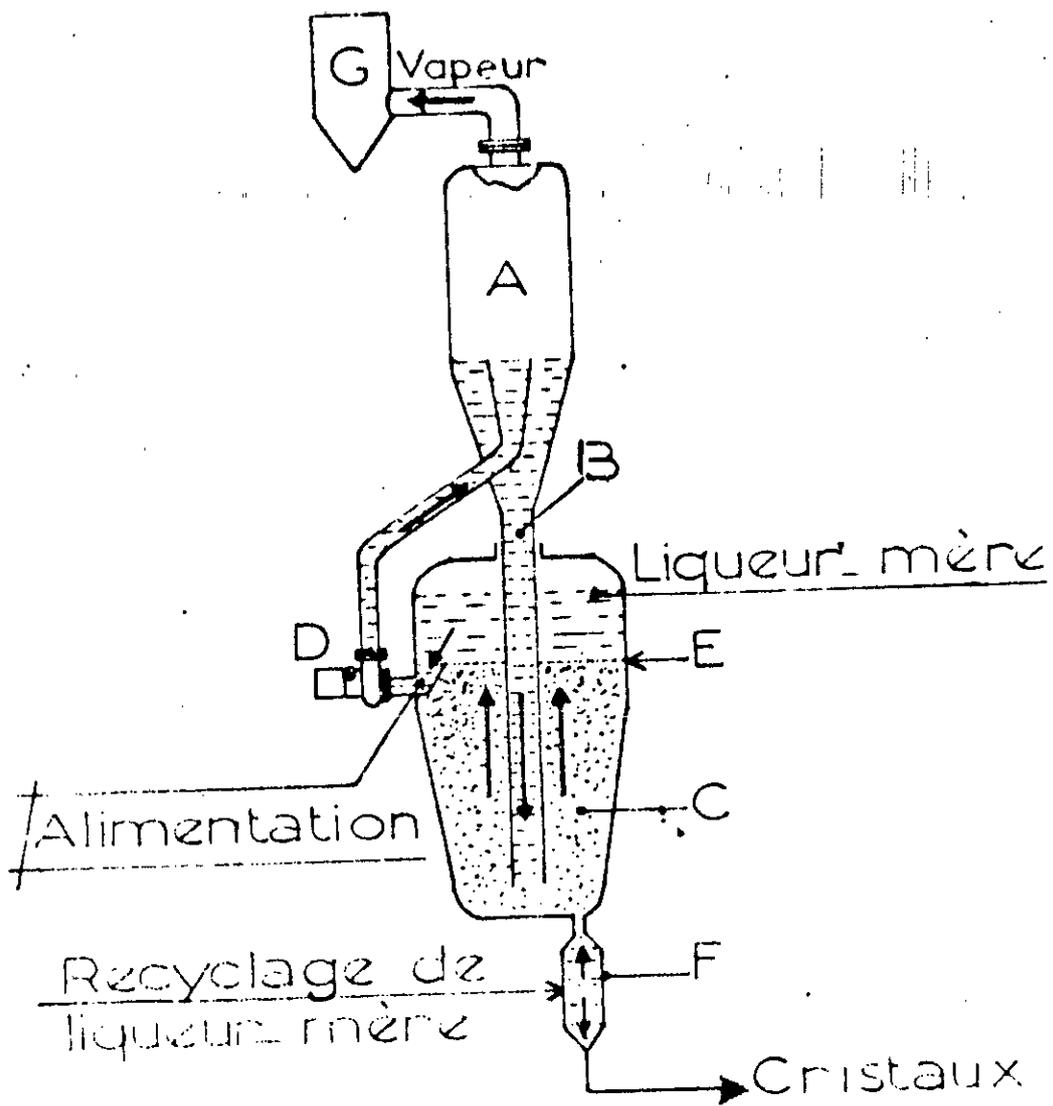
- |   |  |   |                    |
|---|--|---|--------------------|
| A | racléur  | B | Échangeur-tube     |
| C | arbre de transmission  | F | Fluide réfrigérant |
| D | ouvertures   | M | Protection         |
|   | D annulaire pour produit $T_1, T_2$ indicateurs de température |   |                    |

Figure n° 1,6 Cristalliseur rotatif par refroidissement



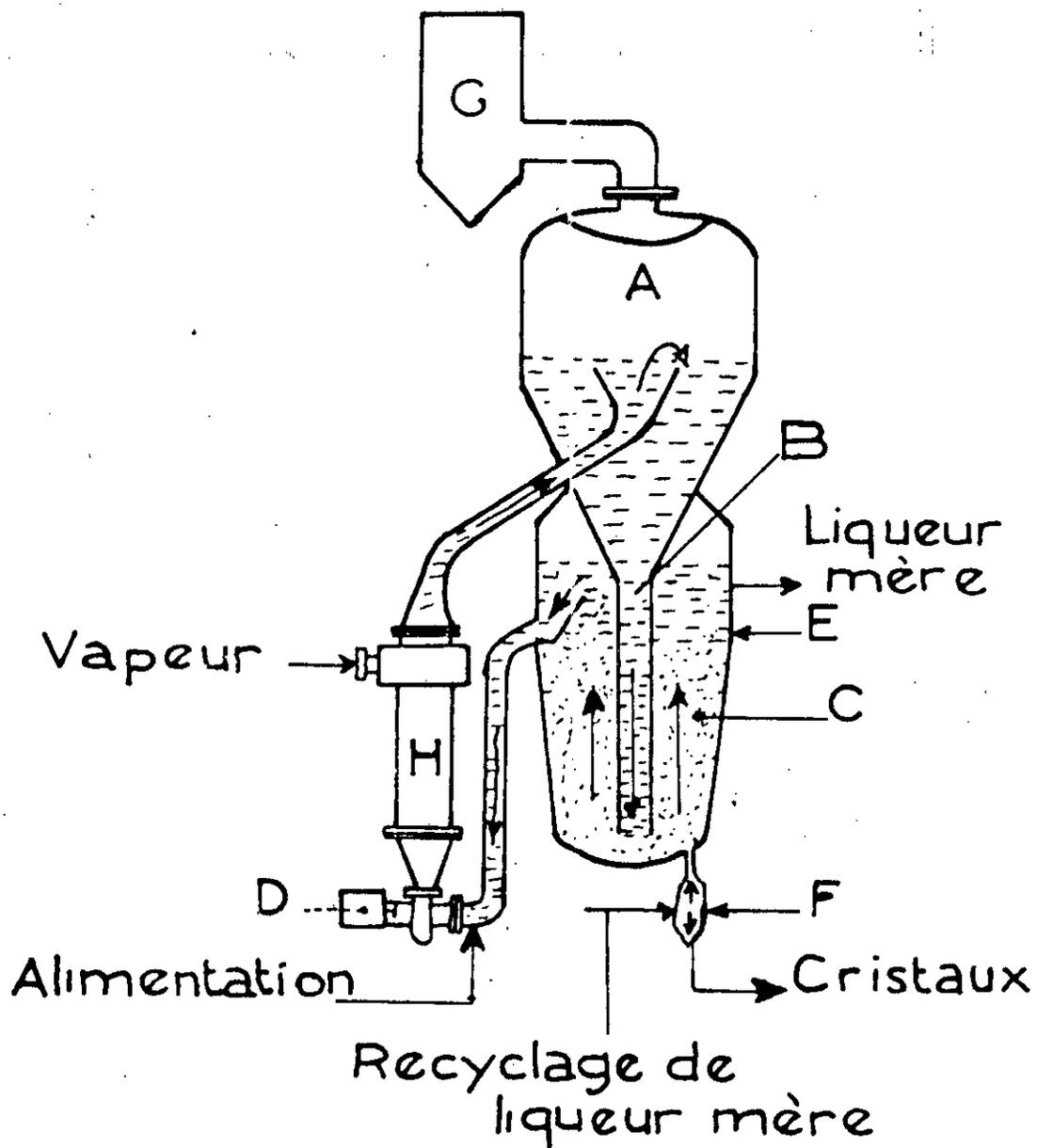
- |   |                            |
|---|----------------------------|
| A | alimentation               |
| E | eaux-mères                 |
| P | pompe de circulation       |
| R | réfrigérant                |
| S | saumure                    |
| S | solution saturée           |
|   | sortie du magma cristallin |

Figure n° 1,7 Cristalliseur Oslo par refroidissement



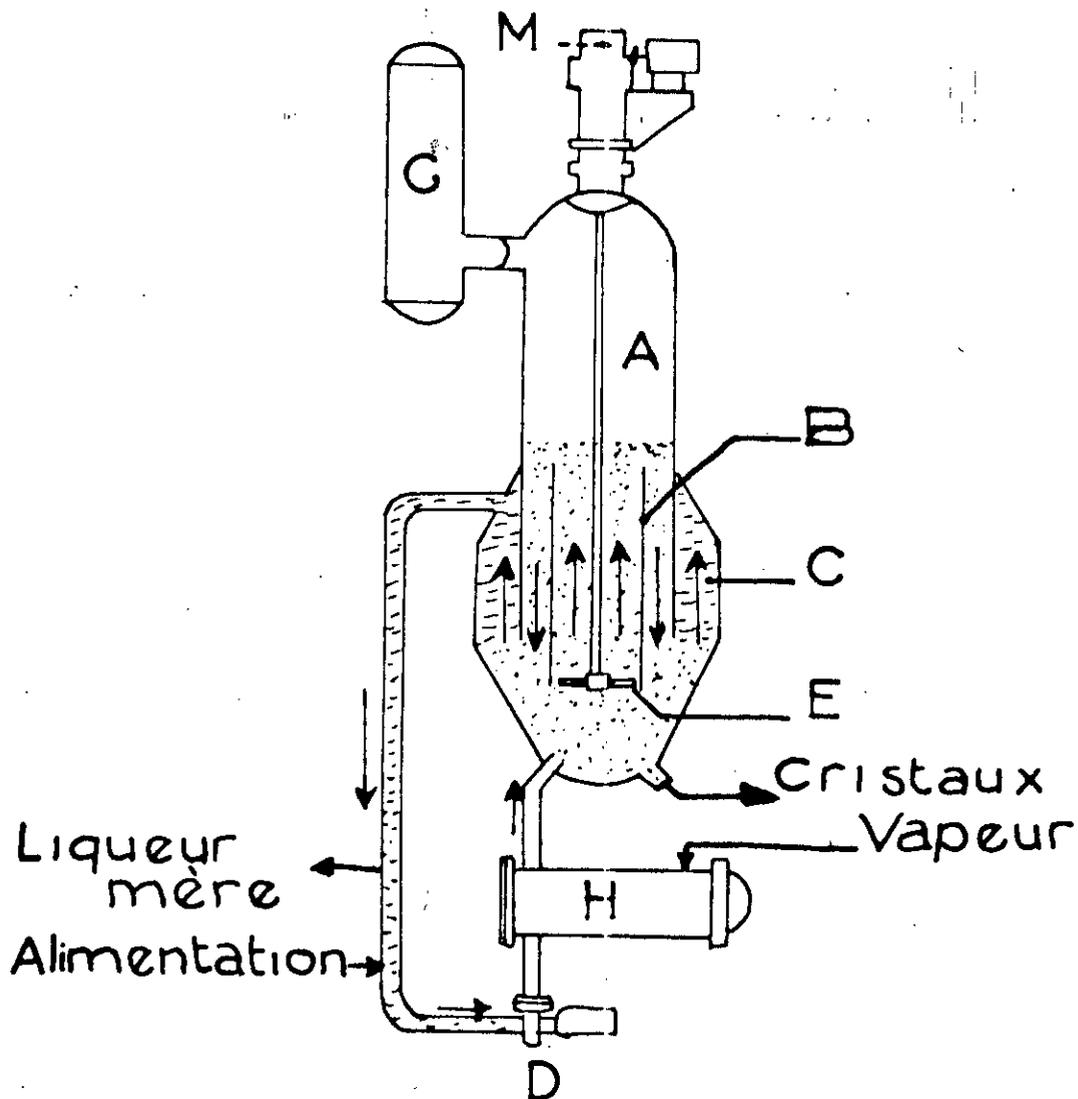
- A ballon d'évaporation
- B tube central
- C chambre des cristaux en suspension
- D pompe de circulation
- E niveau supérieur des cristaux en suspension
- F extracteur de cristaux
- G condenseur

Crystalliseur Krystalhausvide  
fig. n° A, 8



- A ballon d'évaporation
- B Tube central
- C chambre des cristaux en suspension
- D pompe de circulation
- E niveau supérieur des cristaux en suspension
- F extracteur de cristaux
- G condenseur
- H échangeur tubulaire

## EVAPORATEUR CRISTALLISEUR KRYSTAL



- A zone d'évaporation
- B tube central
- C zone de calme
- D pompe de circulation
- E agitateur
- G condenseur
- H échangeur tubulaire
- M groupe moto-réducteur

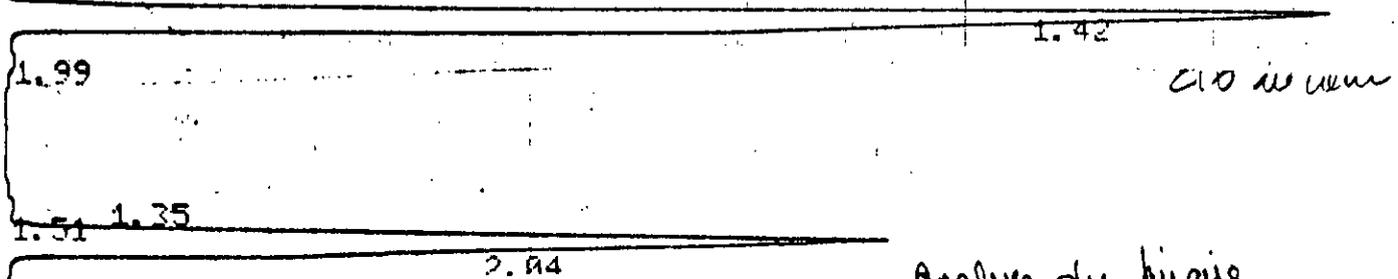
## EVAPORATEUR CRISTALLISEUR SWENSON

Figure n° A<sub>1</sub>10

**A N N E X E 2**

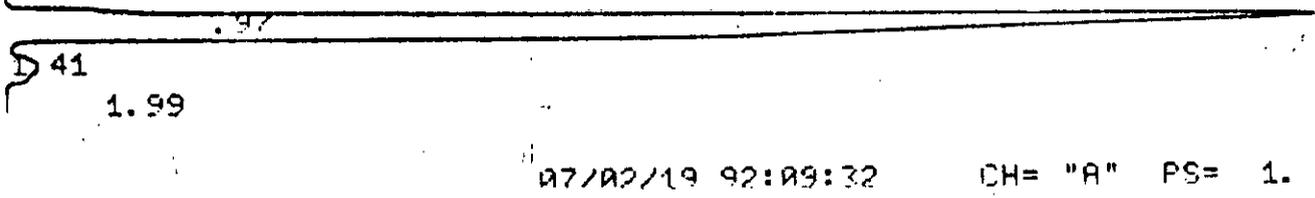
m elecane

CHANNEL A INJECT 07/02/19 01:37:12



- Analyse de kinase (ndécane, dodécane)

CHANNEL A INJECT 07/02/19 02:09:32



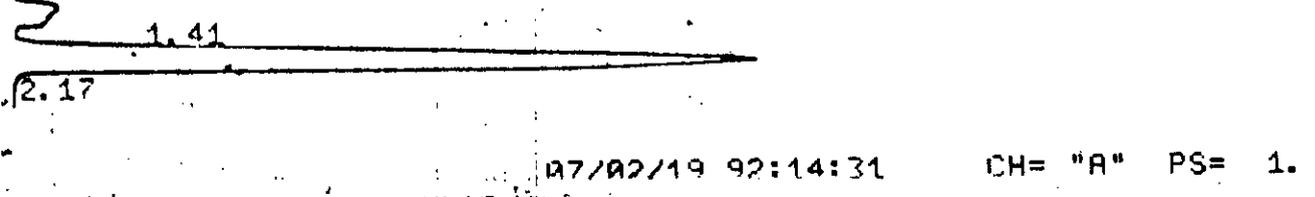
FILE 1. METHOD 0. RIIN 28 INDEX 28

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.018	0.97	1477 02
2	97.582	1.41	8001661 02
3	2.4	1.99	196878 03
TOTAL	100.		8199976

4 liquide

- phase liquide

CHANNEL A INJECT 07/02/19 02:14:31



FILE 1. METHOD 0. RIIN 29 INDEX 29

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	6.449	1.41	290250 02
2	93.551	2.17	4210173 03
TOTAL	100.		4500423

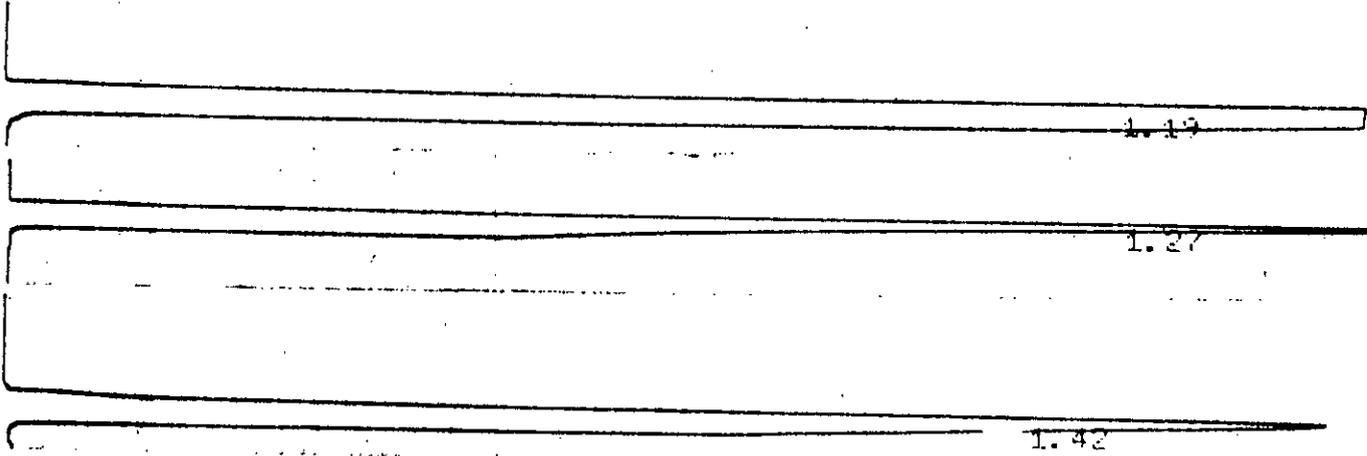
4 solide

- phase solide

CHANNEL A

INJECT

00:56:22



- Analyse du mélange (n-décane, n-nonane, n-hexane)

2.01

1.45

11/02/91 13:16:47 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD A. RUN 16 INDEX 16

PEAK# AREA% RT AREA BC

1 99.341 1.45 8877948 02  
2 0.659 2.01 58899 03

TOTAL 100. 8936847

- phase solide 1

CHANNEL A INJECT 11/02/91 11:59:31

1.19

1.33

11/02/91 11:59:31 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD A. RUN 13 INDEX 13

PEAK# AREA% RT AREA BC

1 1.946 1.19 142373 02  
2 98.054 1.33 7174287 03

TOTAL 100. 7316660

- phase solide 2

CHANNEL A INJECT 11/02/91 11:41:09

11/02/91 11:41:09 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD A. RUN 11 INDEX 11

PEAK# AREA% RT AREA BC

1 100. 1.2 10378874 01

TOTAL 100. 10378874

- phase liquide

- Analyse des mélanges issues de la cristallisation  
du tétraène (n-décane, n-nonane, n-hexane).

**A N N E X E 3**

LEGENDE

1, Plaque chauffante munie d'une agitation magnétique.

2, Ballon contenant, le mélange de solvants, la charge et le barreau aimanté

3, Thermomètre

4, Refrigerant

5, Support avec noix et statifs

6, Cristallisateur contenant de l'eau

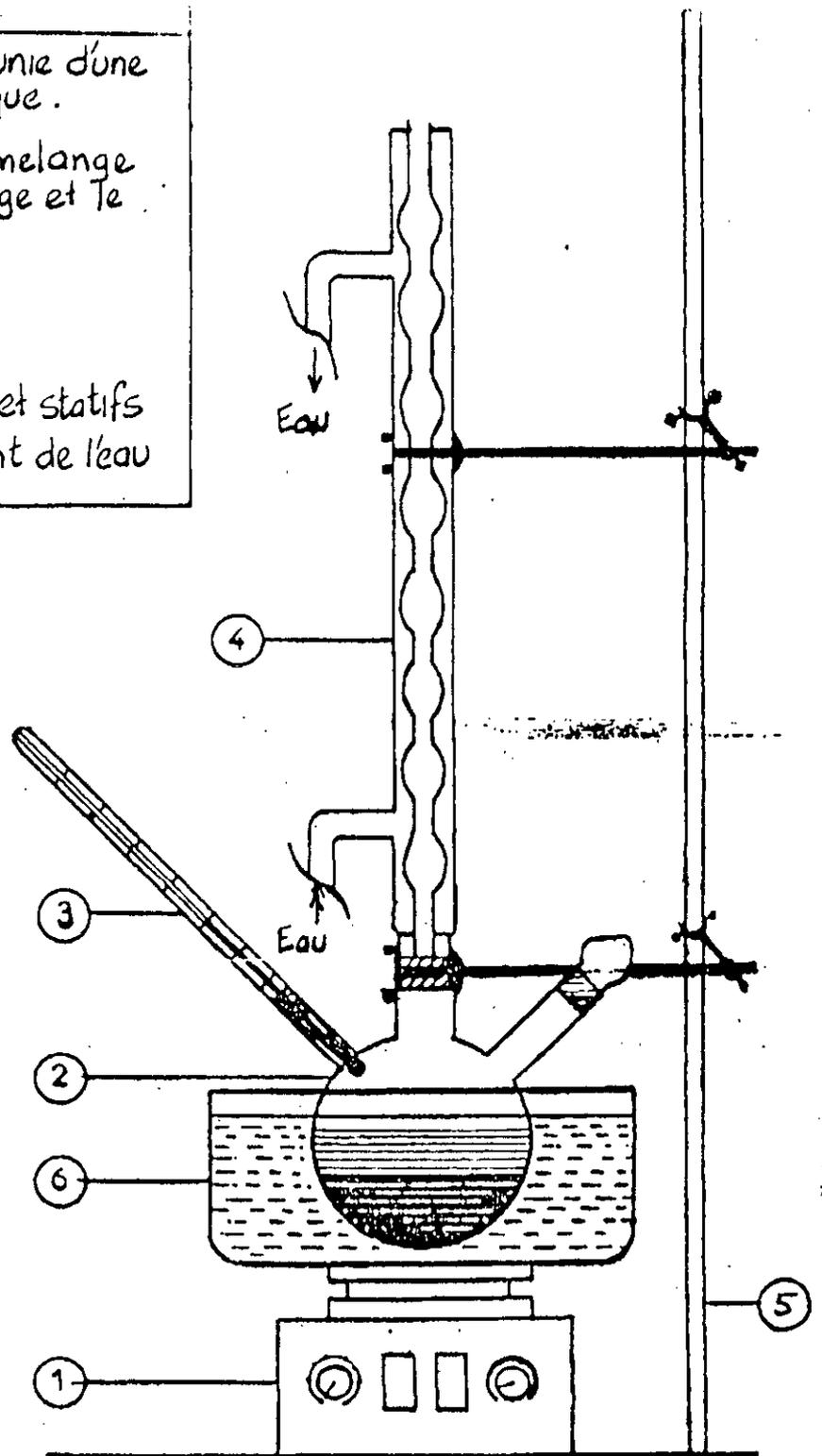


Fig N° Montage de l'extraction des normales paraffines.

Distillation ASTM du GAS-OIL

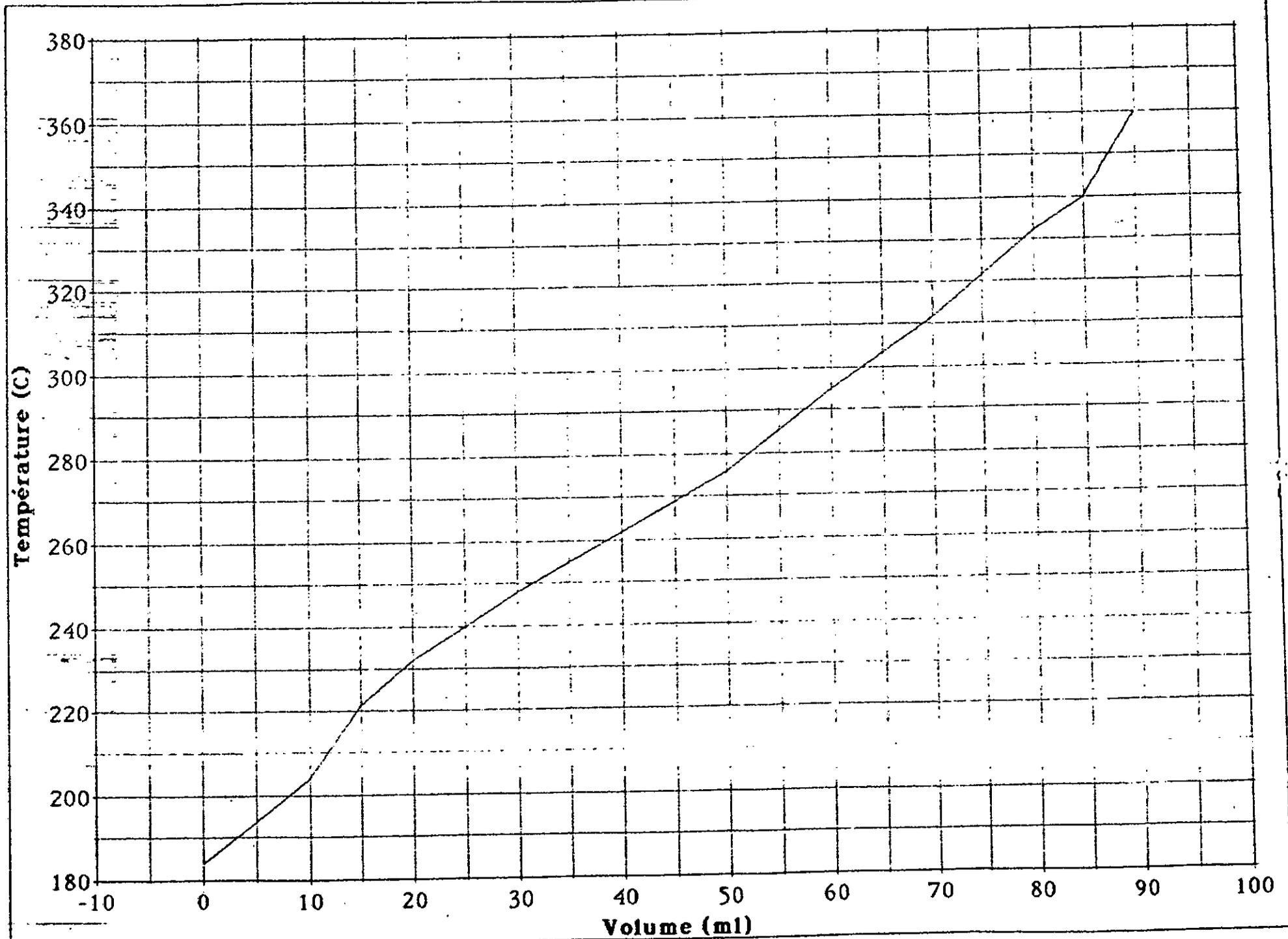
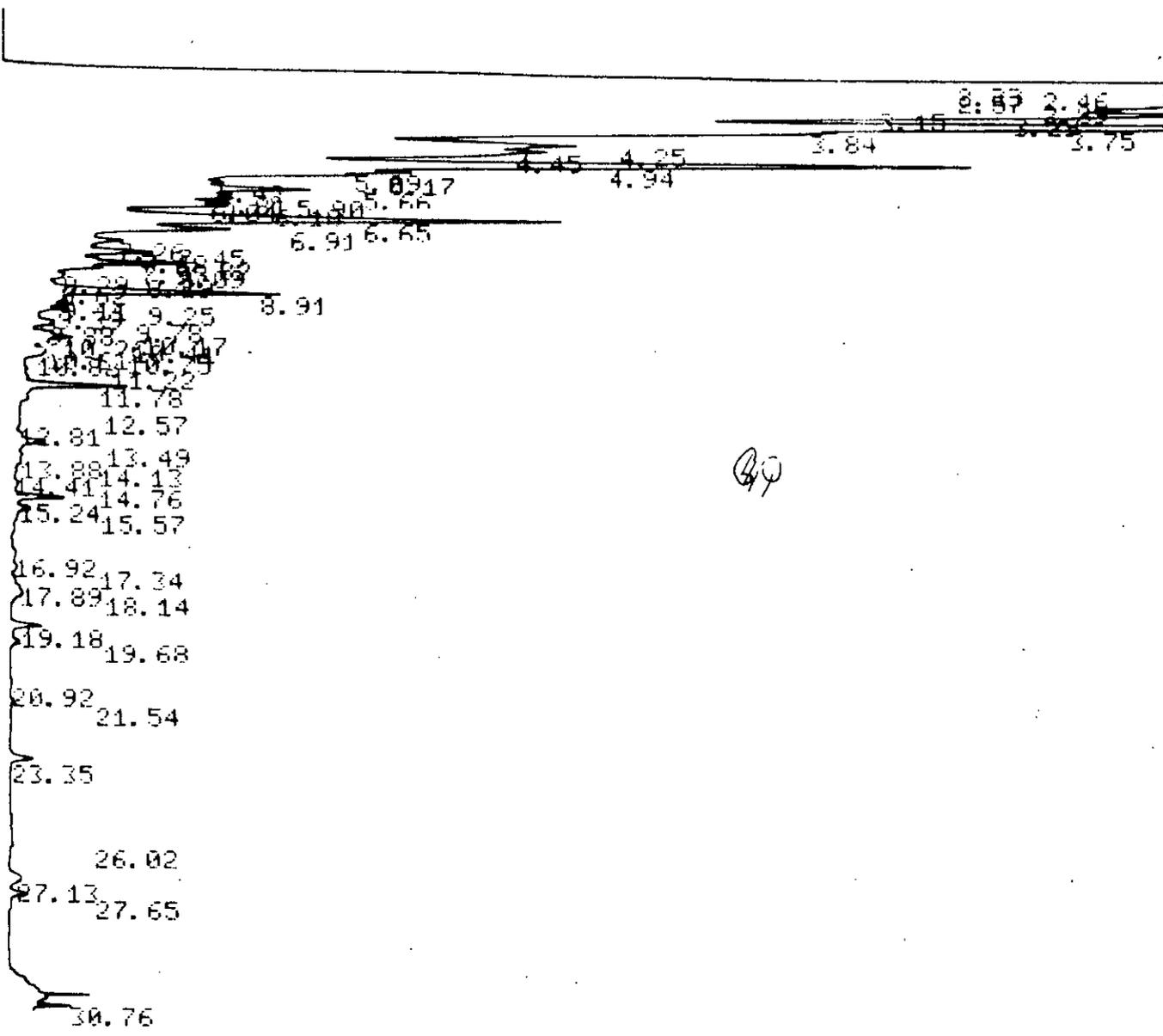


Fig N°

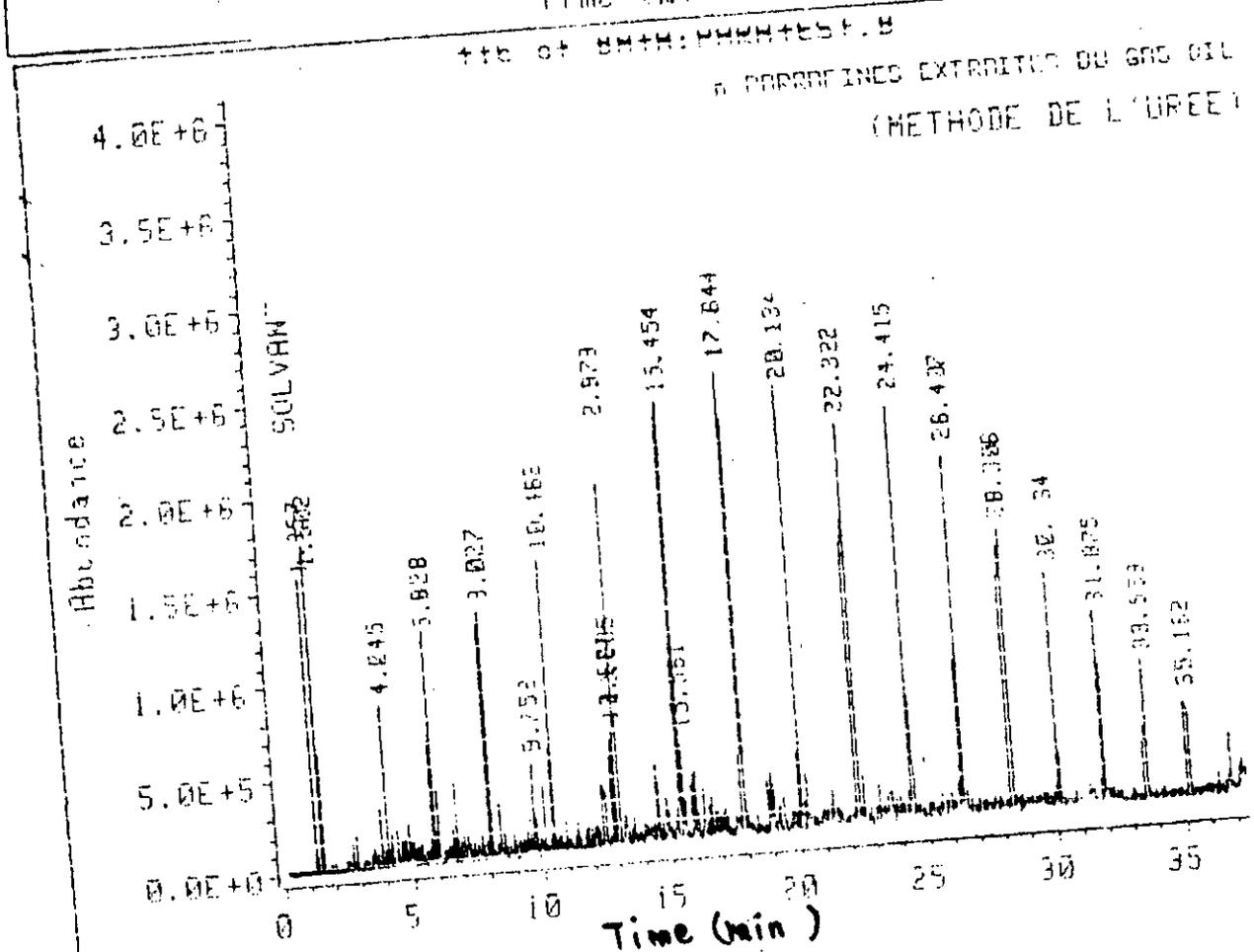
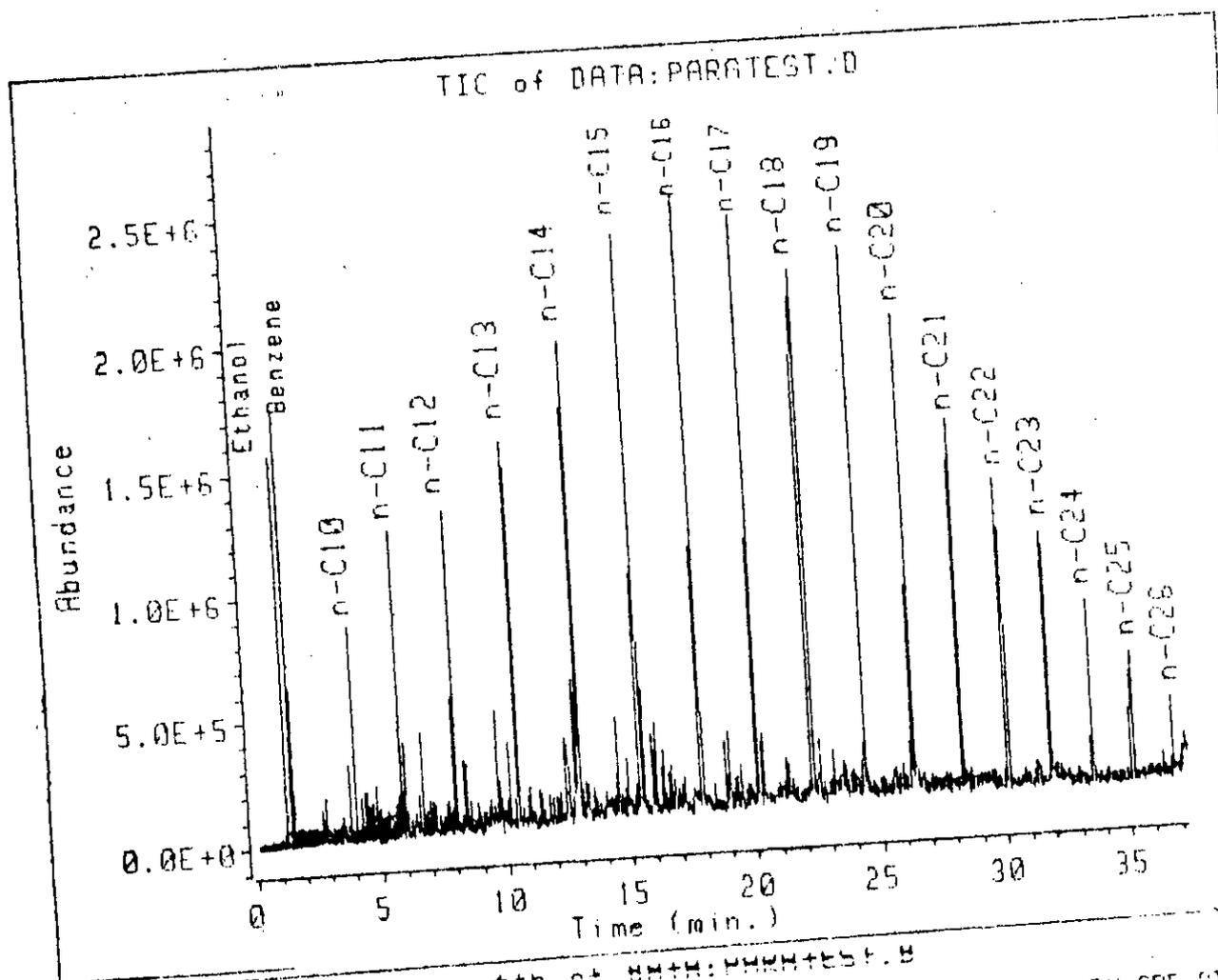
HT= 32

CHANNEL A INJECT 29/05/91 13:58:41



Analyse de la fraction mère du gasoil

# Chromatogramme de la coupe paraffinique issue du gasoil.

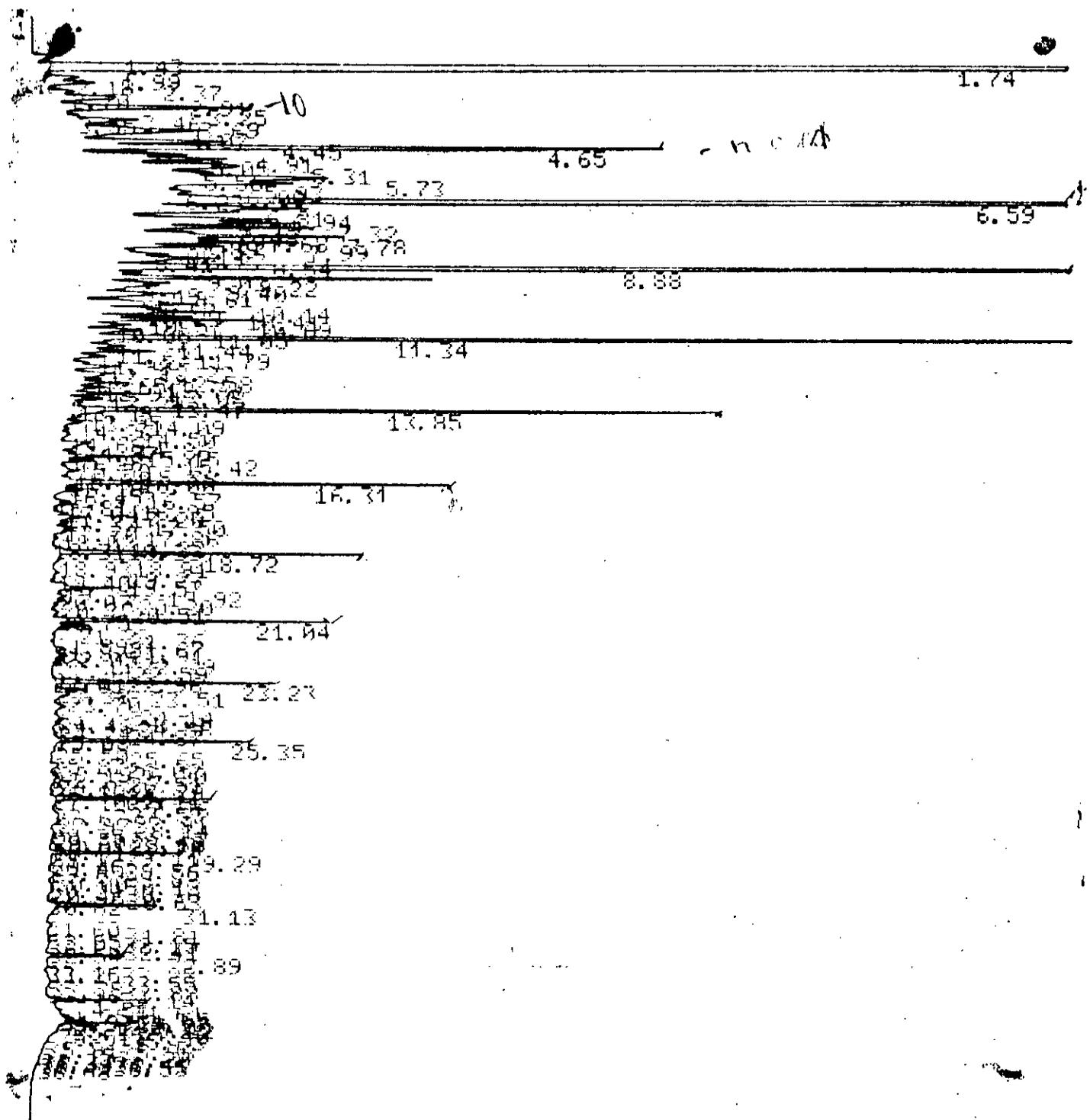


Report by Signal

Operator: I.AHMED ZAID 3 Apr 91 1:28 pm  
 Sample Info: PARAFFINES EXTRAITES DU G.O./ BENNOUR/ AVRIL 91  
 Asc Info: OV101/25m/ 80-300/5deg/min./split:1:100/ 0.1 MICROL  
 Integration File Name: DATA:PARATEST.I  
 Bottle Number: 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
1.257	PU	1515129.176	1527691.0663	1.724	16.63
1.502	PU	15121926.125	1565166.3617	1.796	17.32
4.045	UB	12931107.923	851204.60511	1.536	14.81
5.828	BV	23171137.610	1170697.3777	2.752	26.54
8.027	BB	31074755.060	1284474.4756	3.690	35.60
9.752	PV	10459092.591	442375.25050	1.242	11.98
10.462	BV	41882612.451	1521276.4854	4.974	47.98
12.807	BV	14709605.967	522960.53054	1.747	16.85
12.885	VV	11835524.456	486855.25278	1.406	13.56
12.979	VV	60525583.694	1977363.4505	7.188	69.34
15.454	VV	78289832.608	2273304.6073	9.298	89.69
15.561	VV	13461501.159	487815.28774	1.599	15.42
17.844	PB	77883400.441	2444595.2619	9.249	89.22
20.134	BV	87291566.411	2333811.1941	10.367	100.00
22.322	VV	72179376.137	2078429.5809	8.572	82.69
24.415	BV	72449573.959	2187788.0302	8.604	83.00
26.407	VV	57642207.489	1835288.3542	6.845	66.03
28.306	BV	46481460.949	1481004.1217	5.520	53.25
30.134	BV	35917384.891	1222837.5469	4.265	41.15
31.876	BV	28106357.762	949644.12075	3.338	32.20
33.559	PV	22409651.884	714111.00137	2.661	25.67
35.162	VV	13711453.451	520243.36275	1.628	15.71

Analyse de la fraction mère du mélange paraffinique.

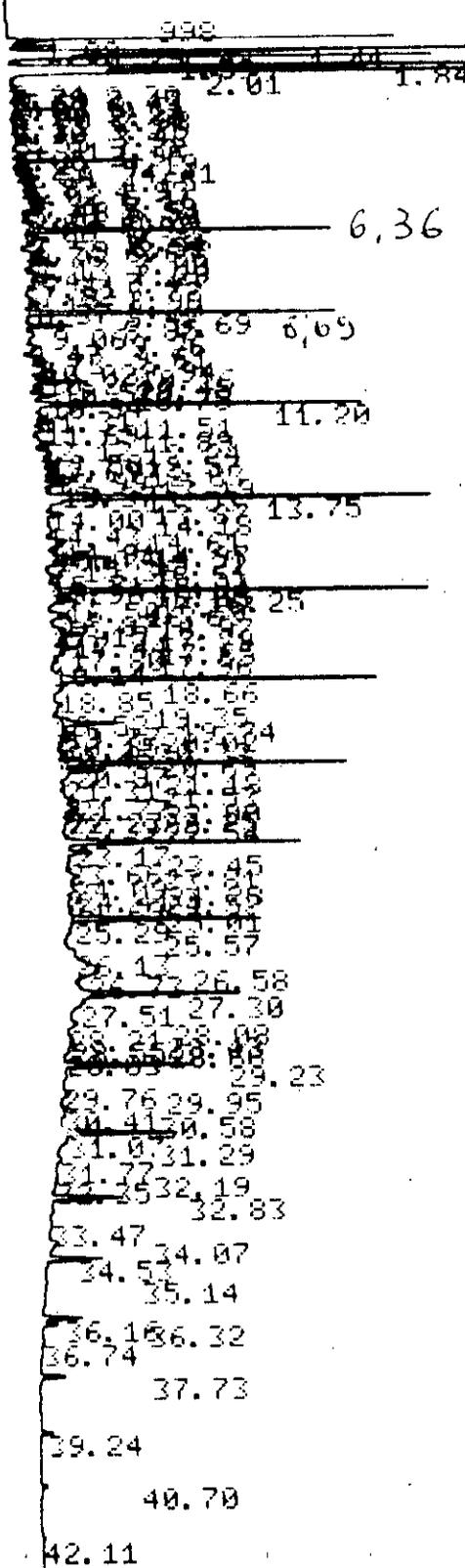


FILE 1.	METHOD	Ø.	RTIN	9
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	- 13.477	1.74	1006169	02
2	- 0.841	2.91	62811	02
3	- 1.641	3.25	122534	02
4	- 1.035	3.69	77303	02
5	- 2.321	4.07	173306	02
6	- 1.378	4.45	102860	02
7	- 3.735	4.65	278854	02
8	1.101	4.91	82221	02
9	1.426	5.05	106483	02
10	2.481	5.31	185197	02
11	1.149	5.56	85779	02
12	2.886	5.73	215464	02
13	1.872	5.93	139777	02
14	1.406	6.23	104967	02
15	10.674	6.59	796870	02
16	2.369	6.81	176847	02
17	1.01	6.94	75386	02
18	1.721	7.19	128456	02
19	1.528	7.32	114090	02
20	1.744	7.48	130206	02
21	1.723	7.78	128634	02
22	1.28	7.99	95574	02
23	1.148	8.14	85709	02
24	0.765	8.41	57125	02
25	1.658	8.54	123796	02
26	7.622	8.88	569032	02
27	1.847	9.22	137875	02
28	0.831	9.4	62009	02
29	0.694	9.49	51791	02
30	1.36	9.76	101546	02
31	1.528	10.14	114057	02
32	1.101	10.41	82190	02
33	0.701	10.57	52348	02
34	1.088	10.69	81205	02
35	0.709	10.88	52901	02
36	0.904	11.05	67475	02
37	4.597	11.34	343168	02
38	0.749	11.62	55894	02
39	0.673	12.33	50237	02
40	2.911	13.85	217344	02
41	1.705	16.31	127267	02
42	1.675	18.72	125054	02
43	1.225	21.04	91421	02
44	1.13	23.23	84352	02
45	1.114	25.35	83140	02
46	0.916	27.36	68387	02
47	0.685	29.29	51174	02
48	1.866	31.13	139324	02
TOTAL	100.		7465609	

- Analyse du mélange paraffinique

Chromatogramme de la sous fraction 2 issue d'une distillation fractionnée de normales paraffines.

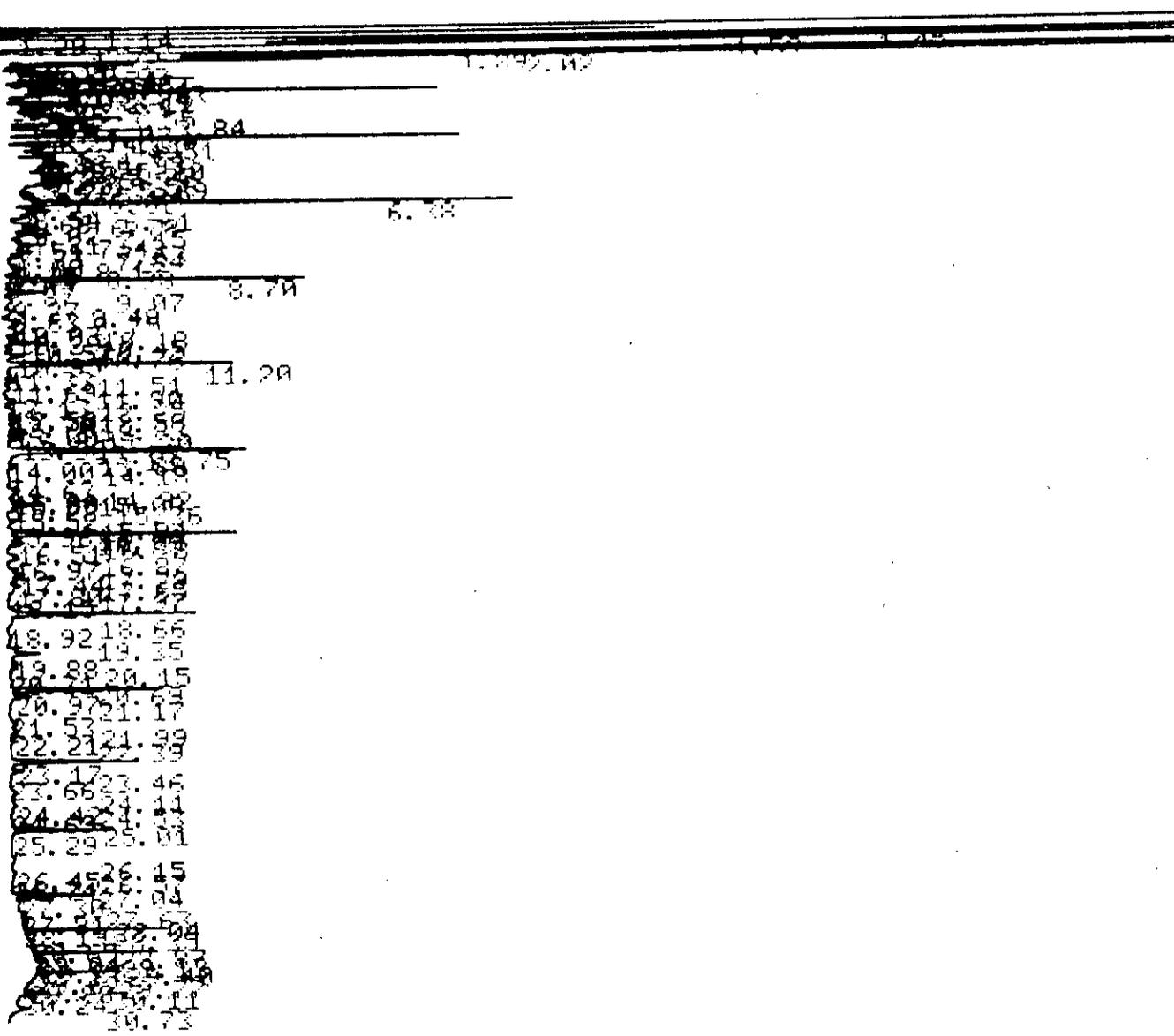
CHANNEL A INJECT 25/04/91 12:50:20



Chromatogramme de la sous fraction 3 issue d'une distillation fractionnée de normales paraffines.

MA=10000

CHANNEL A INJECT 25/04/91 17:46:19



3

LE 1. METHOD 0: RIIN 1 INDEX 1

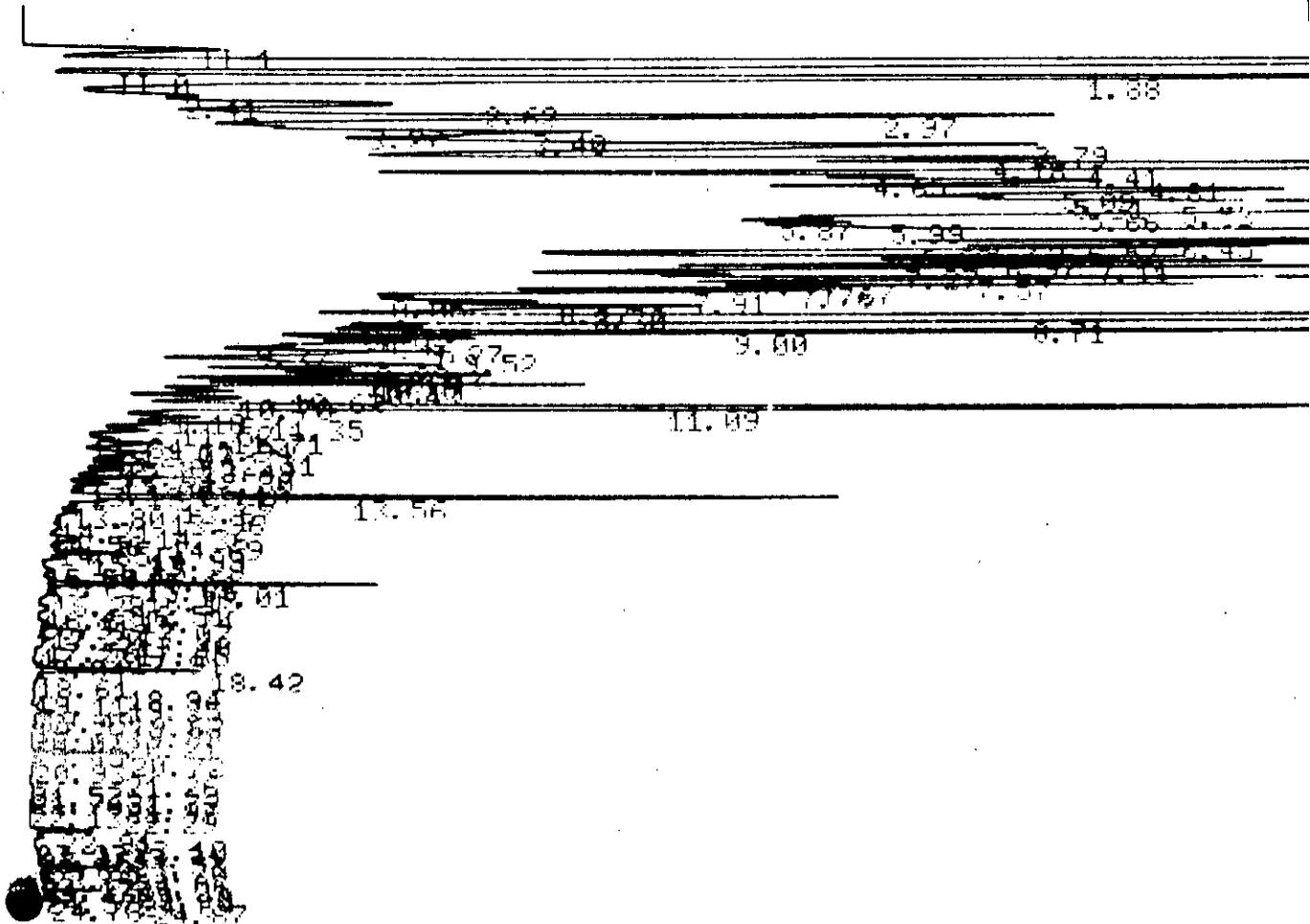
AK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	21.444	1.41	258756	02
2	29.269	1.84	353183	03
3	4.834	6.36	58335	02
4	5.068	8.69	61152	02
5	5.446	11.2	65709	02
6	7.564	13.75	91274	02
7	6.443	16.25	77748	03
8	6.254	18.66	75461	02
9	5.086	20.97	61369	03
10	4.27	23.17	51523	03
11	4.322	27.3	52152	03

100. 1206662

1.	METHOD	2.	RIIN	2	INDEX	2			
K#	AREA%	RT	AREA	BC					
1	1.161	1.14	55711	02	52	1.081	11.2	51874	02
2	0.665	1.29	31920	02	53	1.277	13.75	61281	02
3	26.644	1.45	1278150	02	54	0.214	15.36	10287	02
4	14.142	1.59	678415	02	55	1.027	16.25	49282	03
5	0.241	1.72	11559	02	56	0.952	18.66	45654	02
6	16.235	1.89	778792	02	57	0.299	19.88	14337	02
7	8.108	2.02	388934	02	58	0.782	20.97	37514	03
8	0.77	2.11	36921	02	59	0.626	23.17	30008	03
9	0.293	2.23	14034	02	60	0.529	25.29	25374	03
10	0.216	2.41	10365	02	61	0.533	27.3	25568	02
11	0.312	2.59	14964	02	62	0.484	28.35	23231	02
12	0.588	2.64	28230	02	63	0.374	28.65	17965	02
13	0.517	2.72	24810	02	64	0.298	28.87	14307	02
14	1.154	3.02	55357	02	65	0.478	29.04	22909	02
15	0.597	3.12	28645	02	66	0.242	29.27	11591	02
16	0.217	3.33	10424	02	67	0.356	29.4	17085	02
17	0.491	3.45	23558	02	68	0.515	29.62	24684	02
18	0.436	3.55	20908	02	69	0.335	29.88	16085	02
19	0.429	3.75	20573	02	70	0.388	30.24	18632	02
20	0.825	3.84	39580	02	71	0.25	30.73	12013	03
21	0.352	3.97	16878	02					
22	0.212	4.07	10157	02	TOTAL	100.		4797063	
23	0.571	4.21	27375	02					
24	0.367	4.29	17609	02					
25	1.438	4.43	68984	02					
26	0.725	4.51	34764	02					
27	0.397	4.67	19028	02					
28	0.373	4.86	17879	02					
29	0.267	4.93	12829	02					
30	0.298	5.05	14286	02					
31	0.483	5.18	23189	02					
32	0.25	5.33	11973	02					
33	0.347	5.5	16663	02					
34	0.389	5.56	13872	02					
35	0.244	5.63	11697	02					
36	0.379	5.76	18197	02					
37	0.223	5.84	10692	02					
38	0.232	5.97	11144	02					
39	0.396	6.27	19017	02					
40	2.605	6.38	124950	02					
41	0.301	6.61	14456	02					
42	0.259	6.78	12446	02					
43	0.383	7.02	18365	02					
44	0.33	7.15	15840	02					
45	0.351	7.31	16826	02					
46	0.325	7.63	15596	02					
47	0.288	7.84	13925	02					
48	1.442	8.7	69186	02					
49	0.298	9.07	14289	02					
50	0.24	10.03	11513	02					
51	0.25	10.57	12006	02					

Chromatogramme de la sous fraction 8 issue d'une distillation fractionnée de normales paraffines.

CHANNEL A INJECT 25/04/91 14:56:13



FILE 1. METHOD A. RUN 4 INDEX 4

PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	3.546	1.88	727172	02
2	0.281	2.41	57671	02
3	0.936	2.62	191983	02
4	2.294	2.97	470424	02
5	0.301	3.27	161693	02
6	1.53	3.4	313779	02
7	3.769	3.79	772910	02
8	2.129	4.18	436466	02
9	6.938	4.41	1422639	02
10	1.665	4.65	341417	02
11	2.652	4.81	543691	02
12	4.428	5.09	907906	02
13	1.207	5.31	247409	02
14	4.315	5.53	1007808	02
15	3.485	5.66	698154	02
16	0.892	5.87	182909	02
17	1.291	5.99	264654	02
18	17.163	6.45	3519240	02
19	0.896	6.57	183780	02
20	1.492	6.62	305834	02
21	2.046	6.69	419459	02
22	2.265	6.97	464336	02
23	1.874	7.14	384255	02
24	2.195	7.27	450017	02
25	0.857	7.44	175730	02
26	1.94	7.57	397747	02
27	0.751	7.67	154065	02
28	1.445	7.76	296263	02
29	1.128	7.91	231267	02
30	0.491	8.05	100736	02
31	0.703	8.17	144207	02
32	1.586	8.3	325116	02
33	7.608	8.71	1559931	02
34	0.468	8.83	95920	02
35	1.593	9.	326573	02
36	0.672	9.16	137888	02
37	0.466	9.27	95557	02
38	0.276	9.37	56524	02
39	0.928	9.52	190211	02
40	1.005	9.89	206170	02
41	0.363	10.03	74453	02
42	0.654	10.15	134076	02
43	0.42	10.31	86170	02
44	0.631	10.43	129408	02
45	0.365	10.62	74800	02
46	0.442	10.78	90573	02
47	2.577	11.09	528433	02
48	0.319	11.35	65310	02
49	0.286	11.52	58603	02
50	0.218	11.71	44794	02
51	0.226	12.07	46427	02
52	0.926	13.56	189935	02
53	0.345	16.01	70707	02
54	0.202	18.42	41388	09

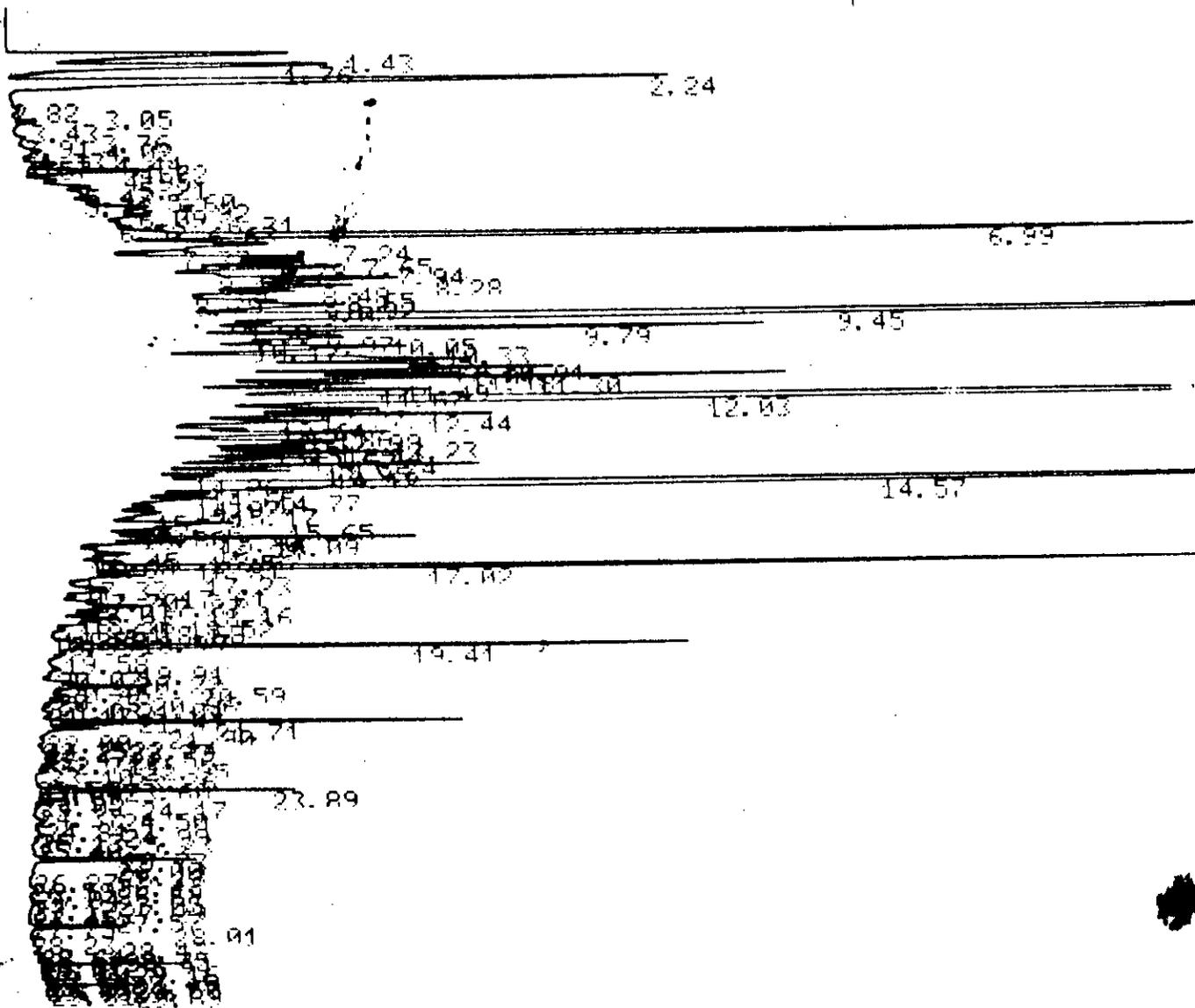
TOTAL 100.

20504606

8

Chromatogramme de la sous fraction 12 issue d'une distillation fractionnée de normales paraffines.

CHANNEL A INJECT 25/04/91 15:30:41

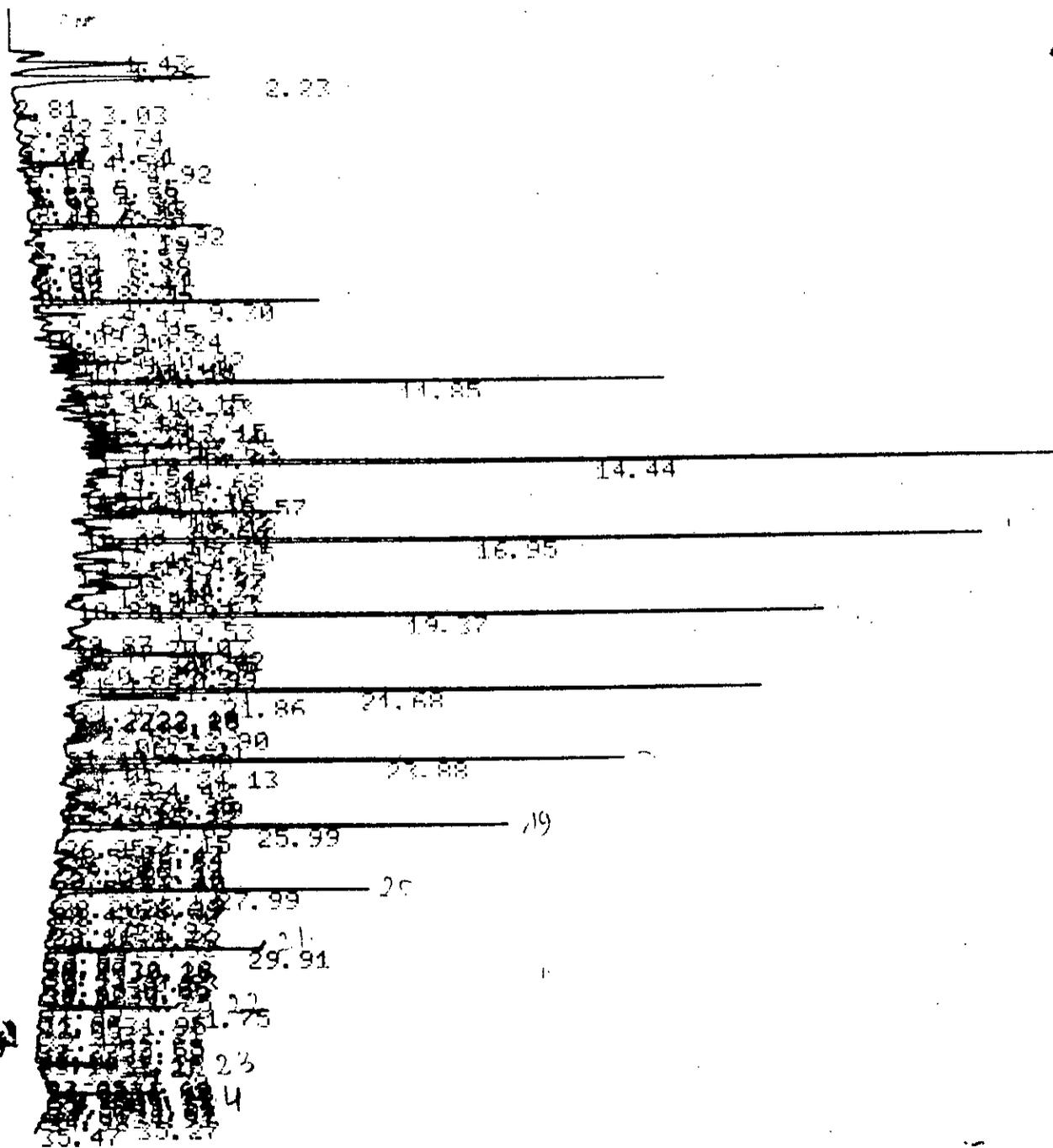


25/04/91 15:30:41

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	5	INDEX	5		
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC					
1	1.288	1.43	150952	02	32	1.225	11.18	143569	02
2	1.387	1.76	162564	02	33	1.984	11.32	232637	02
3	2.689	2.24	315197	02	34	1.341	11.49	157227	02
4	*0.495	4.95	58080	02	35	1.84	11.67	215758	02
5	*0.356	5.43	41778	02	36	19.088	12.03	2237759	08
6	0.372	5.92	43664	02	37	*0.42	12.27	49293	06
7	0.773	6.09	90652	02	38	*0.549	12.44	64322	06
8	0.73	6.31	85623	02	39	*0.352	12.64	41295	07
9	4.52	6.99	529953	02	40	*0.594	12.98	69602	06
10	1.368	7.24	160400	02	41	*0.374	13.23	43839	06
11	*0.549	7.37	64418	02	42	*0.544	13.57	63791	06
12	1.154	7.65	135284	02	43	*0.412	13.74	48331	06
13	1.002	7.78	117511	02	44	*0.625	13.95	73248	06
14	1.321	7.94	154923	02	45	6.732	14.57	789175	02
15	0.483	8.14	56605	02	46	*0.521	14.65	61108	02
16	1.783	8.28	200987	02	47	*0.579	14.77	67846	01
17	1.373	8.48	160962	02	48	0.976	14.92	114437	02
18	X1.005	8.65	117770	02	49	*0.51	15.17	59737	02
19	*0.368	8.79	43136	02	50	0.967	15.32	113309	02
20	0.877	8.92	102858	02	51	0.937	15.65	109832	02
21	1.885	9.05	221016	02	52	*0.367	15.8	43020	02
22	0.365	9.45	980723	02	53	*0.386	15.94	45270	02
23	0.735	9.58	86195	02	54	1.021	16.09	119691	02
24	2.308	9.79	270529	02	55	*0.515	16.25	60425	01
25	1.044	9.97	122344	02	56	*0.415	16.56	48685	02
26	0.865	10.05	101453	02	57	5.306	17.02	622033	08
27	*0.706	10.17	82715	02	58	1.791	19.41	209978	02
28	2.155	10.33	252600	02	59	*0.365	20.59	42813	02
29	2.511	10.74	294343	02	60	0.966	21.71	113237	02
30	1.114	10.91	130561	02	61	*0.619	23.89	72582	02
31	1.693	11.01	198426	02	62	*0.405	26.	47459	02
TOTAL						100.		41723570	

Chromatogramme de la sous fraction 15 issue d'une distillation fractionnée de normales paraffines.

CHANNEL A INJECT 25/04/91 16:10:27



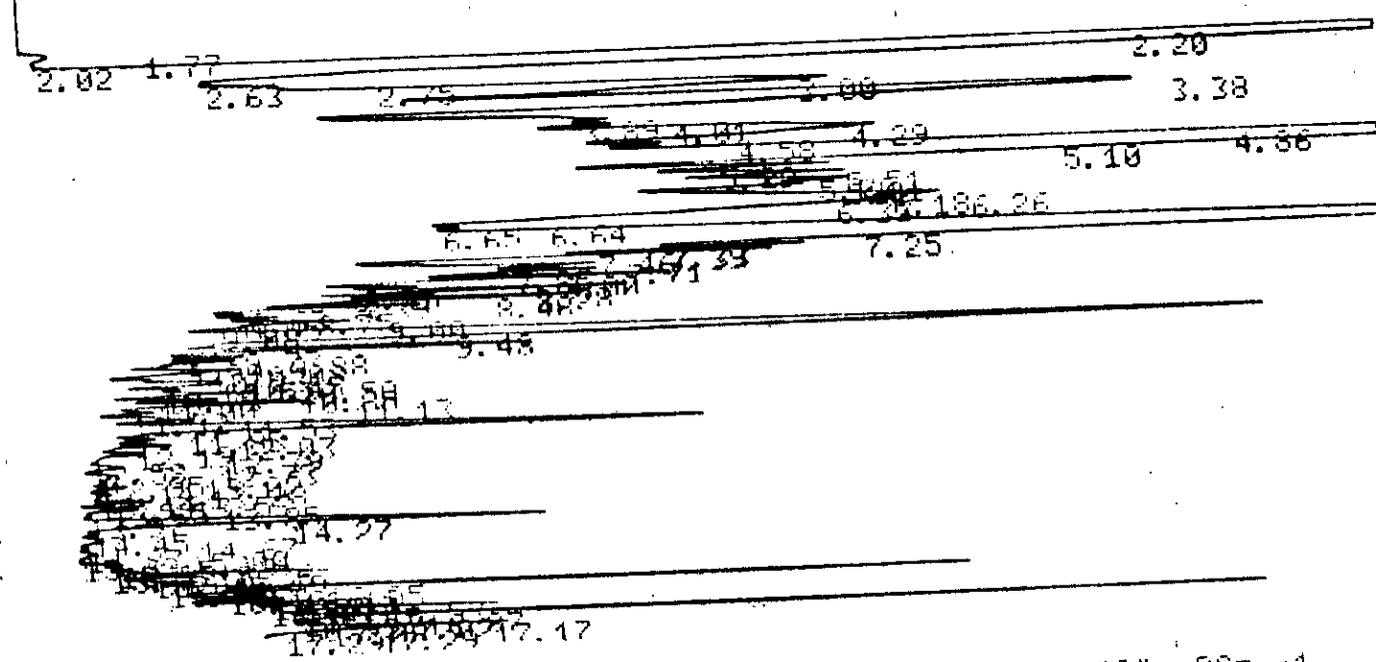
05/04/91 16:10:27

FILE 1. METHOD A. RUN 6

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	2.489	1.76	73592	02
2	3.569	2.23	105540	02
3	2.632	6.92	77828	02
4	3.026	9.3	89482	02
5	5.931	11.85	175376	02
6	1.777	12.89	52541	02
7	1.776	13.65	52502	02
8	1.902	13.85	56241	02
9	11.106	14.44	328376	02
10	2.048	14.84	60550	02
11	2.488	15.57	73576	02
12	2.94	16.02	86935	02
13	9.84	16.95	290934	02
14	2.238	17.18	66163	02
15	2.402	18.11	71031	02
16	1.85	18.47	54710	02
17	9.588	19.37	283479	02
18	1.861	19.53	55039	02
19	2.469	20.55	73012	02
20	7.274	21.68	215060	02
21	1.972	21.86	58307	02
22	6.289	23.88	185942	02
23	1.757	24.77	51948	02
24	5.21	25.99	154050	02
25	3.467	27.99	102497	02
26	2.098	29.91	62022	03
TAL	100.		2956733	

Analyse de la sous fraction 1 (phase solide) issue de la cristallisation du mélange paraffinique.

HANNEL A INJECT 29/05/91 16:14:14



29/05/91 16:14:14

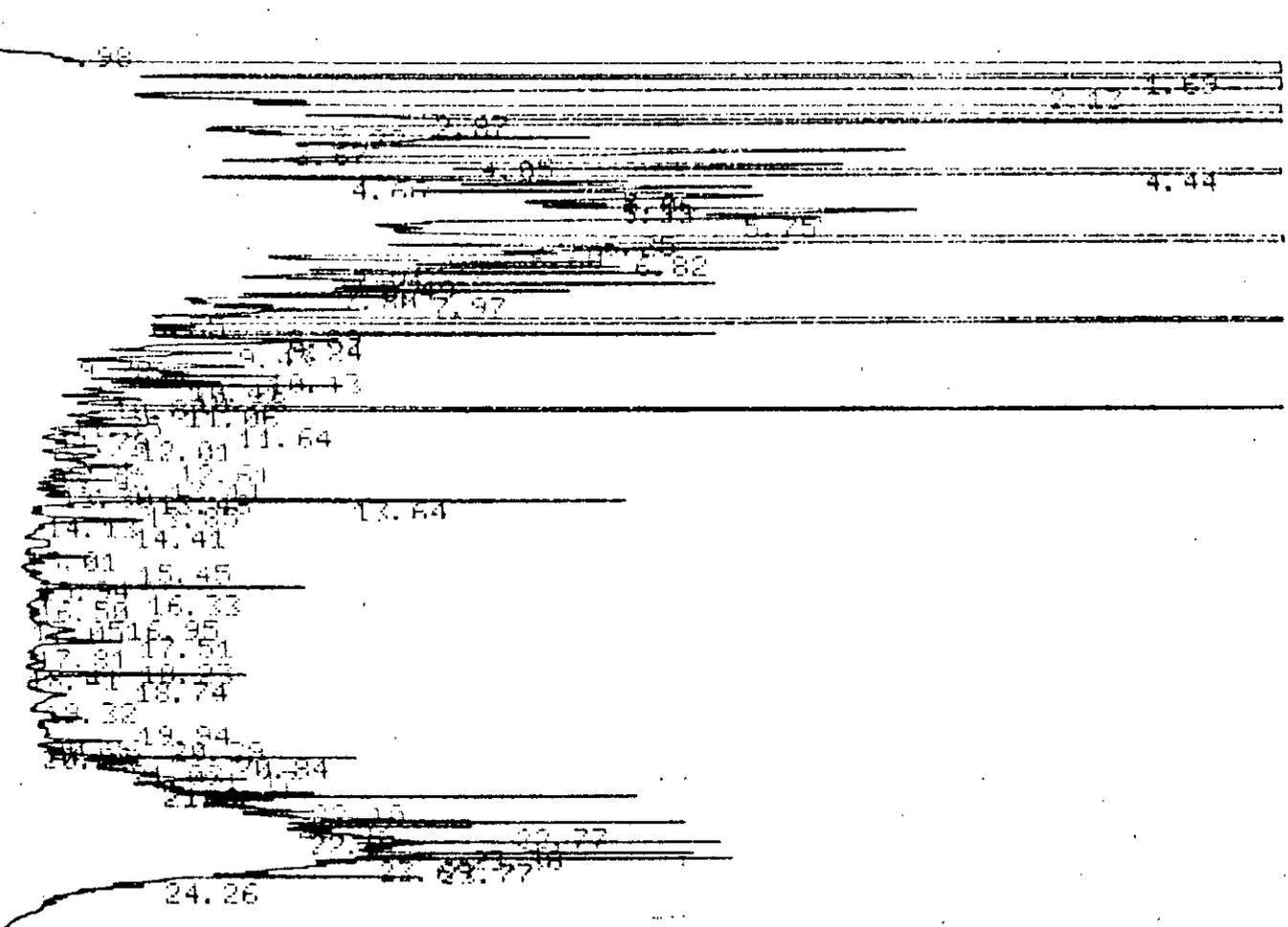
CH= "R" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 8 INDEX 8

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.09	1.77	14617 02
2	0.026	2.02	4152 02
3	11.462	2.2	1861003 02
4	0.22	2.63	35656 02
5	0.495	2.75	00105 02

Analyse de la sous fraction 2 (phase liquide) issue de la cristallisation du mélange paraffinique.

CHANNEL A INJECT 07/05/91 09:37:00



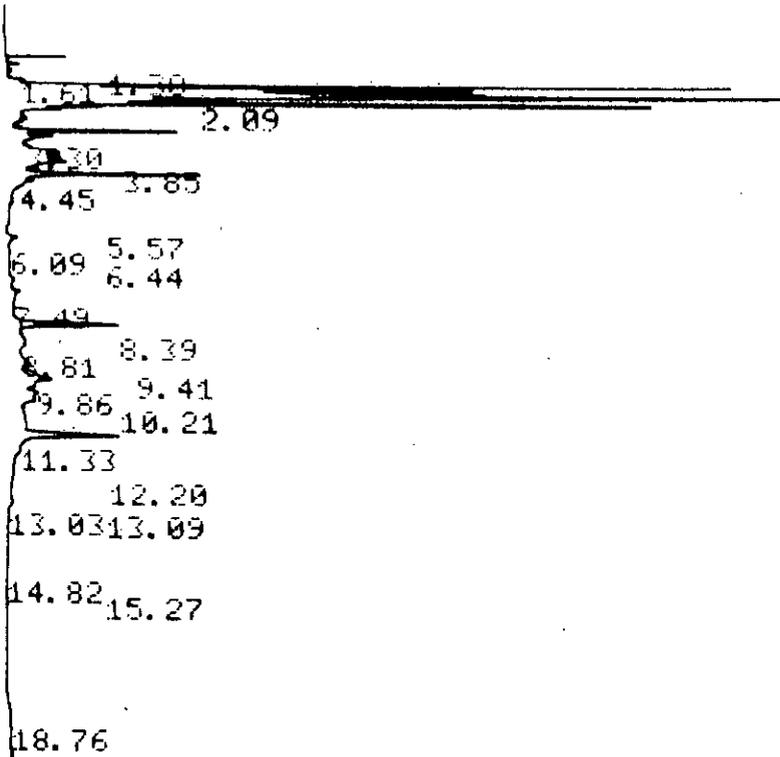
FILE	1.	METHOD	0.	RUN	1				
						27	0.133	10.87	40887 02
						28	0.219	11.06	66889 02
						29	1.228	11.35	375081 02
BAK#	AREA%	RT	AREA	AC		30	0.168	11.64	51468 02
						31	0.196	11.78	59993 02
1	15.764	1.69	4816433	02		32	0.131	12.01	40086 02
2	22.646	2.13	6918987	02		33	0.249	12.36	75954 02
3	7.82	2.87	2389165	02		34	0.194	12.61	59246 02
4	2.126	3.22	649623	02		35	0.241	12.9	73716 02
5	1.336	3.67	408215	02		36	0.141	13.3	43032 02
6	2.348	4.05	717268	02		37	0.612	13.85	187017 02
7	1.141	4.44	348559	02		38	0.377	14.41	115140 02
8	3.546	4.66	1083392	02		39	0.171	15.01	52113 02
9	1.907	5.06	582556	02		40	0.176	15.45	53740 02
10	2.005	5.33	612456	02		41	0.357	16.33	109147 02
11	4.061	5.75	1240820	02		42	0.241	17.51	73516 02
12	0.435	6.25	132953	02		43	0.242	17.81	73943 02
13	6.114	6.6	1867866	02		44	0.299	18.74	91473 02
14	1.529	6.82	467164	02		45	0.266	19.32	81249 02
15	1.448	7.21	442437	02		46	0.199	19.94	60776 02
16	0.787	7.49	240326	02		47	0.167	20.58	51106 02
17	1.169	7.8	357240	02		48	0.296	21.03	90564 02
18	1.179	7.97	360338	02		49	0.167	21.17	51054 02
19	0.98	8.55	299482	02		50	0.653	21.62	199402 02
20	2.856	8.89	872560	02		51	1.133	22.1	346172 02
21	0.773	9.24	236261	02		52	0.672	22.52	205168 02
22	0.656	9.43	200396	02		53	1.135	22.77	346703 02
23	0.457	9.78	139681	02		54	0.331	22.97	101257 02
24	0.515	10.13	157373	02		55	1.809	23.38	552642 02
25	0.439	10.41	134269	02		56	0.693	23.69	211854 02
26	0.505	10.68	154262	02		57	1.511	23.77	461545 02
						58	1.05	24.26	320868 03
						TOTAL	100.		30552583

- phase liquide (sous fraction 2) issue de la cristallisation  
des normales paraffines.

A N N E X E 4

947 946 967 995 995 1003 995 994 1003 998 996 1000

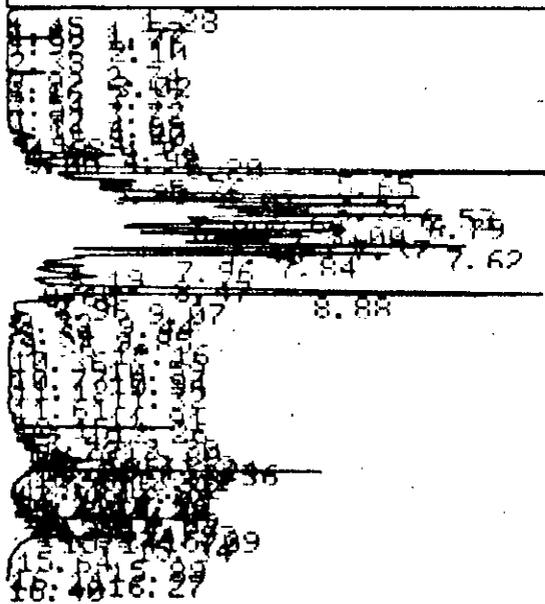
CHANNEL A INJECT 08/05/91 12:33:06



Analyse de la sous fraction I issue de la cristallisation  
de la fraction 33.

C HANNEL A INJECT 07/05/91 13:18:03

998T 0

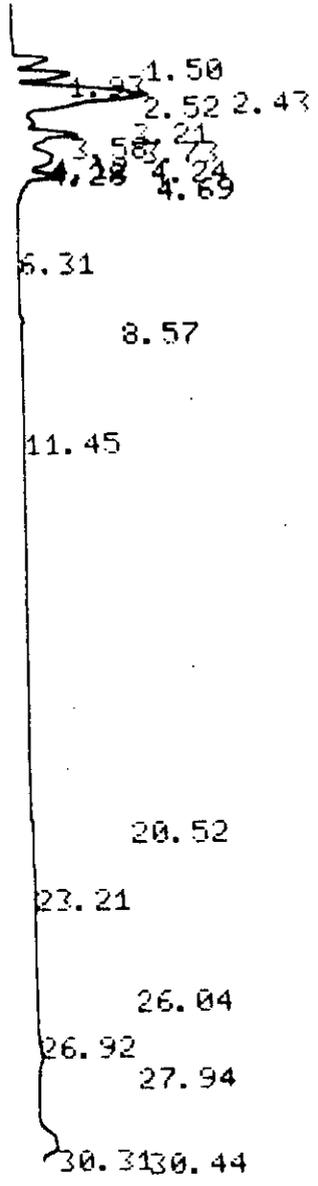


(33) *unintelligible handwritten text*

Analyse de la sous fraction 3 issue de la cristallisation de la fraction 33.



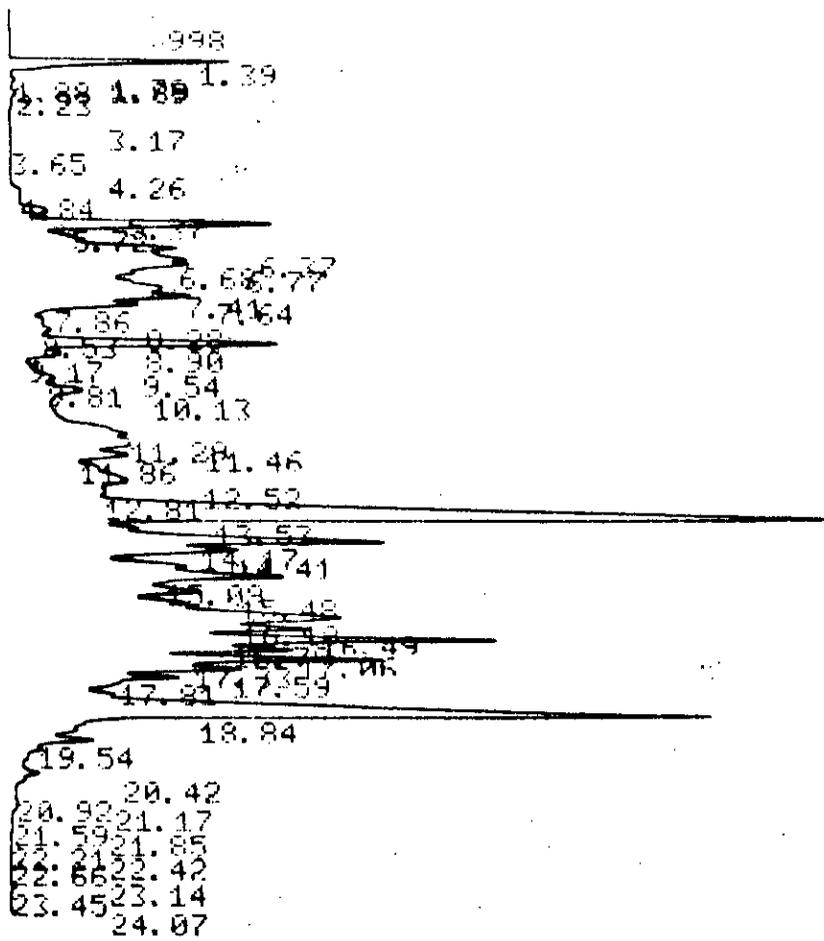
981 991 991 994 999 999  
CHANNEL A INJECT 08/05/91 13:09:56



50 (0.9) 207 740

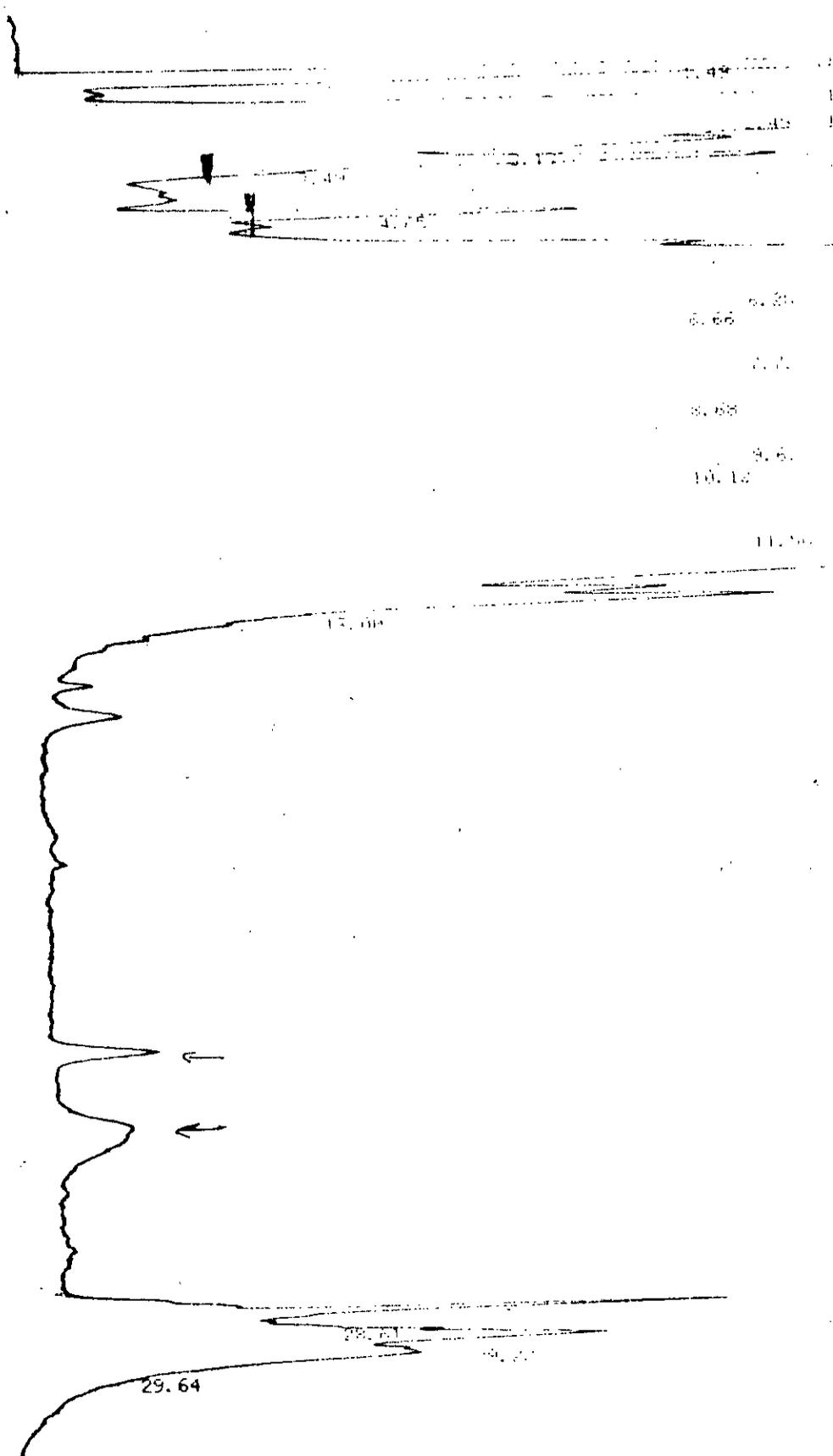
Analyse de la sous fraction 2 issue de la cristallisation  
de la fraction 39.

CHANNEL A INJECT 07/05/91 14:28:51



18 - 19613

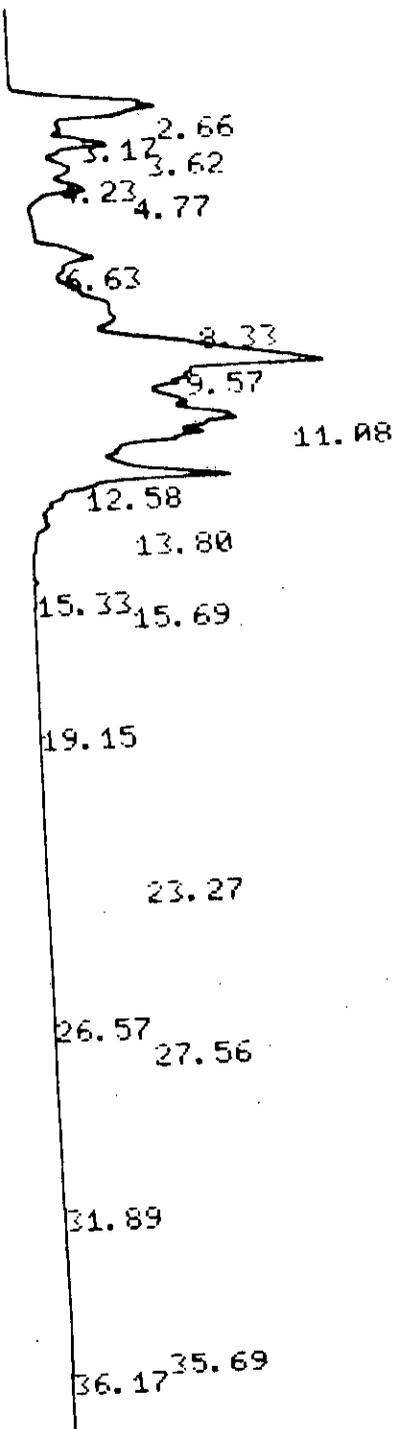
Analyse de la sous fraction 3 issue de la cristallisation de la fraction 39.



Société Puyss

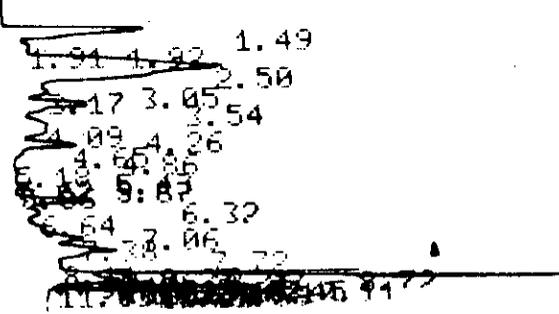
**Analyse de la sous fraction issue de la cristallisation de la fraction 44**

CHANNEL A INJECT 29/05/91 12:20:20



Analyse de la sous fraction 2 issue de la cristallisation de la fraction 44.

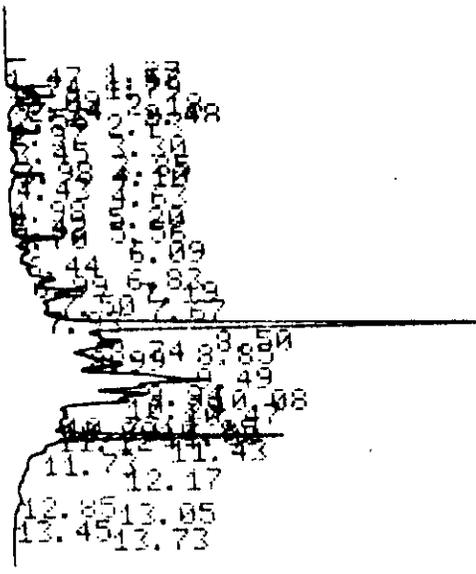
1000 334 338 339  
CHANNEL A INJECT 07/05/91 16:34:46



12.57 12.15 87  
14.88 14.83  
16.48 16.50  
FILE 1617R00L3 METHOD: 0J 2680UA7/05/91 16ND0K4612 CH- "A" PS= 1

Analyse de la sous fraction 3 issue de la cristallisation  
de la fraction 41.

1001  
CHANNEL A INJECT 07/05/91 16:08:19

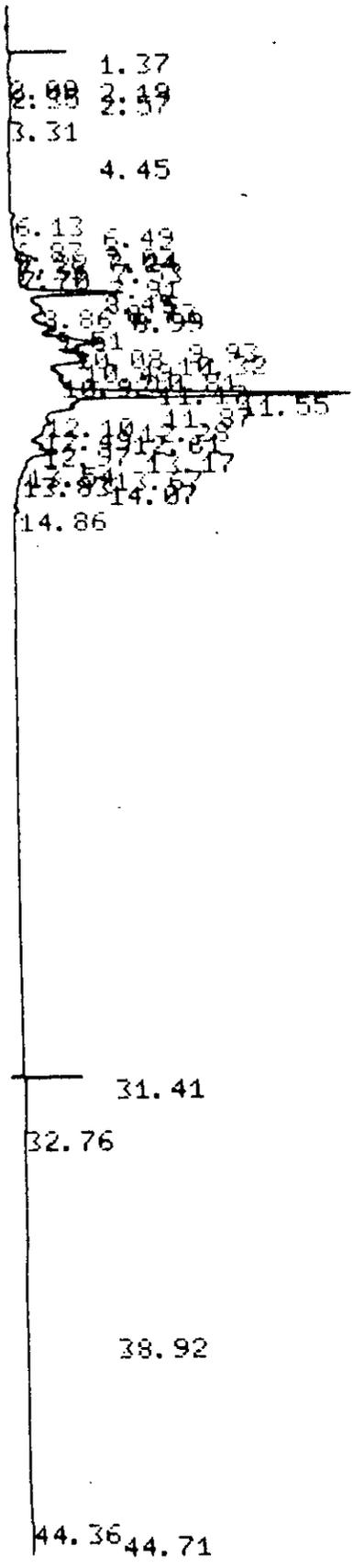


140 -- 250  
40 units (1) - 130, 135

07/05/91 16:09:19 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 11 INDEX 11

Analyse de la sous fraction 4 issue de la cristallisation  
de la fraction 44.



CHANNEL A INJECT 08/05/91 17:19:39

1.91 1.59  
2.52  
3.18 3.59  
4.11 4.69  
6.33 6.68  
7.19 7.40  
7.87  
8.49 8.61  
9.07  
9.67  
10.40 10.54  
10.71 10.84  
11.53 11.56  
11.93 12.37  
13.05 13.25  
13.65 13.91  
14.94

20.32  
20.77 21.29  
21.77 21.88

*fraction (46) issue de la cristallisation*

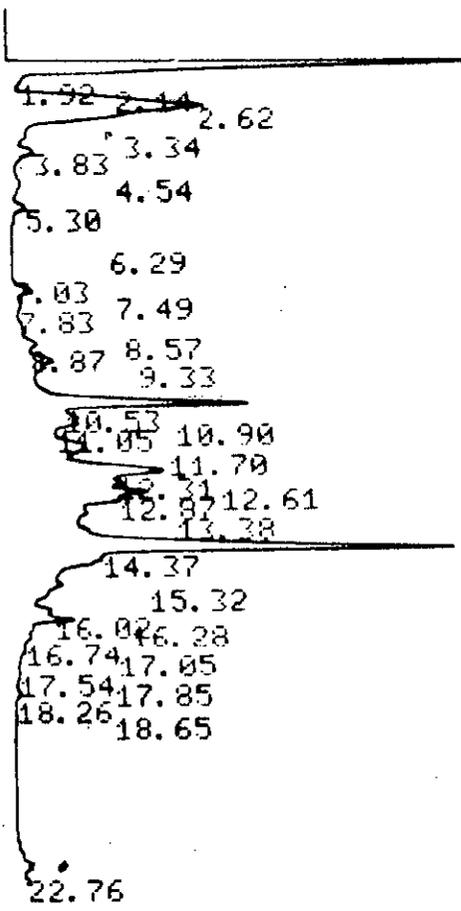
08/05/91 17:19:39

CH= "A" PS= 1.

Analyse de la sous fraction 2 issue de la cristallisation  
de la fraction 46.



CHANNEL A INJECT 08/05/91 16:27:19



1.58

1.92 2.14 2.62  
3.34  
3.83 4.54  
5.30  
6.29  
7.03 7.49  
7.83 8.07 8.57  
9.33

10.53 10.90  
11.05 11.70  
12.01 12.61  
13.38

14.37  
15.32  
16.02 16.28  
16.74 17.05  
17.54 17.85  
18.26 18.65

22.76

*Handwritten signature and notes*

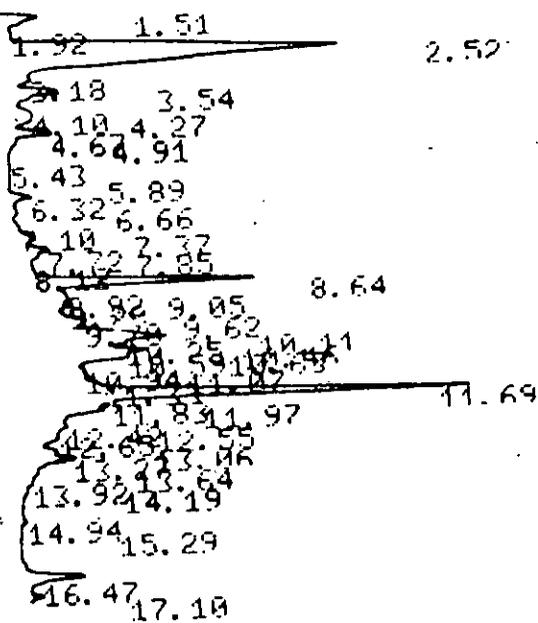
08/05/91 16:27:19 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 8 INDEX 8

ANALYST: --P

Analyse de la sous fraction 3 issue de la cristallisation  
de la fraction 46.

999 999  
CHANNEL A INJECT 08/05/91 14:48:25



Analyse de la sous fraction 4 issue de la cristallisation  
de la fraction 46.