

2/83

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

20

# PROJET DE FIN D'ÉTUDES

Sujet : Contribution à l'étude  
des complexes normales paraffines  
saturées de  $C_{12}$  à  $C_{22}$

Proposé par : S.E. CHITOUR      Étudié par : F. BENISSAD

Promotion : Janvier 73

\* D E D I C A C E S \*

- \* A mon père et A ma mère pour leur sacrifice, leur encouragement et leur aide;
- \* A mes frères et soeurs;
- \* A tous ceux qui me sont chers;

Je dédie ce modeste travail.



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

PRESIDENT:

Monsieur RAHAL                      Professeur.

EXAMINATEURS:

Monsieur BELABBES                      Maître de Conférence.

Monsieur TYCZKOWSKI                      Maître de Conférence.

Monsieur CHITOUR                      Professeur.

INVITEE:

Madame DERRICHE                      Maître Assistante à l'E.N.I.A.

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

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur CHITOUR qui a proposé et suivi de près ce travail.

J'adresse également mes remerciements les plus vifs à Monsieur RAHAL pour l'amabilité avec laquelle il a bien voulu assurer la présidence du Jury et à Madame DERRICHE, Monsieur BELABBES et Monsieur TYCZKOWSKI pour avoir accepté d'en faire partie.

Que tous ceux qui ont contribué à ma formation et tous mes camarades, sans oublier Mademoiselle BENCHABANE, trouvent dans ce modeste travail l'expression de ma profonde gratitude.



-- S O M M A I R E --

Introduction

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- I Introduction.
- II Differentes méthodes utilisées pour l'extraction des N-paraffines.
- III Séparation des N-paraffines par l'urée.
- IV Contribution à l'étude de la récupération des faibles chaîne ( $C_{18}-C_{20}$ ) par l'urée.
- V Application dans le domaine du pétrole.

PARTIE EXPERIMENTALE

- VI<sub>1</sub> Influence de l'eau sur la formation du complexe.
  - VI<sub>2</sub> Etude du mélange n-hexadécane-Benzène.
  - VI<sub>3</sub> Etude du mélange n-octadécane-Benzène.
  - VI<sub>4</sub> Etude du mélange Eicosane-Benzène.
  - VII<sub>1</sub> Etude du mélange n-hexadécane - n-octadécane.
  - VII<sub>2</sub> Effet de la quantité (en gr) de n-paraffines se trouvant dans le mélange initial.
  - VIII Tentative d'extraction des N-paraffines par l'urée à partir des fractions pétrolières (Kérosène et gas-oil).
- Conclusion générale.

### Introduction:

Les matières premières qui semblent particulièrement intéressantes à l'avenir pour la fabrication des plastifiants, des détergents, des émulsifs et des additifs ne sont que les paraffines normales individuelles d'un très haut degré de pureté.

Des techniques telles que la distillation, la cristallisation ne permettent pas de séparer des composés à points d'ébullition voisins ou formant des mélanges azéotropiques.

De nombreux chercheurs se sont penchés alors sur d'autres méthodes de séparation telle que l'extraction des normales paraffines sur tamis moléculaires 5A ou encore extraction par utilisation d'urée. Nous nous intéresserons à ce deuxième procédé.

Dans le cadre de notre travail, nous avons effectué en premier lieu l'extraction des normales paraffines par l'urée sur des mélanges connus qualitativement et quantitativement et ne contenant qu'une seule N-paraffine.

Dans un second temps, nous avons étudié la compétition possible entre deux normales paraffines se trouvant dans un mélange connu qualitativement et quantitativement. Nous avons proposé des corrélations permettant de déterminer théoriquement les quantités possibles récupérables en fonction de différents paramètres.

Enfin, nous avons fait une tentative d'extraction de normales paraffines sur des coupes pétrolières (Kérosène et Gas-oil).

BIBLIOGRAPHIE

RETROSPECTIVE.

## EXTRACTION DE N-PARAFFINES PAR L'UREE.

### I- INTRODUCTION:

Les paraffines normales trouvent de larges applications dans divers domaines de la pétrochimie. Elles s'emploient dans la production:

- D'acides gras de synthèse.
- D'alcools aliphatiques supérieurs.
- D'alpha oléfines.
- De dérivés tensio-actifs biodégradable.
- De paraffines chlorées utilisées dans la fabrication d'additifs pour huiles lubrifiantes.
- De plastifiants.
- De tissus.
- De papiers ignifugés.

L'un des domaines essentiels de l'application des alcanes normaux est la synthèse microbologique, c'est à dire la production à partir des paraffines normales de protides pour l'alimentation du bétail et des volailles.

Des conditions de plus en plus sévère sont imposées quant à la teneur en matière de base, à savoir en alcanes normaux proprement dits, et en impuretés-essentiellement en hydrocarbures aromatiques. Les conditions des plus strictes concernant les matières premières destinées à la fabrication des alcools aliphatiques, des protides artificielles et des sulfonates biodégradables qui s'obtiennent par sulfo-oxydation. Ces matières premières ne doivent pas contenir plus de 0,01% d'hydrocarbures aromatiques et pas moins de 99,0% de substance de base, alors que pour la production des protides elles doivent être entièrement exemptes de benzopyrène - 3,4 qui est un composé cancérigène.

Les paraffines normales qui sont mises en oeuvre dans les fabrications sus dites contiennent le plus souvent des homologues en  $C_{10}-C_{24}$  (1).

- Les hydrocarbures linéaires de  $C_{10}$  à  $C_{24}$  à faible point d'ébullition constituent une bonne charge pour la production de détergents alkylés.

- Les hydrocarbures plus lourds de  $C_{14}$  à  $C_{27}$  peuvent être oxydés pour produire des acides gras (2).

Il existe plusieurs procédés de séparation d'alcanes normaux dans des buts industriels.



L'un des procédés de séparation des normales paraffines consiste à séparer ces dernières par des tamis moléculaires (des Zéolithes) à partir des distillats de pétrole. Ce procédé exige un fractionnement et un raffinage des produits de fractionnement.

Nous pouvons utiliser comme substrat, ou source de paraffines normales les gaz-oils (13):

- Irak.
- Hassi-Messaoud.

Les résultats trouvés sont rassemblés dans le tableau I<sub>1</sub>.

Tableau I<sub>1</sub>: Déparaffinage des gaz-oils.

	IRAK		HASSI-MESSAOUD	
Distillation	244 -371		254 -380	
Congélation °C	Alimentation	Effluent	Alimentation	Effluent
	-1	-25	+2	-37
% poids paraffines	7,7	0,4	4,5	0,2

- Pour le gaz-oil d'Irak:

L'alimentation contient 7,7% de paraffines cristallisables et à un point de congélation de -1°C.

L'effluent ne contient plus que 0,4% de paraffines et se congèle à -25°C.

- Pour le gaz-oil de Hassi-Messaoud

L'amélioration du gaz-oil de Hassi-Messaoud beaucoup moins paraffineux, est du même ordre que celui d'Irak.

Point de congélation: - Alimentation +2°C.

- Effluent -37°C.

Dans le cas du Gaz-oil d'Irak, aux environs de -5°C, la matière première est solide, alors que le produit raffiné est parfaitement liquide et limpide.

Les paraffines extraites ont été transformées en protéines. Le produit fini est une farine beige clair que nous appelons concentré de protéines-vitaminées.

Les recherches sur la production de protéines d'organismes unicellulaires à partir des n-paraffines ont commencé à l'Institut Français du pétrole au début des années 1960. C'est seulement en 1972 que les premiers travaux ont été réalisés dans ce domaine avec le méthanol comme substrat carboné.

Si l'on compare la fermentation ex-méthanol à celle conduite sur les n-paraffines, on peut noter quelques avantages liés à l'emploi de ce dernier comme substrat (19,20).

- Plus grande vitesse de croissance des levures sélectionnées sur n-paraffines.
- Température de culture plus élevée avec le procédé n-paraffines.
- Le milieu de culture, qui ne contient aucun facteur de croissance dans le cas des n-paraffines, est supplémenté avec 50 gr l<sup>-1</sup> de thiamine et 10 g l<sup>-1</sup> de biotine dans le cas du méthanol.
- Non toxicité des n-paraffines pour les levures.
- Grande stabilité de la culture.

Le procédé I.F.I a été utilisé sur différentes coupes paraffiniques dont la liste est indiquée sur le tableau I<sub>2</sub>. Ces coupes étaient obtenues soit par extraction sur tamis moléculaire précédent, ou un traitement à l'acide, ou un traitement d'hydrogénation, soit par le procédé de séparation à l'urée.

Tableau I<sub>2</sub>: Coupes paraffiniques testées (20).

1- n-paraffines obtenues par extraction sur tamis moléculaire suivie d'un traitement à l'acide. * n-paraffines B.F. * n-paraffines lequichemica. * n-paraffines Leuna-Werke.
2- n-paraffines obtenues par extraction sur tamis moléculaire suivie d'un traitement d'hydrogénation. * n-paraffines Labofina.
3- n-paraffines obtenues par le procédé à l'urée. * n-paraffines Texaco. * n-paraffines I.F.I.



La composition de ces différentes coupes est donné dans le Tableau I<sub>3</sub>.

Tableau I<sub>3</sub>: Composition des coupes de n-paraffines.

Origine Distribution(%)	B.F	Liquichemica	Leuna-Werke	Labofina
C <sub>10</sub>			0,05	12,90
C <sub>4</sub>			0,3	17,35
C <sub>12</sub>	0,09		2,3	18,00
C <sub>13</sub>	3,12		15,8	14,65
C <sub>14</sub>	21,41	0,6	28,1	12,45
C <sub>15</sub>	28,98	26	25,3	10
C <sub>16</sub>	25	33,05	15,9	7,8
C <sub>17</sub>	17,93	24,05	8,6	5,90
C <sub>18</sub>	2,38	15,2	2,9	0,35
C <sub>19</sub>	0,8	0,75		
C <sub>20</sub>			0,1	
Total en n-paraff%	99,5	99,5		98,8
Aromatiques p.p.m	50	50	50	180
Benzopyrène(p.p.b)	1	1	1	1,5

Tableau I<sub>4</sub>: Résultats obtenus avec les différentes coupes testées.

Désignation de la coupe	v(h <sup>-1</sup> )	Rendement (%)
B.F	0,28	110
B.F + 1% aromatiques	0,22	13
B.F + 1% naphtènes	0,24	17
Liquichemica	0,28	114
Leuna Werke	0,27	110
Labofina	0,21	83
Texaco	0,21	80
I.F.F	0,20	82

D'après les résultats du tableau I<sub>4</sub>, on peut voir que les meilleurs vitesses de croissance ainsi que les meilleurs rendements sont obtenus avec les n-paraffines provenant de la séparation sur tamis moléculaires suivie d'un traitement à l'acide et avec les coupes composées principalement de n-paraffines C<sub>14</sub> à C<sub>17</sub>.

En fonction de ces résultats, la teneur maximum en composés aromatiques est fixée à 50 ppm, alors que pour des raisons toxicologiques, la concentration en benzopyrène doit être inférieure à 1p.p.b. On constate aussi l'effet inhibiteur causé par la présence en trop grande quantité de composés aromatiques et naphthéniques.

## II- DIFFERENTES METHODES UTILISEES POUR L'EXTRACTION DES N-PARAFFINES.

De nos jours, il existe plusieurs procédés de séparation des normales paraffines à partir des coupes pétrolières telles que: Gaz-oil, huiles lubrifiantes et le Kérosène.

Les procédés les plus utilisés et les plus importants pour la séparation des n-paraffines sont:

- Séparation sur tamis moléculaire 5Å.
- Séparation par clatraction à l'urée.

Nous reviendrons en détail sur ces deux principaux procédés.

II<sub>1</sub>: Séparation des hydrocarbures saturés:

II<sub>1-1</sub>: Séparation par chromatographie liquide sur gel de silice:

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

La figure (1) décrit les différentes opérations subies par le pétrole brut(17).

La séparation sur gel de silice est décrite par BOULET, GUICHARD et collaborateurs (17). Nous présentons brièvement les points essentiels de cette méthode.

- Activation du silicagel pendant 4 heures dans l'étuve à température de 140°C.
- Mouillage du silicagel se trouvant dans une colonne d'un mètre de long et 30 cm de diamètre avec du N-PENTANE.
- Introduction de l'échantillon (25 à 30gr).
- Elution des aromatiques par le benzène. ces éluations sont suivies par la mesure des indices de réfraction.
- Elimination du solvant par simple distillation pour les coupes légères, et à l'aide d'un évaporateur rotatif pour les coupes lourdes.

Si l'échantillon étudié provient d'une coupe lourde(C<sub>17</sub>-C<sub>19</sub>-C<sub>23</sub>-C<sub>25</sub>), on utilise du N-HEPTANE au lieu du N-PENTANE et l'élution avec le benzène donne un anneau jaune correspondant aux aromatiques. Ce dernier est poussé avec de l'acétone.



II<sub>1-2</sub>: Séparation par chromatographie phase gazeuse avec comme phase stationnaire des tamis moléculaires du type 13x:

SOULAGES et BRIEVA (18) ont étudié la séparation des hydrocarbures saturés d'un naphta dont le point final est inférieur à 200°C en hydrocarbures paraffiniques et naphténiques. Ils utilisèrent la chromatographie en phase gazeuse avec comme phase stationnaire des tamis moléculaires du type 13x. Cette méthode présente un énorme avantage qui est la rapidité avec laquelle a lieu la séparation: 12mn pour une coupe C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>.

II<sub>1-3</sub>: Séparation des N-paraffines par cristallisation:

Les points essentiels de cette méthode sont:

- Dissolution de la fraction d'hydrocarbure dans du chlorure de méthylène chaud avec un rapport solvant: Echantillon de 10:1.
- Maintenir le mélange dans un bain cryogénique à la température de -35°C pendant 30 mn.
- Laver les paraffines cristallisées avec du chlorure de méthylène.
- Dissolution des paraffines dans le tétrachlorure de carbone chaud et les isoler par distillation.

II<sub>2</sub>: Séparation des N-paraffines par chromatographie en phase gazeuse avec comme phase stationnaire des tamis moléculaires type 5A:

Les méthodes d'analyse par chromatographie en phase gazeuse utilisant comme phase stationnaire des tamis moléculaires ont été développées par BARRALL et BAUMANN (21) pour des hydrocarbures normaux de C<sub>7</sub> à C<sub>20</sub> en présence d'hydrocarbures ramifiés dont la concentration varie de 0% à 99%.

Au début de cette analyse s'effectuait sans traitement des tamis moléculaires et la séparation n'était bonne que pour les C<sub>3</sub> à C<sub>11</sub>. Un prétraitement avec 1,6% en poids de squalane étendit la séparation jusqu'à C<sub>15</sub>. BARRALL et BAUMANN ont ajouté 3% de S.B30 sur les tamis moléculaires 5A et les ont désactivé à 475°C. Le gaz vecteur, l'hélium est deshydraté en le faisant passer à travers une colonne de tamis moléculaires 5A à la température de l'azote liquide. Tout ceci a permis l'analyse des hydrocarbures normaux de C<sub>7</sub> à C<sub>20</sub>.

II<sub>3</sub>: Séparation des N-paraffines par tamis moléculaires 5A:

II<sub>3-1</sub>: Les tamis moléculaires:

Définition: Les tamis moléculaires sont des silico-aluminates obtenus par cristallisation en phase gazeuse et sous l'action de la chaleur de gels

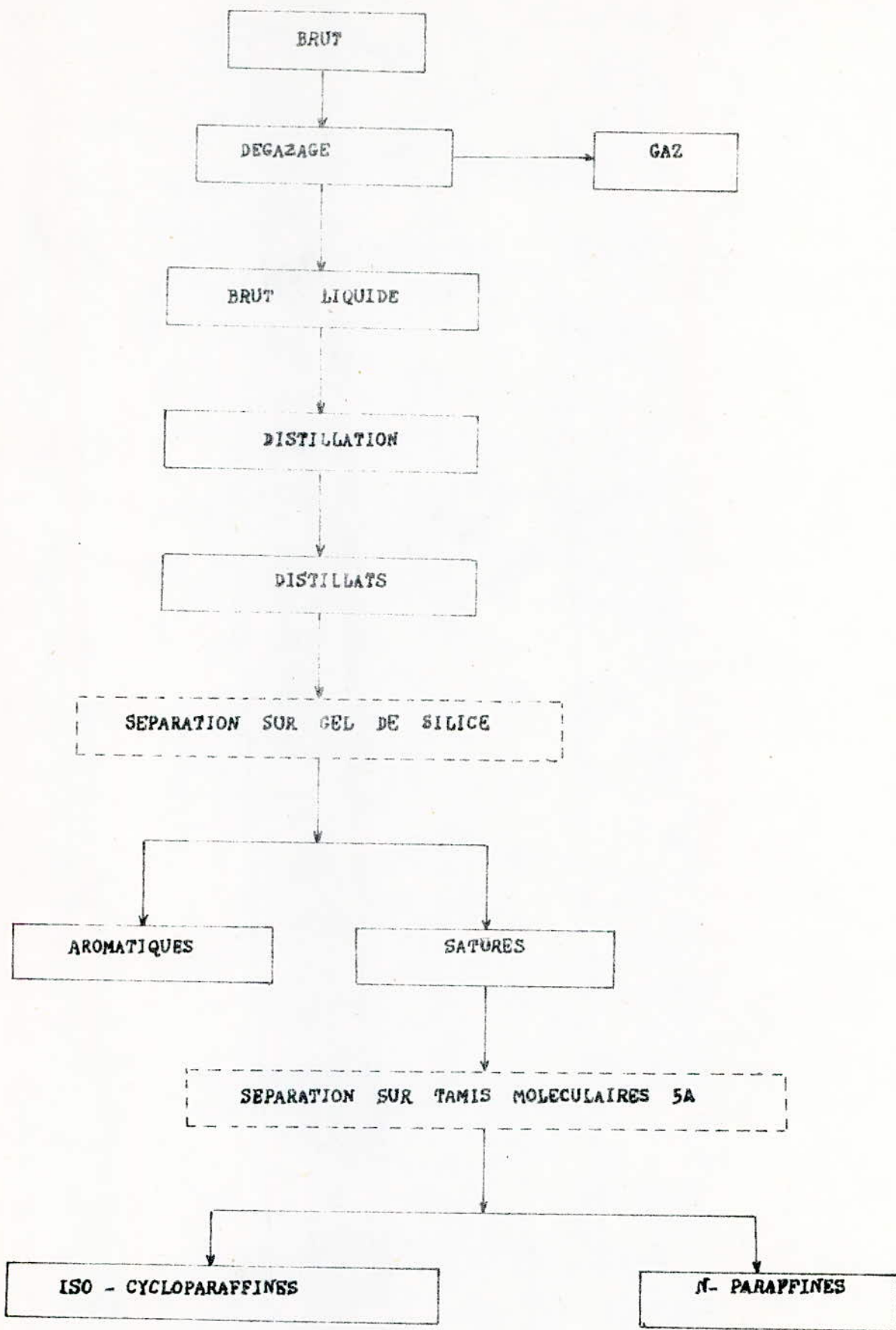


Fig 1



de silico-aluminates (22).

La séparation sur tamis moléculaire est basée sur le fait que seules les molécules ayant un diamètre inférieur ou égal aux diamètres des pores peuvent être retenus.

Les hydrocarbures à longue chaîne non ramifiée liée à un groupement cyclique tel que le n-décyl-cyclohexane ne sont pas retenus.

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

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

En phase liquide, deux méthodes de travail sont mises en oeuvre:

- Le contact et la filtration.
- La percolation.

### II<sub>3-2</sub>: Séparation par contact et filtration:

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

- Destruction des tamis H.F.
- ou
- Déplacement des n-paraffines par le n-pentane.

### II<sub>3-3</sub>: Séparation par percolation:

Cette méthode consiste à faire passer à travers une colonne de tamis moléculaires type 5A un échantillon, généralement une coupe d'hydrocarbures saturés en présence d'un éluant qui entrainerait les hydrocarbures non adsorbés. O'CONNOR et MORRIS ( ) étudient une coupe 100°F-600°F et utilisent comme éluant de l'isopentane. L'élution dure 2 heures.

- La teneur en N-paraffines est déterminée par pesée de la colonne avant et après adsorption.

- La récupération des N-paraffines est effectuée en faisant une extraction avec du n-pentane.

BELSON, GRIELES et L. IRRICE ( ) indiquent que l'adsorption des N-paraffines est bonne à une température de 100°C pour les fractions dont l'intervalle de température est 60°F-400°F.

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

- 1 heure à température ambiante
- 1 heure à température élevée (200°C).

A la température ambiante, seules les n-paraffines légères sont adsorbées et pour accélérer l'adsorption des n-paraffines lourdes, il faut chauffer pendant une heure à température de 200°C (23).



### III- SEPARATION DES N-PARAFFINES PAR L'URÉE.

#### III<sub>1</sub>: Définition d'un complexe:

Le complexe est une substance habituellement cristalline constituée par la combinaison de deux ou plusieurs composés tous capables d'exister séparément (6).

#### III<sub>2</sub>: Les complexes d'urée:

L'urée forme des complexes avec les composés aliphatiques à chaîne droite contenant au moins 7 atomes de carbone.

Cette découverte accidentelle faite par BENGEM (5) en 1939 a conduit au développement rapide d'un nouveau procédé de séparation des normales paraffines.

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

- Il leur a été découvert un potentiel industriel important.
- Disponibilité de l'urée.
- L'urée existe à bon marché.
- Les complexes obtenus sont faciles à manipuler et ils ont des propriétés intéressantes.

En général, la formation aisée et la stabilité des complexes d'urée croient avec la longueur de la chaîne carbonnée. La chaîne maximale pouvant former un complexe avec l'urée est C<sub>50</sub>. On ne doit pas considérer ceci comme étant une limite supérieure. Il n'existe pas de complexes stables au delà de 133°C: Point de fusion de l'urée. Tous les complexes d'urée ont apparemment pour point de fusion celui de l'urée.

La longueur de la chaîne carbonnée doit être supérieure ou égale à huit atomes de carbone. Avec les normales paraffines, une chaîne de huit atomes de carbone est la plus courte chaîne qui donne en présence d'urée un complexe stable à la température ambiante.

En général, la stabilité des complexes d'urée varie avec la pression de vapeur des composés complexés (5).

#### III<sub>3</sub>: Formation des complexes:

Plusieurs facteurs entrent en jeu dans la formation des complexes d'urée. L'un des principaux est le type de solvant utilisé aussi bien pour l'urée que pour l'hydrocarbure.

Les fractions pétrolières contenant peu de N-paraffines peuvent être déparaffinées avec de l'urée seulement; par contre, lorsque la quantité en N-paraffines est appréciable, nous obtenons un mélange d'huile brut et de l'urée conduisant très rapidement à une pâte. Le mélange devenant donc trop épais ne peut être pompé ni agité. De telles fractions doivent être diluées avec un solvant approprié avant d'être traitées.

La formation du complexe nécessite la mise en contact des composants (urée + hydrocarbures) sous une agitation active.

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

L'utilisation de l'urée sous forme de solution, permet d'avoir un contact intime entre les différents constituants, une bonne initiation et un temps limité pour la formation du complexe (7).

#### III<sub>4</sub>: Effet de l'eau sur la formation du complexe:

L'urée sèche ordinairement stable, ne l'est plus en présence d'eau ou dans les solutions aqueuses (telles que celle pouvant se former par l'eau contenue dans la charge à traiter).

L'addition jusqu'à 10% d'eau fournit un complexe finement divisé. Ce qui fera appel à une centrifugation au lieu d'une séparation par filtration lors de l'utilisation des alcools à faible poids moléculaire comme activateurs.

L'addition d'une quantité importante donne très peu de complexe ou souvent on n'obtient rien. Ceci résulte de la formation d'une émulsion (huile dans l'eau). (7).

#### III<sub>5</sub>: Influence des alcools sur le procédé de formation des complexes d'urée avec les normales paraffines solides: (25)

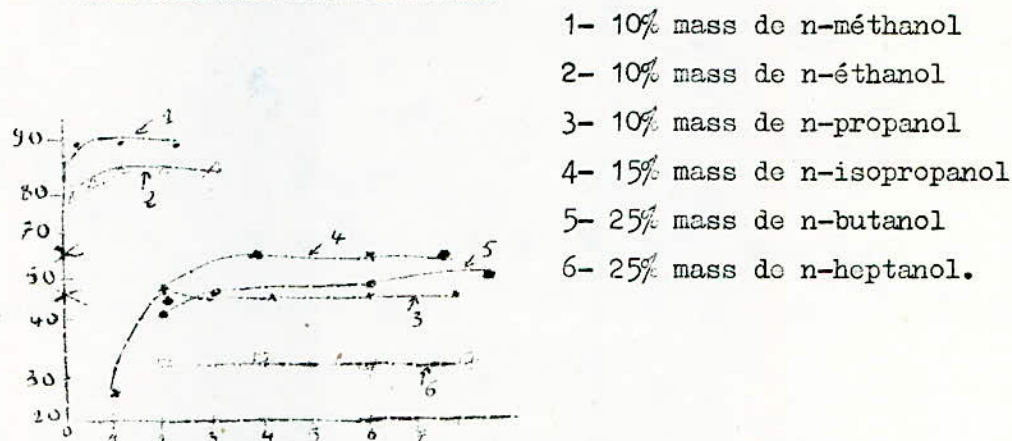
- MARTIROSSOF R.A et collaborateurs (24) ont déterminé le temps optimal d'activation de l'urée pour chaque alcool. Ils ont trouvé que l'urée préalablement traitée est plus active.

- FATTERLY a trouvé que les solutions aqueuses d'urée préparées quelques jours avant leur utilisation sont plus actives que les solutions aqueuses fraîches (24).

- RIGAMONTI et PAMONTI ont observé une adsorption du  $\text{CH}_3\text{OH}$  sur le carbamide avec une vitesse élevée dans une solution de  $\text{C}_{15}$  benzène. D'autre part la formation du complexe  $\text{C}_{15}$  urée après une certaine période d'induction. Les autres alcools s'adsorbent en faible quantité.



II<sub>5-1</sub>: Influence des temps d'activation de l'urée par les alcools sur la quantité de n-paraffines:



Influence du temps d'activation de l'urée par les alcools sur la quantité de paraffines obtenus;

Fig. 1

On voit que quand le poids moléculaire de l'alcool augmente, le temps d'activation augmente brusquement.

Pour les alcools à poids moléculaire élevé, à partir du n-héptanol, le temps d'activation n'influ pas sur le rendement en n-paraffines.

III<sub>5-2</sub>: Influence de la nature et la quantité d'alcool sur le processus de formation du complexe:

Le tableau III<sub>1</sub> résume les résultats obtenus:

Alcools	Temps d'activation (en h)	Quantité d'alcool % mass.	Rendement en n-paraffines % mass.	70 D
Méthanol	0,25	5	82,2	1,4328
		8	88,9	1,4320
		10	89,3	1,4315
		10	87,2	1,4320
		50	84,8	1,4320
Ethanol	1	5	79,6	1,4315
		10	84,3	1,4310
		20	87,8	1,4310
		30	85,0	1,4315
		50	79,4	1,4315
n-propanol	2	5	34,8	1,4430
		10	45,5	1,4320
		20	52,4	1,4328
		30	66,0	1,4430
		50	57,2	1,4430
Iso-propanol	4	5	33,7	1,4321
		15	52,1	1,4315
		30	67,5	1,4311
		40	75,5	1,4308
		50	63,8	1,4310
n-butanol	8	10	29,1	1,4320
		20	31,1	1,4315
		25	49,6	1,4311
		40	49,8	1,4311
		50	49,8	1,4310
n-pentanol	2	20	16,7	1,4321
		25	31,5	1,4320
		30	35,7	1,4315
		40	28,8	1,4320
		50	20,5	1,4320
n-hexanol	2	20	25,1	1,4320
		30	27,5	1,4311
		40	28,7	1,4311
		50	35,7	1,4310
		60	30,2	1,4311
n-heptanol	2	20	56,1	1,4310
		30	54,0	1,4309
		40	56,1	1,4305
		50	56,9	1,4305
		60	50,0	1,4310



D'après les résultats trouvés, on voit que l'augmentation du poids moléculaire de l'alcool, change non seulement la quantité optimale d'alcool mais aussi le rendement et les propriétés des paraffines solides extraites. Le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol sont les meilleurs activateurs. En principe une augmentation de la quantité d'alcool, entraîne une augmentation du rendement en n-paraffines, mais celle-ci diminue brusquement pour presque tous les alcools sauf pour le méthanol où on remarque que cette diminution est faible.

### III<sub>5-3</sub>: Influence de la quantité d'eau sur le rendement en normales paraffines solides:

L'augmentation de la quantité d'eau provoque la diminution du rendement en n-paraffines solides lors de l'utilisation du méthanol ou éthanol comme activateur. Ce qui est évident dans ce processus, c'est qu'une partie du complexe est détruite par l'eau. Le méthanol et l'éthanol sont de bons activateurs sans eau.

L'utilisation des alcools à poids moléculaire élevé nécessite l'utilisation de l'eau pour former le complexe, car les molécules de ces alcools s'adsorbent lentement et en petite quantité sur le carbamide. L'eau dans ce cas permet d'augmenter l'efficacité d'action des alcools lourds et donc d'obtenir les mêmes rendements en n-paraffines tout comme si on utilisait le méthanol ou l'éthanol.

### III<sub>6</sub>: Décomposition du complexe:

Après la formation des complexes d'urée, la structure de ces derniers doit être détruite pour retrouver les composés initiaux ayant réagit.

Pour détruire le complexe, on peut procéder de différentes manières, dont les deux principales consistent à:

- Ajouter de l'eau chaude 80 à 90°C au complexe pour le dissoudre. Dans ce cas on obtient deux phases distinctes:

- \* Une phase supérieure constituée par les N-paraffines.
- \* Une phase inférieure qui n'est autre qu'une solution aqueuse d'urée.

La séparation des deux phases se fait à l'aide d'une ampoule à décanter.

- Chauffer le complexe en présence d'un solvant non complexant tel que le benzène, l'isooctane ou le tétrachlorure de carbone dans lesquels l'urée est insoluble.

- Une troisième méthode plus simple consiste à chauffer le complexe à 130°C quand aucun solvant n'est utilisé. Dans ce cas, il se forme une couche supérieure formée de paraffines liquides et une couche inférieure d'urée fondue. Cette méthode présente un inconvénient, qui n'est autre que la manipulation de l'urée fondue lors de sa réutilisation. (5), (7).

### III<sub>7</sub>: Choix du solvant:

La décomposition du complexe et la régénération de l'urée sont très importantes dans ce processus de déparaffinage, aussi le meilleur solvant est celui qui ne présente pas beaucoup de difficultés lors des manipulations.

### III<sub>7-1</sub>: Choix du solvant pour l'hydrocarbure:

D'une façon générale, le choix du solvant dépend de: (8).

- La miscibilité du solvant avec l'hydrocarbure. La température de miscibilité du solvant avec l'hydrocarbure détermine l'importance du solvant lors d'un déparaffinage.

- La solubilité des paraffines dans le solvant: les solvants ayant une faible solubilité pour les paraffines, et une température élevée de déparaffinage sont préférables.

- La vitesse de filtration détermine les dimensions des filtres à utiliser.

- La disponibilité et le prix du solvant.

- La stabilité, la non corrosivité et une faible solubilité dans l'eau.

- Un autre facteur important est la régénération du solvant. Le solvant utilisé doit avoir une basse température d'ébullition, et une basse chaleur latente de vaporisation.

Les fractions pétrolières contenant peu de normales paraffines peuvent être déparaffinées avec l'urée seulement

Quand la quantité en Neparaffines est appréciable, nous obtenons un mélange d'huile brute et d'urée conduisant sous agitation active à une pâte. Le mélange devient alors trop épais qu'il ne peut être pompé ni agité. De tels fractions doivent être diluées avant l'addition d'urée.

Les résultats obtenus lors de l'utilisation du procédé de déparaffinage par l'urée pour baisser les pour-point des gaz-oils et ceci pour différents solvants sont donnés dans le tableau III<sub>1</sub>.



Solvants	Rendement (poids)		Point de solidification (°C)	
	Raffinat %	N-paraffines %	Raffinat	N-paraffines
Benzène	85,8	14,2	-7	89,5
Chloroforme (C Cl <sub>4</sub> )	87,5	12,5	7	37,0
Chlorure de méthylène (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	85,6	14,4	-16	40,0
Chlorure d'éthylène (CH <sub>2</sub> Cl-CH <sub>2</sub> Cl)	85,0	15,0	-16	40,0
50:50 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> et CH <sub>2</sub> Cl-CH <sub>2</sub> Cl	85,0	15,0	-15	40,0

Tableau III<sub>1</sub>: Effet de différents solvants sur un gaz-oil de  $d_{4}^{20}=0,842$  et point d'écoulement 17°C.

L'emploi de chlorure de méthylène conduit à un pouvoir de séparation des normales paraffines élevé, car c'est un solvant sélectif dans les opérations de déparaffinage par l'urée. Il est aussi choisi à cause de sa température d'ébullition de 41°C située dans l'intervalle spécifiquement utilisé pour former le maximum de complexe.

D'autres solvants similaires peuvent être employés avec d'aussi bons résultats tel que le Benzène par exemple. (7), (9), (10).

### III<sub>7-2</sub>: Choix du solvant pour l'urée:

Les solvants les plus importants et les plus utilisés pour l'urée sont l'eau et les alcools légers, plus particulièrement le méthanol.

L'avantage que présente le méthanol sur l'eau est qu'il possède une légère solubilité pour l'huile brute et les paraffines, créant ainsi un meilleur contact entre ces dernières et l'urée en solution.

Mais comme la solubilité du méthanol dans l'huile est faible et limitée, lors de la séparation du complexe, nous obtenons un liquide hétérogène.

- Une phase supérieure d'huile déparaffinée constituée par une grande partie du diluant et une petite quantité d'urée et de méthanol.

- L'autre phase contient le reste du diluant, très peu d'huile déparaffinée, beaucoup de méthanol et de l'urée en solution non utilisée pour la formation du complexe. (11)

IVI CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RECUPERATION DES FAIBLES CHAINES (C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>)  
PAR L'UREE.

Plusieurs essais réalisés dans le but de déterminer les conditions optimales permettant de récupérer le maximum de normales paraffines nC<sub>8</sub>, nC<sub>12</sub>, nC<sub>13</sub> lorsque chacune se trouve seule dans le mélange réactionnel ont été fait.

Le mélange réactionnel traité et composé de:

- 10 ml de CH<sub>3</sub>OH (activateur);
- 05 ml de n-paraffines;
- 30 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (solvant);
- Urée.

Les résultats trouvés sont rassemblés dans le tableau IV<sub>1</sub> pour les conditions optimales suivantes:

- Température: 80°C;
- Temps de chauffage: 1 heure;
- Quantité d'urée utilisée: 30 grammes.

Tableau IV<sub>1</sub> donnant le % volumique maximum en n-paraffines pour nC<sub>8</sub>, nC<sub>12</sub>, nC<sub>13</sub>.

n-paraffines	nC <sub>8</sub>	nC <sub>12</sub>	nC <sub>13</sub>
% vol. optimum	15	100	100

Pour le n-octane, ce n'est qu'à partir de 80°C que le complexe commence à se former. Le filtrat ne contient aucune trace de n-octane. Le défaut en n-octane est vraisemblablement dû à une forte compétition entre la vitesse d'évaporation et la capacité de formation du complexe avec l'urée.

Des essais à des températures supérieures à 80°C ne donnent que des traces de n-octane (11).

IV<sub>1</sub>: Etude du mélange n-octane n-dodécane:

Cette étude a été faite dans le but d'évaluer la compétition possible entre le n-octane et le n-dodécane à l'aptitude à former un complexe avec l'urée.

Le mélange suivant a été traité:

- 10ml d'alcool méthylique;
- 3,5ml de n-octane;



- 1,5ml de n-dodécane;
- 10 grammes d'urée.

Les essais ont été réalisés en faisant varier aussi bien la température que le temps de chauffage (11).

Résultats:

- A température constante, le pourcentage volumique en n-paraffines est maximum pour une durée de chauffage d'une heure et ce quelque soit la température.
- A mesure que la température augmente, le pourcentage volumique en n-dodécane augmente lui aussi, ce qui pourrait s'expliquer par une plus grande facilité de formation du complexe urée-nC<sub>12</sub> et aussi par le fait que plus la température augmente, plus la compétition entre la tension de vapeur et l'aptitude du n-octane à former le complexe avec l'urée compétitivement avec le n-dodécane augmente.

IV<sub>2</sub>: Etude du mélange n-dodécane n-tridécane:

Les essais ont été réalisés sur le mélange suivant:

- 3ml n-dodécane;
- 1ml n-tridécane;
- 10ml CH<sub>3</sub>OH;
- 30ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>;
- 10gr d'urée.

Avec les conditions opératoires déjà optimisées dans les précédentes expériences (T=60°C; t=1heure).

Résultats:

Le pourcentage volumique de n-paraffines récupérés est de 100%. Ce résultat est prévisible quand on sait que les deux paraffines sont complexables totalement pour les conditions opératoires choisies. (11)

IV<sub>3</sub>: Etude du mélange n-dodécane n-tridécane n-tétradécane:

Un essai a été réalisé en prenant:

- 1ml nC<sub>12</sub>.
- 1ml nC<sub>13</sub>.
- 2ml nC<sub>14</sub>.
- 10ml CH<sub>3</sub>OH.
- 30ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.
- 10gr d'urée.

Ce mélange a été porté à 80°C pendant une heure.

Résultats:

On obtient un pourcentage en n-paraffines de 92,5%. Il aurait peut être fallu utiliser une plus grande quantité d'urée pour complexer la totalité.

Conclusion:

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

1°) D'une façon générale, pour les mélanges simples, la formation du complexe avec le n-octane est très difficile même dans les conditions opératoires optimums. Ceci provient de deux faits:

\* Longueur de chaîne courte.

\* Compétition à la température de réaction avec la vitesse d'évaporation.

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

3°) Il existe pour chaque paraffine à nombre d'atomes de carbone donné une température et un temps de contact optimum qui permettent de récupérer le maximum de n-paraffines.

4°) Dans le cas des mélanges complexes, telle que la fraction pétrolière, le complexe ne peut être formé en appliquant les conditions opératoires optimums trouvées pour les mélanges simples. Cependant, en changeant certains paramètres tels que les quantités d'urée et d'activateur, la nature du solvant et la température de formation du complexe, nous pouvons extraire les paraffines mais la cinétique de la réaction reste faible. (11)



## V: APPLICATION DANS LE DOMAINE DU PETROLE:

Il est un domaine où cette nouvelle technique est appliquée: Le pétrole et ses dérivés; surtout depuis que certaines séparations sont difficiles à réaliser (faible différence entre les points d'ébullition des composés et formation d'azéotropes).

La séparation des hydrocarbures à chaîne droite ayant 7 à 50 atomes de carbone suivant la fraction pétrolière utilisée est facilement réalisée par utilisation d'urée (5).

La séparation des hydrocarbures paraffiniques à chaîne linéaire à partir des mélanges qui les contiennent nécessite certaines conditions:

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

Il est intéressant de travailler avec des solutions d'urée saturées. Cependant, au fur et à mesure que l'urée disparaît pour former le complexe, la solution devient de plus en plus diluée, ce qui n'est pas favorable pour un bon déparaffinage de la fraction utilisée. Dans ce cas, il est nécessaire de rajouter de l'urée fraîche continuellement dans le but de maintenir la saturation de la solution.

Une autre méthode consiste à travailler avec une solution d'urée saturée à une température supérieure de 15°C à la température finale d'extraction des normales paraffines. (7)

Le taux d'urée par rapport aux paraffines dont le nombre de carbones varie entre 7 et 18 atomes est d'environ 2,48 gr d'urée par cm<sup>3</sup> de n-paraffines.

Si un mélange d'hydrocarbures contenant 15% en normales paraffines est utilisé, 3 volumes de solution saturée d'urée sont nécessaires pour un volume du mélange d'hydrocarbures.

### V<sub>1</sub>: Procédés industrielles d'extraction des n-paraffines à partir des fractions pétrolières:

Les divers traitements possibles pour l'obtention des paraffines dépendent dans une large mesure de la nature de la charge. On peut distinguer trois types de charges:

- Les Kérosènes;
- Les gaz-oils;
- Les coupes lubrifiantes.

V 1.1: Les tamis moléculaires:

Ils s'adaptent aux divers gaz-oils pour donner des paraffines  $C_{12}-C_{14}$  et  $C_{14}-C_{18}$  principalement. Ils sont mis en oeuvre par deux types de technique:

- Les procédés discontinus ou cycliques, qui ont lieu en phase vapeur.

\* "ISOSIV" de LINDE (union carbide).

\* T.S.F" de TEXACO.

\* Procédés B.P, ESSO, Standard, dont la particularité est d'employer l'ammoniac au lieu du pentane comme agent de déplacement pour la désorption.

\* "PAREX" de VEB LEUNAVALKE, les travaux de GULF RESEARCH and development, California, Bataafsche Petrollum, Maatschappij, Bayer.

- Les procédés continus.

\* "MOLEX" de V.O.F qui opère en phase liquide.

\* Les travaux de B.P, ESSO (12).

V 1.2: La chlatriation à l'urée:

Elle s'applique d'une manière générale aux:

- Kérosènes;

- Gaz-oils.

Elle repose sur le fait que l'urée forme un chlatriate avec les paraffines normales.

- Mélange de l'urée à l'état solide avec la charge à traiter.

\* Sonneborn.

\* Mendeleev Institute.

\* Nurex et Nippov Mining: Procédé très récent.

- Percolation à travers un lit fixe d'urée, supporté ou non:

\* Ashland;

\* Phillips;

\* Monsanto;

\* Gulf.

- Contact entre une solution d'urée et la charge:

\* A faible concentration: Shell, B.P;

\* Concentration élevée: Edeleanu. (12).

Nous reviendrons en détail sur le procédé Edeleanu.

V 1.3: Le déparaffinage aux solvants:

Procédé particulièrement adapté au traitement des coupes lubrifiantes et qui conduit à l'obtention des paraffines à l'état solide. Les principaux



solvants utilisés sont le plus souvent la méthyl-éthylcétone seule ou associée au toluène et, à un moindre degré le propane "ESSO" de mélange dichlorethane-chlorure de méthylène.

Procédé "DI-100 d'Edelmann", la méthylisobutylcétone "union oil". (12).

V<sub>2</sub>: Description d'un procédé d'extraction de normales paraffines par l'urée:

Un procédé commercial a été mis en opération après l'obtention de toutes les données techniques. C'est celui qui provient de la Deutsche Erdoel A.G in Heide Germany et utilisant les brevets de la Badische Anilin u.soda Fabrik.

Le plan du procédé est donné: fig.2.

Pour la mise en marche, une charge formée de 100 parties (en volume) de matière première de départ et 100 parties de chlorure de méthylène sont mélangées dans un ballon avec 100 parties (volume) d'une solution d'urée saturée à 70°C. Tous les composés présents sont maintenus à une température maximale de 45°C; durant l'opération de mélangeage, la température est maintenue dans la gamme 35 - 45°C de préférence à 40°C par l'évaporation d'une quantité de chlorure de méthylène.

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

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

Après formation complète du complexe, ce dernier est amené en quantités contrôlées vers le séparateur: Le raffinat de point d'écoulement désiré ira vers le bas et le filtrat est envoyé vers l'unité de récupération du solvant où le CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> est entièrement récupéré.

Par mesure d'économie, dans le procédé Heide, le complexe est directement amené vers l'unité de séparation sans aucun lavage. On amène la température aussi vite que possible à 75°C. Une bonne partie de CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> présent dans le complexe s'évapore au cours du chauffage.

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

- La couche supérieure contient les normales paraffines avec des traces de solvant (CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>).
- La couche inférieure est composée d'urée et de CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>.

**SCHEMA DU PROCEDE PERMETTANT LA PRODUCTION DES HUILES A BAS POINT  
D'ECOULEMENT PAR UTILISATION D'UREE .**

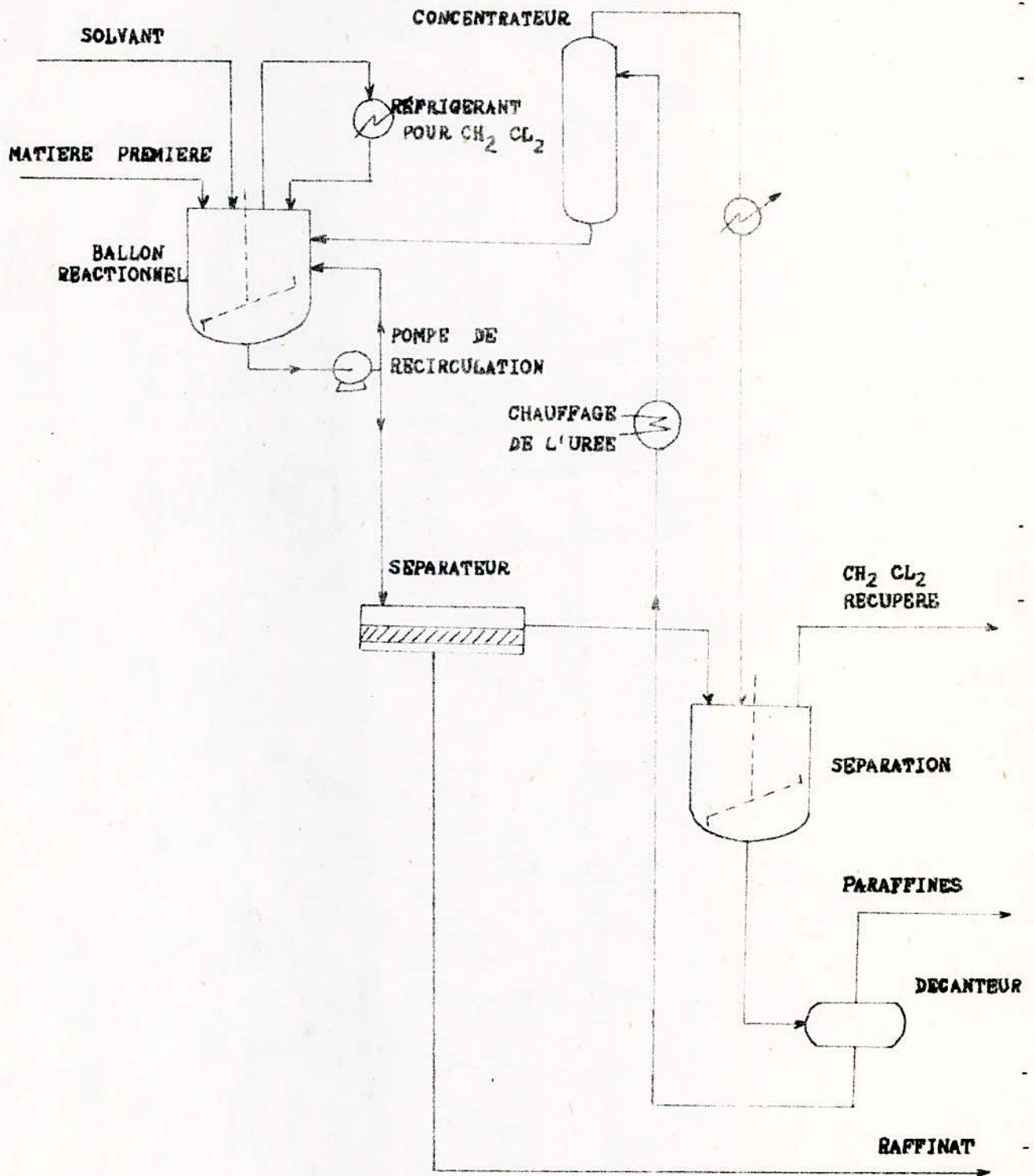


Fig.2

Cette solution est portée à 80°C, puis envoyée vers un concentrateur. La solution d'urée concentrée est prête pour un nouveau cycle de formation du complexe.

Les résultats obtenus dans cette unité commerciale "Heide" pour le déparaffinage d'une huile sont donnés dans le tableau V<sub>5</sub>.

Tableau V<sub>5</sub>.

	Distillat	Raffinat	Paraffine
Rendement (%)	100	75	25
Densité (°C)	0,870	0,885	
Point d'écoulement (°C)	14	-24	
Point d'ébullition (°C)			30
Huiles (%)			50
Viscosité 50°C	1,66	1,75	

V<sub>3</sub>: Méthodes d'analyse des produits du déparaffinage:

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la teneur en normales paraffines aussi bien dans le complexe d'urée que dans le déparaffinat.

Nous pouvons citer:

- Méthode de mesure de l'indice de réfraction.
- Méthode d'absorption dans l'infra-rouge.
- Méthode d'absorption dans l'ultra-violet.
- Méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Celle-ci étant la plus précise et la plus importante.



ETUDE

EXPERIMENTALE.

## VI. Etude expérimentale:

### VI<sub>1</sub>: Introduction:

Le but de ces travaux est d'arriver à extraire des n-paraffines à partir des fractions pétrolières.

Dans un premier temps, nous avons travaillé avec des mélanges simples connus qualitativement et quantitativement et ne contenant seulement:

1. Un aromatique ( $C_6H_6$ ) et une normale paraffine.
2. Un aromatique ( $C_6H_6$ ) et un mélange de deux n-paraffines.
3. Enfin, la fraction pétrolière elle même.

Le plan d'étude suivant a été adopté:

1. Influence de l'eau sur la formation du complexe n-paraffines-urée en faisant varier différents paramètres (la température de chauffage, le temps de contact, la quantité d'urée).
2. Complexation du N-hexadécane par l'urée en faisant varier différents paramètres (température, durée de chauffage, la quantité d'urée).
3. Complexation du N-octadécane par l'urée en faisant varier les différents paramètres.
4. Complexation du N-cicosane avec variation de différents paramètres.
5. Etude du N-tétradécane.
6. Etude du mélange N-hexadécane - N-octadécane avec variation des paramètres température, durée de chauffage et enfin la quantité de normales paraffines.
7. Tentative d'extraction des normales paraffines à partir des fractions pétrolières Kérosène et Gas-oils.

Le procédé et le schéma d'extraction des n-paraffines sont données par les figures 3 et 4.

MONTAGE EXPERIMENTALE

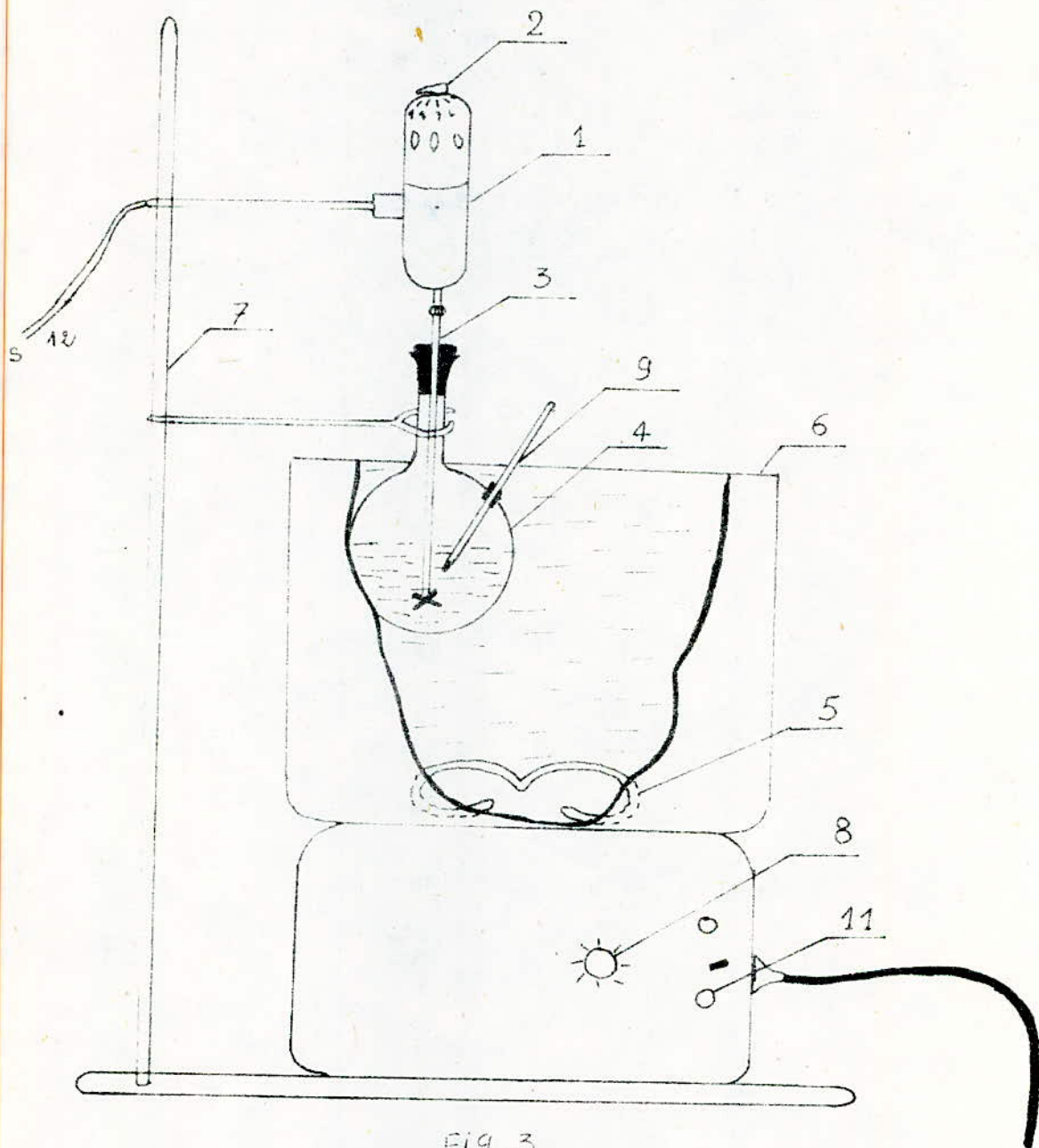


Fig. 3

- 1- MOTEUR
- 2- REGLAGE DE VITESSE
- 3- AGITATEUR
- 4- BALLON
- 5- RESISTANCE CHAUFFANTE
- 6- BAIN

- 7- SUPPORT
- 8- REGLAGE DE TEMPERATURE
- 9- THERMOMETRE
- 10- INTERRUPTEUR
- 11- LAMPE TEMOIN
- 12- SOURCE



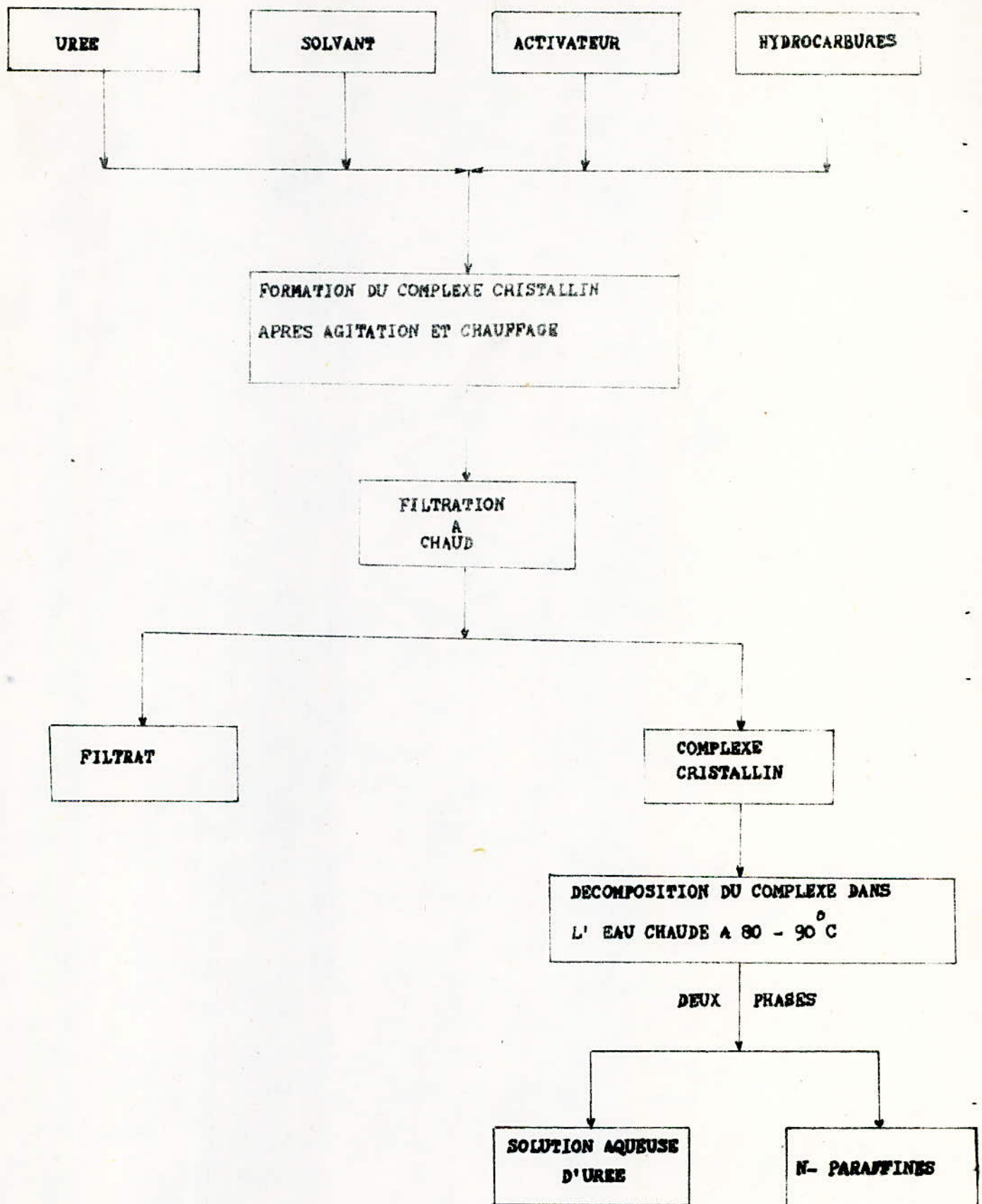


Fig 4

## VI<sub>2</sub> : Influence de l'état sur la formation du complexe: comme

### Expérience n° 1.

Nous avons traité le mélange réactionnel suivant:

- 10 grammes d'urée.
- 05 grammes de nC<sub>18</sub>.
- 10 ml de CH<sub>3</sub>OH.
- 30 ml de Benzène.
- 10 ml d'eau.

Nous avons étudié:

- L'influence de la température et la durée de chauffage sur la formation du complexe.
- L'influence des alcools (méthanol, éthanol) sur la formation du complexe.
- L'influence de la quantité d'urée.

### Résultats:

Dans chaque cas nous obtenons très peu de complexe quelque soit la température, le temps de chauffage et la quantité d'urée.

Le complexe est obtenu sous forme de fines particules dispersées dans le mélange réactionnel. Ce complexe ne peut être récupéré par simple filtration sous vide. La seule possibilité aurait été l'utilisation d'une centrifugeuse.

### Expérience n°2.

Nous avons traité le même mélange que celui de l'expérience n°1, mais au lieu de travailler avec la normale paraffine nC<sub>18</sub>, nous avons travaillé avec le nC<sub>16</sub> et le nC<sub>20</sub>.

### Résultats:

Nous avons obtenus les mêmes résultats que pour le nC<sub>18</sub> et ce, quelque soit la durée de chauffage, la température et la quantité d'urée.

### Expérience n°3.

Nous avons travaillé avec le même mélange que celui de l'expérience n°1 mais cette fois ci nous avons supprimé l'eau.

### Résultats:

Nous constatons que le complexe normal paraffine-urée commence à se former à température ambiante dès que tous les constituants du mélange sont mis en contact.

Nous obtenons un complexe solide très facile à récupérer par simple filtration sous vide. La quantité ~~on~~ complexe formé est importante dans ce cas.

Conclusion:

On peut conclure que l'éthanol et le méthanol sont de bon activateurs sans eau et que la présence d'eau dans le mélange détruit une partie du complexe.

Ce qui confirme les résultats obtenus par MARTIROSSOFF R.A et collaborateurs (25).

Expérience n°4:

VI<sub>3</sub>: Complexation du n-hexadécane par l'urée:

10 grammes d'urée sont mélangées dans un ballon avec 5 ml de n-hexadécane, 30ml de Benzène et 10ml d'alcool éthylique.

VI<sub>3-1</sub>: Influence de la température T et la durée de chauffage t sur la formation du complexe:

Le tableau VI<sub>1</sub> résume les résultats trouvés.

T°C	g vol du nC <sub>16</sub>	t (mn)								
		5	15	30	40	50	60	70	90	
60	Phase supérieure du complexe dissous	10	16	24	32	39	30	45	25	
70	Phase supérieure du complexe dissous	23	30	40	46	50	55		40	
80	Phase supérieure du complexe dissous	29	40	49	74	66	60		35	
90	Phase supérieure du complexe dissous	11	15	20	19	18	16		10	
100	Phase supérieure du complexe dissous	10	10	15	12	*	*		*	

\* Nous ne pouvons pas travailler à 100°C pour des durées de chauffage trop longues. Déjà pour 60mn, on récupère un solide sec. Ceci est dû au solvant (Benzène) <sup>et l'alcool</sup> utilisés. Ces derniers en mélange ont une température d'ébullition inférieure à 80°C.

A l'aide de ces résultats, nous avons porté le pourcentage volumique du n-hexadécane récupéré en fonction:



- 1- De la durée de chauffage pour différentes températures (courbe n°1).
- 2- De la température pour différentes durées de chauffage (courbe n°2).

Commentaires:

1- Quelque soit le temps, la meilleure température donnant le maximum en hexadécane est égale à 80°C.

2- A 80°C le maximum est obtenu pour une durée de chauffage de 40mn.

- Quand la durée de chauffage est longue (supérieure à 40mn), la cinétique favorise mieux la décomposition du complexe.

- Pour une durée variant entre 0 et 40 mn, la quantité de n-paraffine récupérée augmente et l'équilibre est en faveur de la formation du complexe.

3- D'une façon générale (courbe n°1) l'optimum se déplace quand la température diminue vers les temps de chauffage les plus longs. (voir tableau VI<sub>2</sub>).

Tableau VI<sub>2</sub>.

T°C	100	90	80	70	60
t (mn)	15	20	74	55	45
%mass optimum de nC <sub>16</sub>	30	30	40	60	70

D'après le tableau VI<sub>2</sub>, on remarque que lorsque la température diminue, la quantité optimum récupérable à chaque température passe par un maximum à 80°C. Pendant ce temps, la durée de chauffage augmente linéairement (courbe n°4).

- Quand la température est faible, le temps mis pour récupérer le maximum en nC<sub>16</sub> augmente.

4- La courbe n°2 nous donne pour un temps donné, la quantité récupérable quelque soit la température même non déterminée expérimentalement.

Exemple à T=75°C.

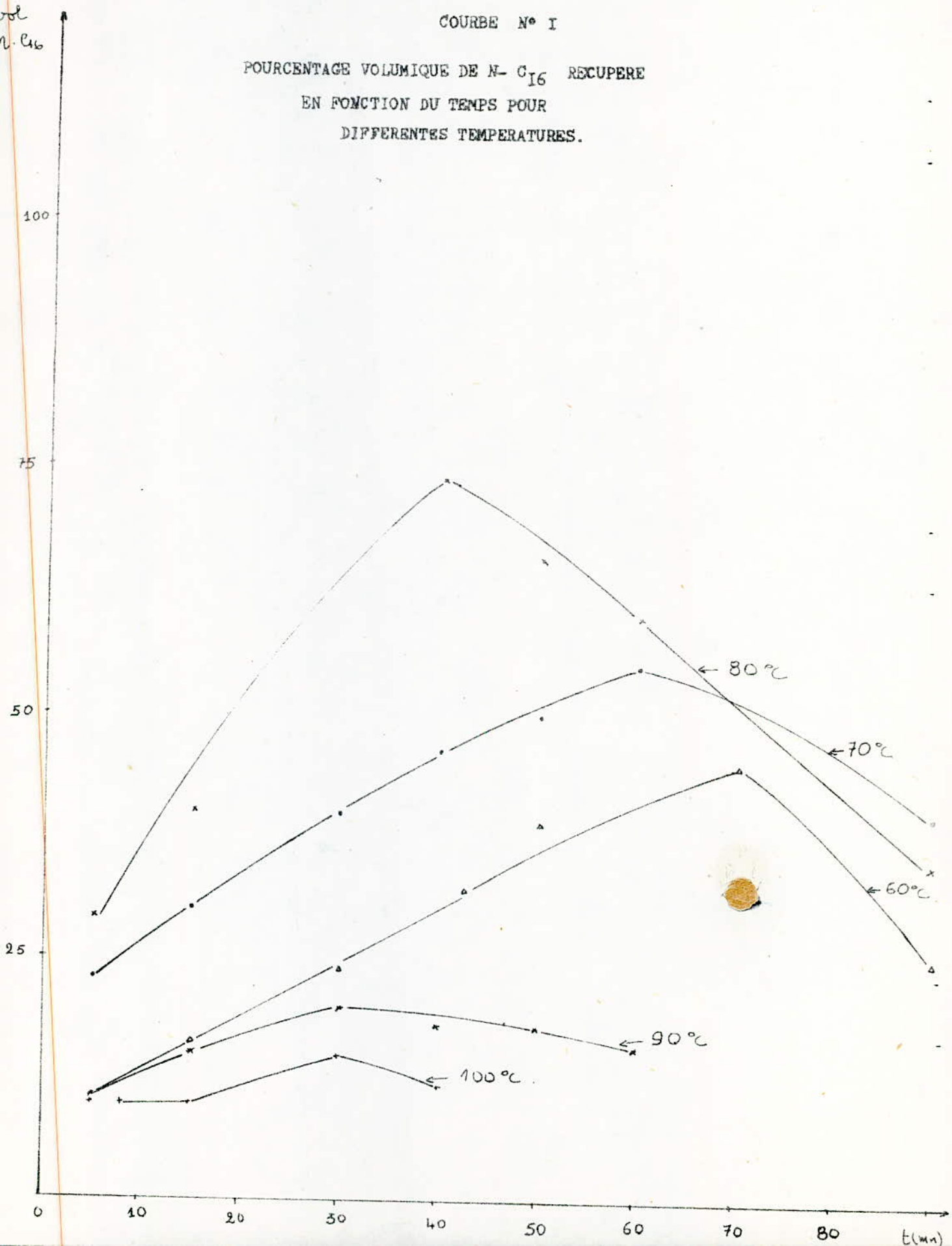
t(mn)	15	40	60	70
%nC <sub>16</sub>	31	52	59	35

5- Le meilleur temps est de 40mn dans un large domaine de température 74 et 89°C.

6- Pour des températures inférieures à 74°C, il est recommandé de travailler avec des durées de chauffage de 60 mn.

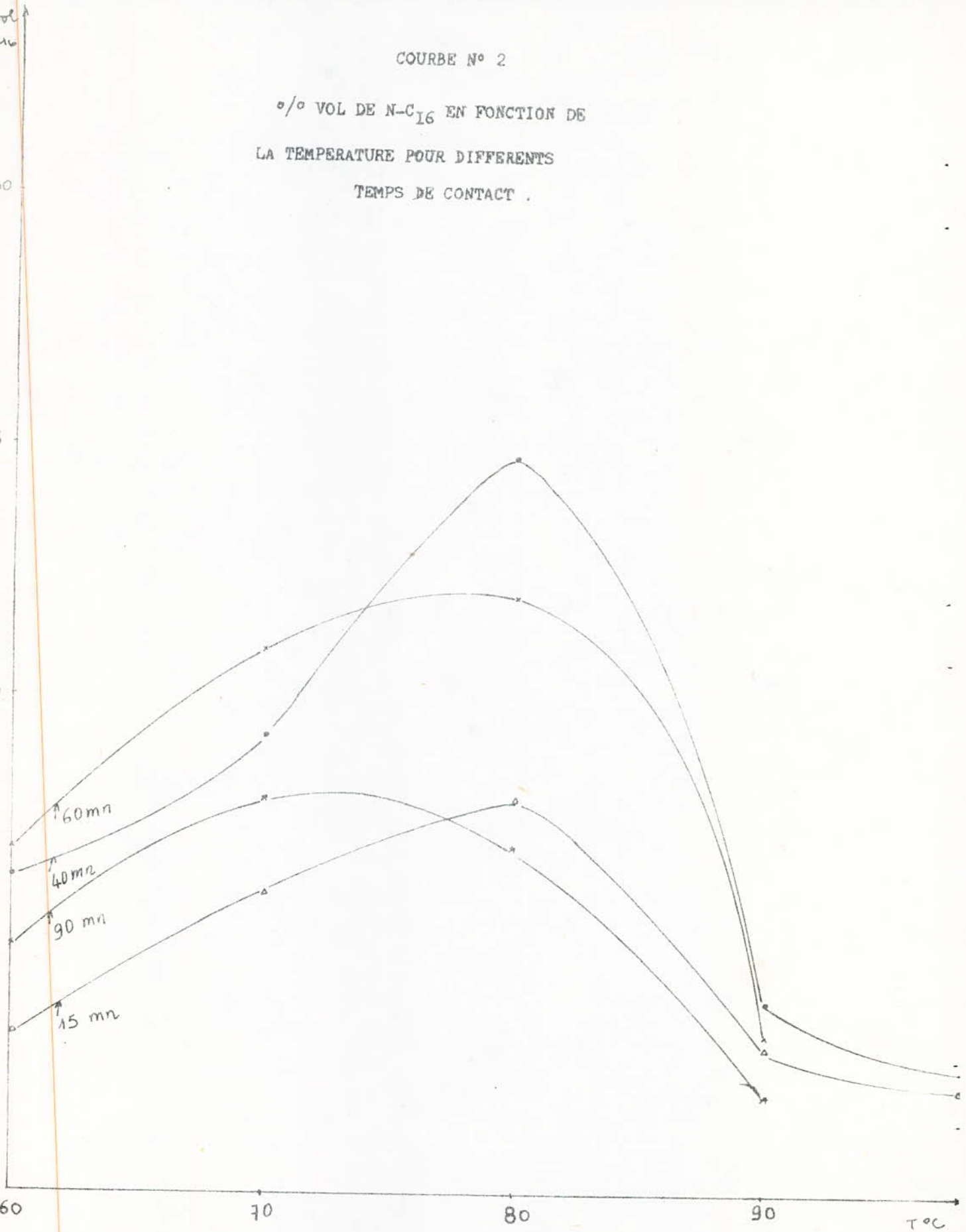
COURBE N° I

POURCENTAGE VOLUMIQUE DE N- C<sub>16</sub> RECUPERE  
EN FONCTION DU TEMPS POUR  
DIFFERENTES TEMPERATURES.



COURBE N° 2

°/° VOL DE N-C<sub>16</sub> EN FONCTION DE  
LA TEMPERATURE POUR DIFFERENTS  
TEMPS DE CONTACT .





7- Entre 90°C et 100°C, pour une durée de chauffage de 90mn, la quantité prise par l'urée est petite. Ce qui fait que la décomposition du complexe n'est pas très défavorisée. Il s'établit un équilibre.

8- A 90°C, la quantité prise par l'urée est faible quelque soit le temps. Cette quantité varie entre 10% et 20%. L'équilibre est largement en faveur de la destruction du complexe quand la température est élevée.

Expérience n°5:

VI<sub>3-2</sub>: Influence de la quantité d'urée sur le pourcentage massique en n-hexadécane récupéré:

D'après le tableau VI<sub>1</sub>, on remarque que le maximum en n-hexadécane est récupéré pour une température de 80°C et une durée de chauffage de 40mn.

Nous allons donc fixer les paramètres température et durée de chauffage respectivement égaux à 80°C et 40mn et faire varier la quantité d'urée.

Le tableau VI<sub>3</sub> résume les résultats trouvés.

Quantité d'urée (gr)	10	15	20	30
% vol en C <sub>16</sub> récupéré	74	81	84	95

Ces résultats vont nous permettre de tracer le pourcentage en n-hexadécane en fonction de la quantité d'urée utilisée (courbe n°4).

Cette courbe montre que le % n-C<sub>16</sub> récupéré après destruction du complexe, augmente lorsque la quantité d'urée utilisée croît. Si on veut récupérer la totalité des paraffines normales, il est donc nécessaire de travailler avec une quantité d'urée de l'ordre du rapport 5ml/30g soit environ 4/30.

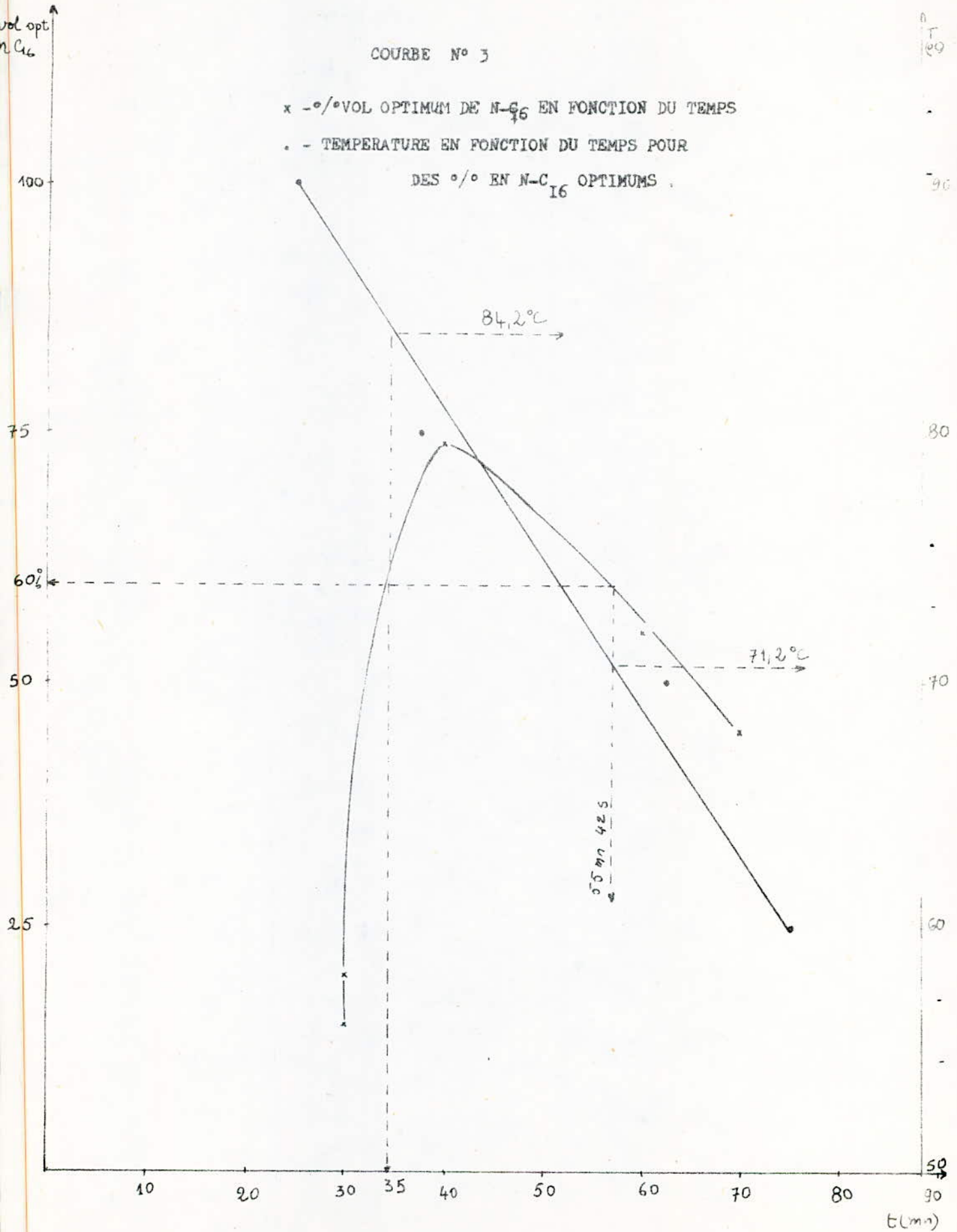
VI<sub>3-3</sub>: Equations des courbes expérimentales: % n-C<sub>16</sub> récupéré en fonction de la durée de chauffage:

Le tableau VI<sub>4</sub> donne les équations trouvées pour différentes températures:

T(°C)	Equation de la courbe
50	% n-C <sub>16</sub> = $-20,36310^{-3} t^2 + 2,258 t - 13,280$
70	% n-C <sub>16</sub> = $-14,07410^{-3} t^2 + 1,611 t + 9$
80	% n-C <sub>16</sub> = $-24,30510^{-3} t^2 + 2,38 t + 17,707$

COURBE N° 3

x - %VOL OPTIMUM DE N-C<sub>16</sub> EN FONCTION DU TEMPS  
• - TEMPERATURE EN FONCTION DU TEMPS POUR  
DES % EN N-C<sub>16</sub> OPTIMUMS .

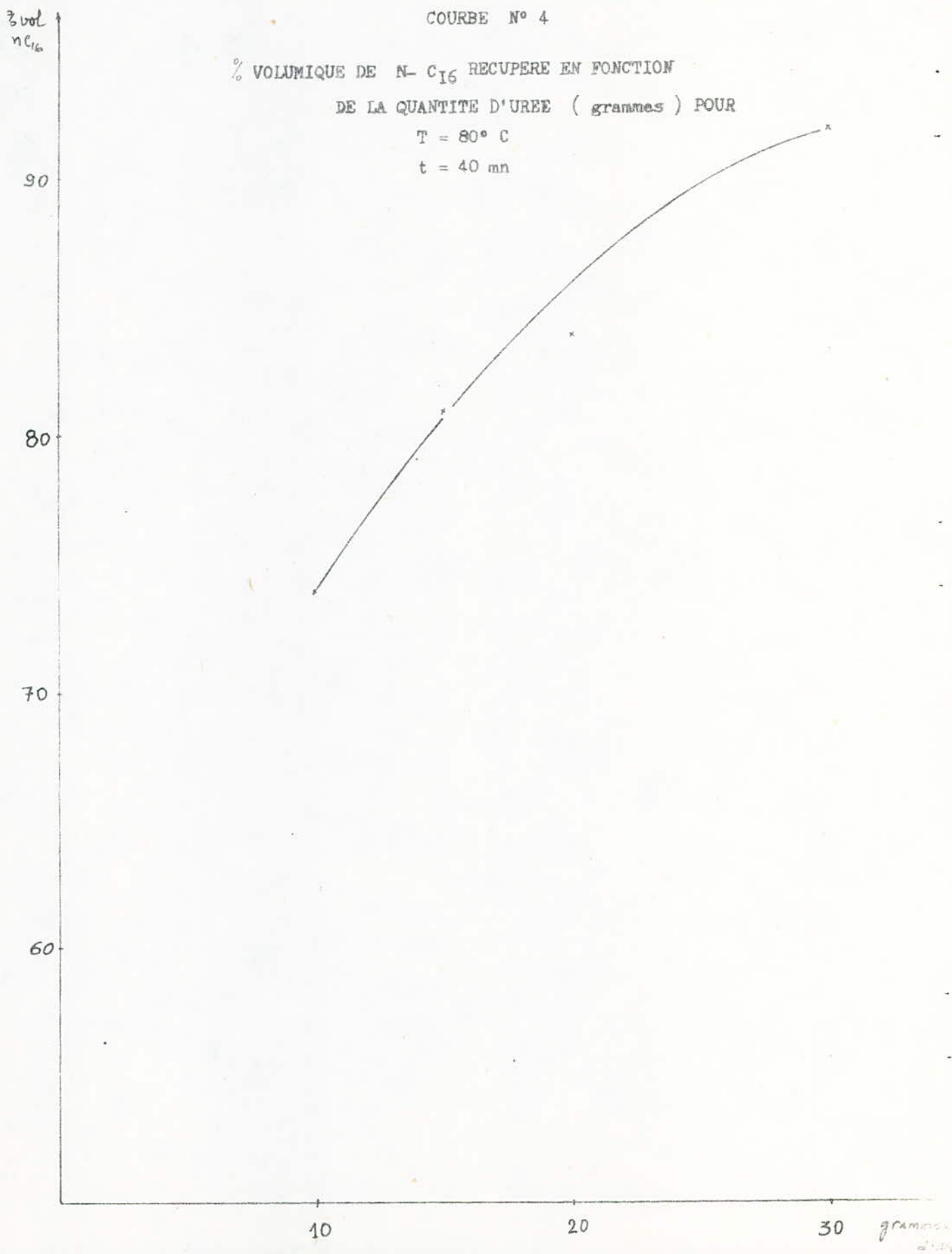


COURBE N° 4

% VOLUMIQUE DE N- C<sub>16</sub> RECUPERE EN FONCTION  
DE LA QUANTITE D'UREE ( grammes ) POUR

T = 80° C

t = 40 mn





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

Equations des courbes donnant l'optimum à différentes températures:

$$\% \text{ opt. n-C}_{16} = -0,159 t^2 + 16,54 t - 333,1$$

Cette équation doit être utilisée avec l'équation de la courbe donnant la température en fonction du temps pour les optimums (courbe n°3).

$$T (^{\circ}\text{C}) = -0,75 t + 112,5.$$

Pour une quantité voulue de nC<sub>16</sub> à récupérer les deux équations donnent les conditions opératoires.

Exemple: Pour récupérer 60% de nC<sub>16</sub>, on peut soit travailler avec une durée de 35 mn à 2,2°C, soit avec une durée de 55 mn et 42 secondes à 71,2°C (courbe n°3).

EXPERIENCE N°6:

VI<sub>3</sub>: COMPLEXATION DU N-OCTADÉCANE PAR L'URÉE:

Les mêmes expériences précédentes ont été réalisées avec l'octadécane.

Nous avons traité le mélange réactionnel suivant:

- 5 grammes de n-C<sub>18</sub>;
- 10 grammes d'urée,
- 10 ml d'éthanol;
- 30 ml de benzène.

Comme la quantité en complexe formé est assez importante, nous avons détruit ce dernier avec 30 ml d'eau chaude dont la température est comprise entre 80 et 90°C. On obtient donc deux phases bien distinctes qui sont:

- \* Phase supérieure représentant les n-paraffines extraites.
- \* Phase inférieure représentant la solution aqueuse d'urée.

Comme le n-C<sub>18</sub> est solide à température ambiante, on laisse refroidir les solutions biphasiques obtenues et on récupère les normales paraffines solides par filtration.

Après séchage de ces dernières par utilisation d'une pompe à vide, on calcule le rendement qui sera donné en pourcentage massique.

VI<sub>3-1</sub>: Influence de la température T et de la durée de chauffage t sur la quantité de n-octadécane extraite:

Le tableau VI<sub>5</sub> résume les résultats trouvés.

De ces résultats, les courbes suivantes ont été tracées.

- 1- Le pourcentage massique de n-C<sub>18</sub> récupéré en fonction de la durée de chauffage t. (courbe n°5).
- 2- Le pourcentage massique de n-C<sub>18</sub> en fonction de la température (courbe n°6).
- 3- Courbe des optimums. (courbe n°7).

Les tableaux VI<sub>5</sub> donne les résultats trouvés:

T = 70°C

t(mm)	10	20	30	60	90
% mass de nC <sub>18</sub> récupéré	17,6	30,52	49,4	60,82	31,76

T=80°C

(t(mm)	5	10	15	20	30
% mass de nC <sub>18</sub> récupéré	15,14	68,04	71,08	86,02	82,54

T = 90°C

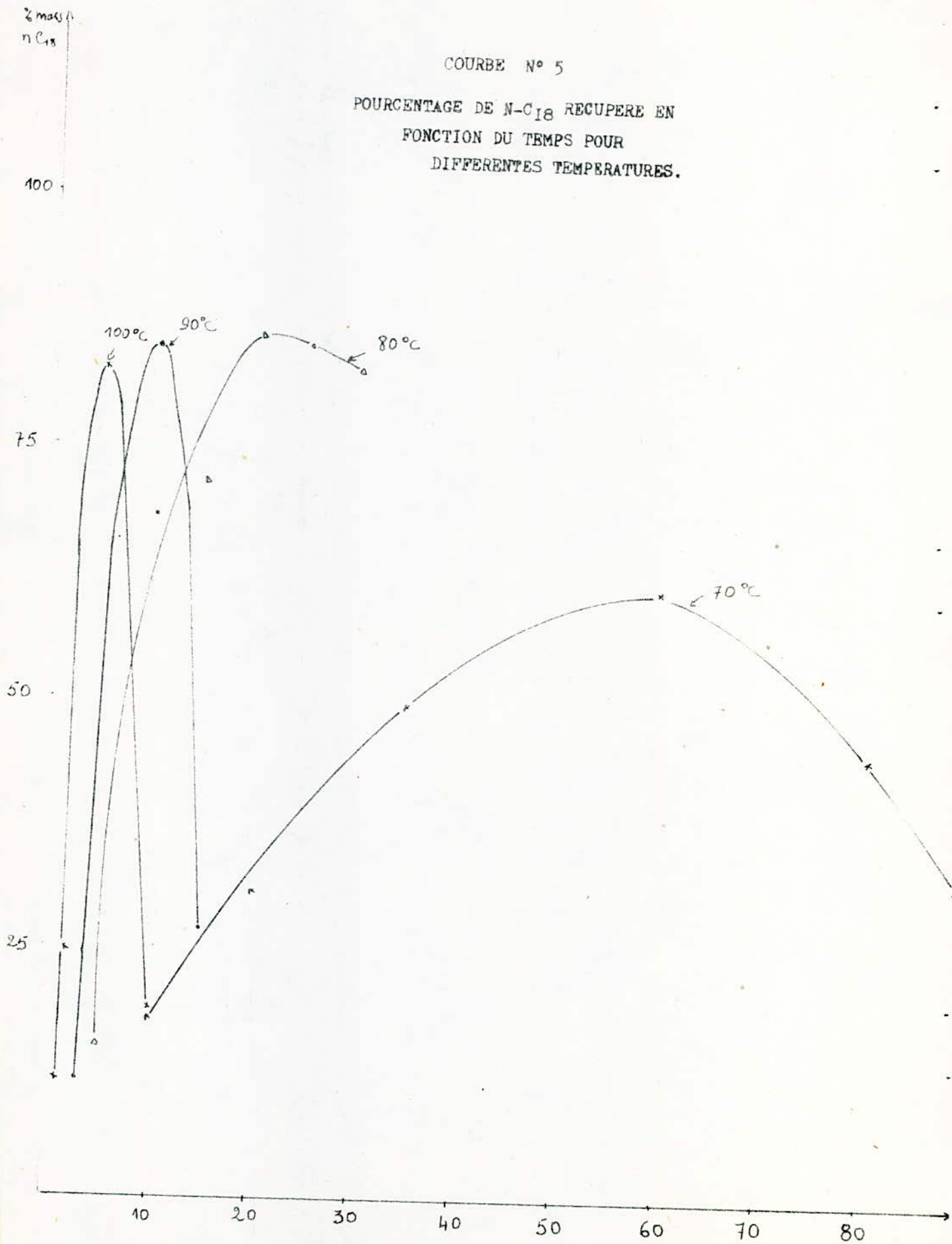
t(mm)	3	5	10	15		
% mass de nC <sub>18</sub> récupéré	11,74	27,04	84,74	26,94		

T = 100°C

t(mm)	1	2	5	10		
% mass de nC <sub>18</sub> récupéré	12,54	24,54	82,7	17,98		

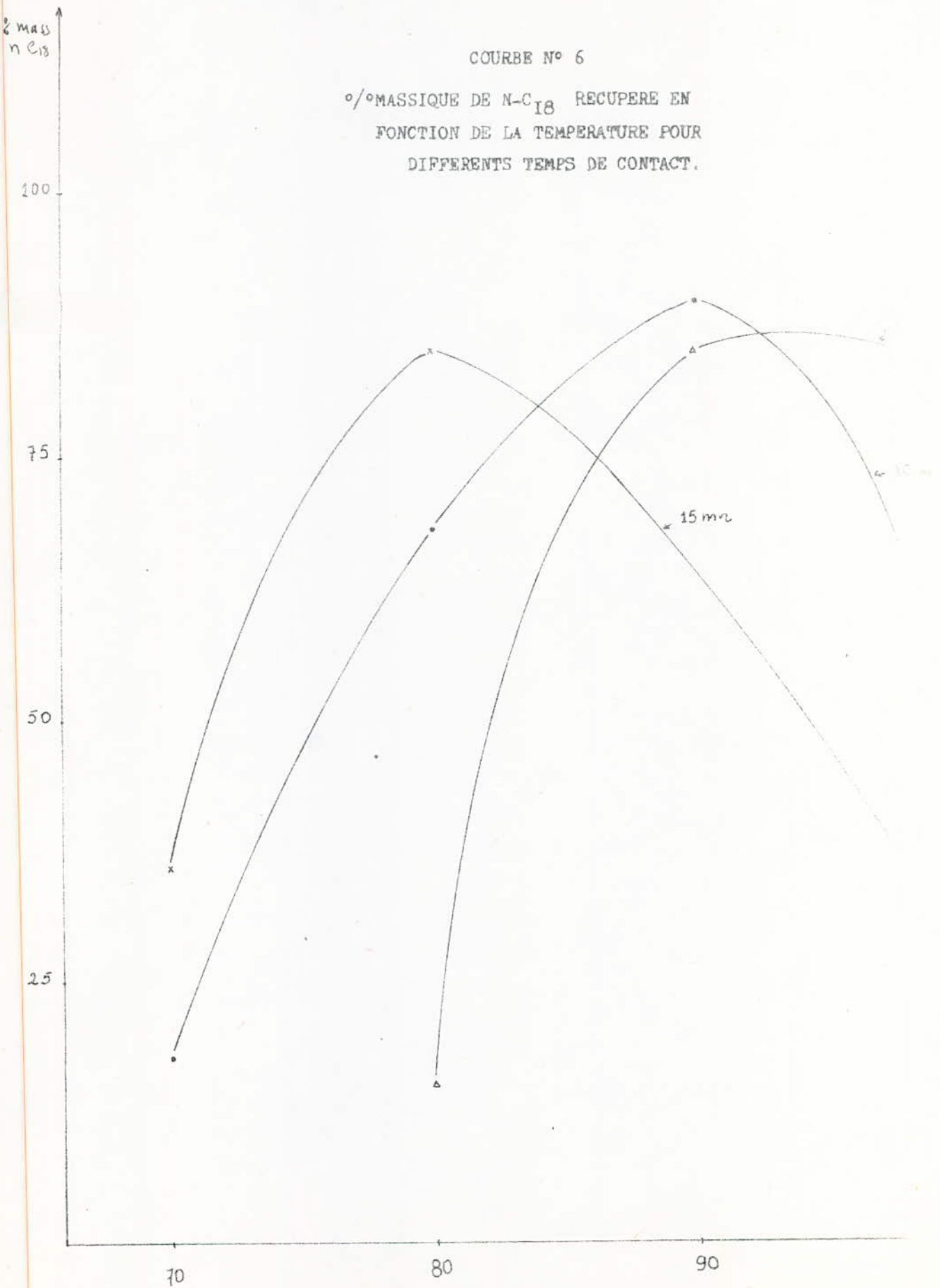


COURBE N° 5  
POURCENTAGE DE N-C<sub>18</sub> RECUPERE EN  
FONCTION DU TEMPS POUR  
DIFFERENTES TEMPERATURES.



COURBE N° 6

°/° MASSIQUE DE N-C<sub>18</sub> RECUPERE EN  
FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR  
DIFFERENTS TEMPS DE CONTACT.



Commentaires:

1. Pour différentes températures, quelque soit la durée de chauffage, nous obtenons le complexe. On remarque que celui-ci commence à se former dès que le n-C<sub>18</sub> et l'urée sont mis en contact dans le mélange benzène-éthanol.

2. La courbe n°6 nous donne pour un temps donné, la quantité récupérable quelque soit la température, même non déterminée expérimentalement.

Exemple pour T=85°C.

t(mn)	5	10	15
% mass de nC <sub>18</sub> récupéré	69,5	82	77,5

3. A partir de 80°C, plus la température augmente, plus le pourcentage optimum en n-C<sub>18</sub> diminue et plus la durée de chauffage permettant de récupérer le maximum en n-C<sub>18</sub> diminue. (voir tableau)

T(°C)	70	80	90	100
% mass optimum en n-C <sub>18</sub>	60,82	86,02	84,74	82,7
temps(mn)	60	20	10	5

D'après ces résultats, on constate que les meilleures conditions de travail pour récupérer le maximum de n-octadécane sont:

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

$$t = 20 \text{ mn.}$$

4. D'après ces résultats, on remarque qu'il ne faut pas travailler avec des durées de chauffage supérieures à celles permettant d'obtenir le maximum en n-paraffines et ceci quelque soit la température.

Lorsque la durée de chauffage est longue, on constate que plus la température est élevée plus on favorise la cinétique de décomposition du complexe.

Remarque:

Pour des températures élevées, nous avons fixé des durées de chauffage très courtes car si nous laissons chauffer le mélange réactionnel très longtemps, nous obtenons une seule phase solide sans filtrat et en plus



la décomposition d'un tel complexe ne donne que très peu de  $n-C_{18}$ .

5. Nous avons aussi porté:

\* Pour les températures choisies, le pourcentage maximum en  $n-C_{18}$  récupéré en fonction du temps. (courbe n°7)

\* Pour des durées de chauffage différentes, le pourcentage maximum en  $n-C_{18}$  récupéré en fonction de la température. (courbe n°8)

Ces deux courbes permettent de déterminer quelque soit la température, le pourcentage maximum en  $n$ -octadécane que l'on peut récupérer et la durée de chauffage nécessaire.

Exemple:

A  $T=73^{\circ}C$ , le pourcentage maximum que l'on peut récupérer est d'environ 70 et le temps de chauffage nécessaire est de 50mn. (courbes n°7 et n°8)

Nous avons vérifié ce point expérimentalement, on obtient %  $n-C_{18}$  maximum égal à 68,12%.

\* En troisième lieu, nous avons porté pour des pourcentages en  $n$ -octadécane donnés la température en fonction de la durée de chauffage.

Cette courbe est intéressante car elle permet pour des courbes iso-% $n-C_{18}$  de faire varier en fonction de la température le temps de contact. (courbe n°8)

#### EXPERIENCE N°7:

VI<sub>3.2</sub>: Influence de la quantité d'urée sur le pourcentage en  $n$ -octadécane récupéré:

Comme les meilleurs résultats sont donnés pour une température de  $80^{\circ}C$  et un temps de chauffage de 20mn, nous avons fixé ces deux paramètres et nous avons fait varier la quantité d'urée.

Le tableau VI<sub>6</sub> résume les résultats trouvés.

Quantité d'urée en gr	10	15	20	30
% mass de $nC_{18}$ récupéré lors de la décomposition du complexe.	86,02	91,3	93,04	97,61

La courbe n°9 donne la variation du pourcentage massique en fonction de la quantité d'urée.

Commentaires:

Nous constatons que le pourcentage massique du  $nC_{18}$  augmente quand la

n-C<sub>18</sub>

COURBE N° 7

°/° OPTIMUM EN N-C<sub>18</sub> RECUPERE EN FONCTION  
DU TEMPS POUR LES TEMPERATURES  
CHOISIES.

COURBE N° 8

TEMPERATURE EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT  
POUR LES °/° OPTIMUMS EN N-C<sub>18</sub> RECUPERES

100

75

50

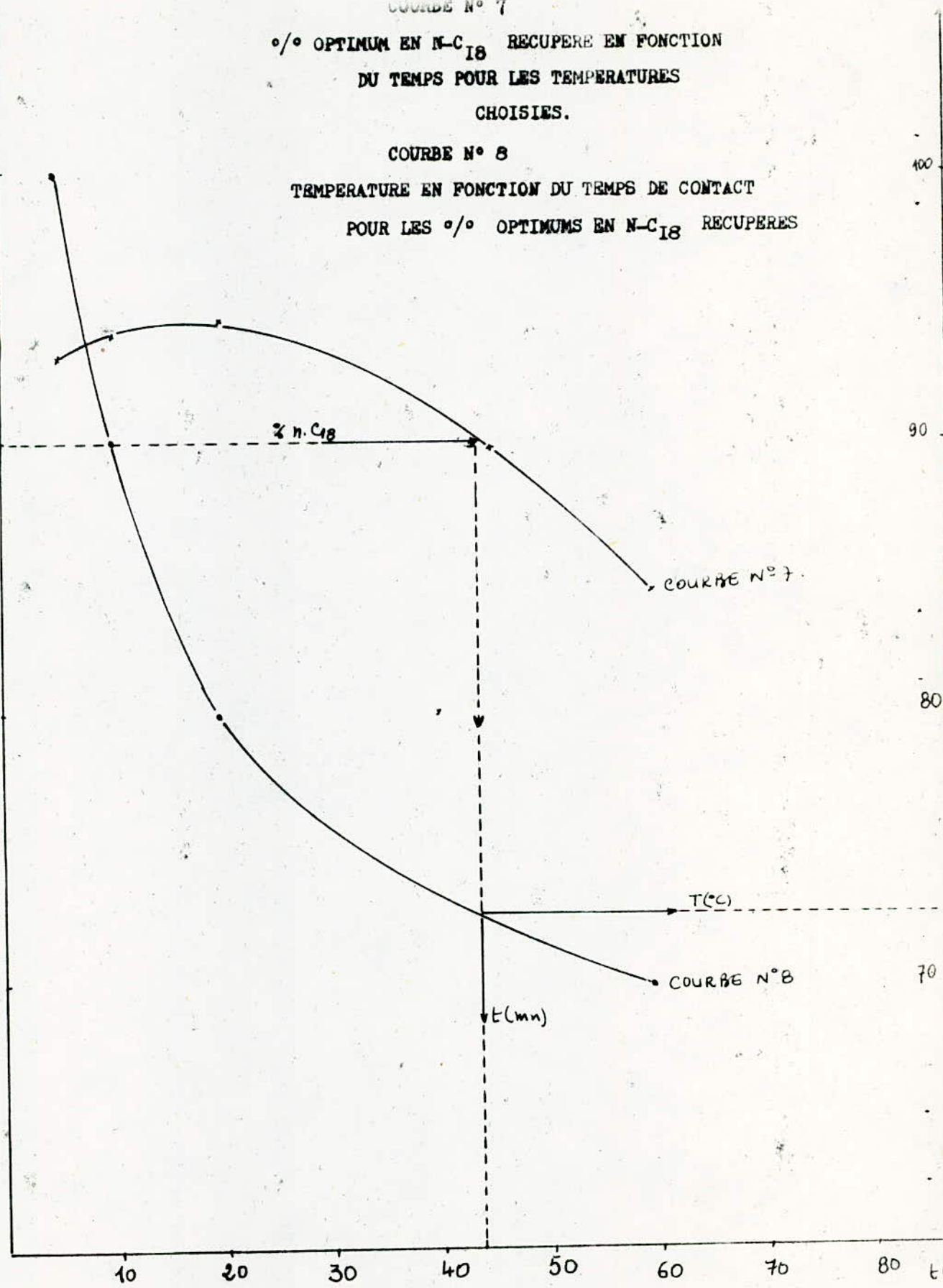
25

100

90

80

70



mass  
n C<sub>18</sub>

COURBE N° 10

°/° OPTIMUM DE N-OCTADECANE EN FONCTION

DE LA QUANTITE D'UREE ( grammes ) POUR

T = 80° C

t = 20 mn

100

75

50

25

10

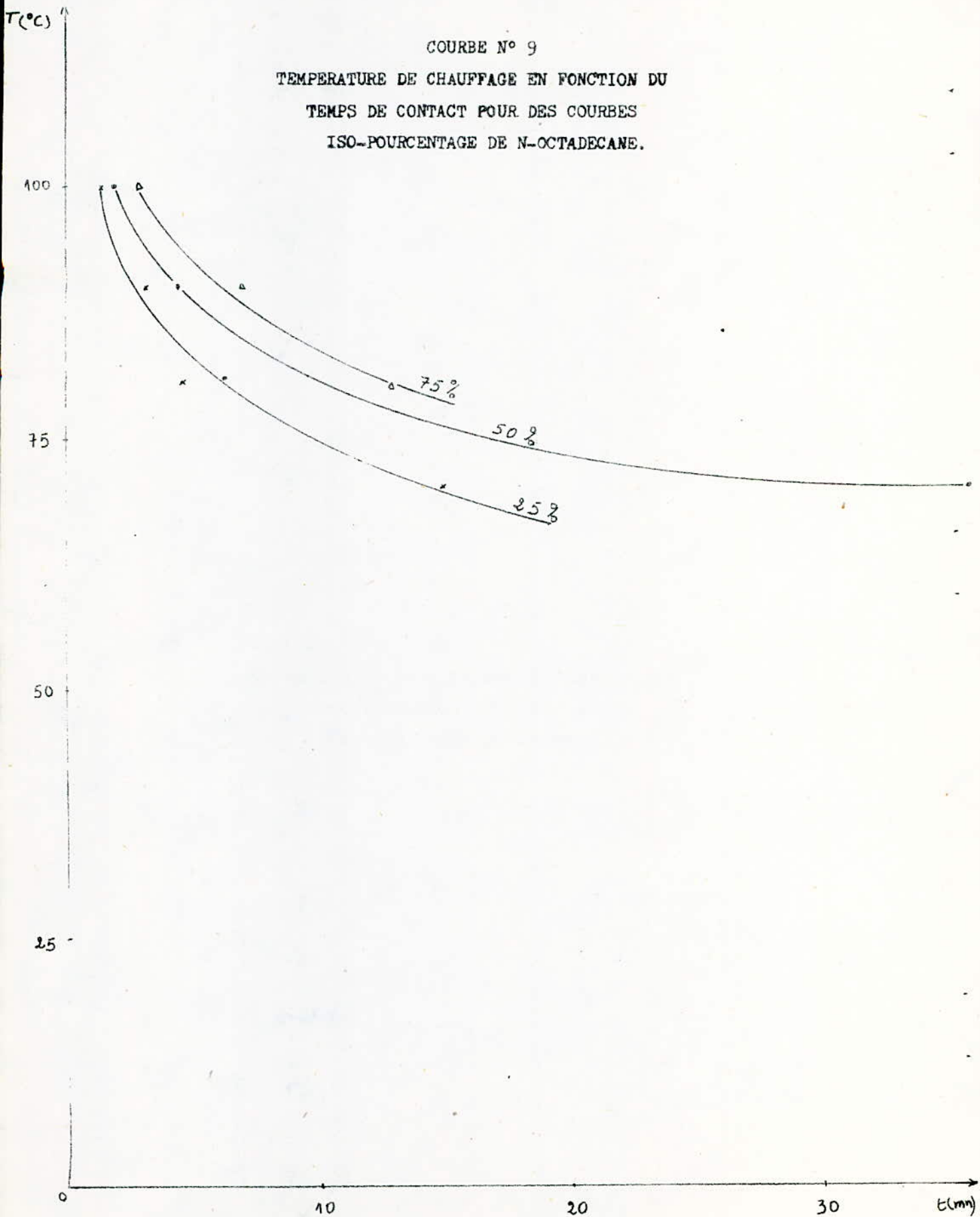
20

30





COURBE N° 9  
TEMPERATURE DE CHAUFFAGE EN FONCTION DU  
TEMPS DE CONTACT POUR DES COURBES  
ISO-POURCENTAGE DE N-OCTADECANE.



quantité d'urée augmente. Si on veut récupérer la totalité des paraffines normales, il est nécessaire de travailler avec une quantité d'urée de l'ordre du rapport 5/30 soit environ 7 fois plus que de n-paraffines.

VI<sub>3-3</sub>: Calcul des équations des courbes déterminées expérimentalement pour différentes températures:

T(°C)	Equations donnant le % nC <sub>18</sub> en fonction de t
70	% nC <sub>18</sub> = -22,91710 <sup>-3</sup> t <sup>2</sup> + 2,468 t - 4,788
80	% nC <sub>18</sub> = 0,182 t <sup>2</sup> + 8,267t - 21,645
90	% nC <sub>18</sub> = 1,326t <sup>2</sup> + 25,134 t - 51,728
100	% nC <sub>18</sub> = -3,38156t <sup>2</sup> + 37,779t - 21,6578

Les équations sont valables dans l'intervalle de temps étudié.

VI<sub>3-4</sub>: Equations des courbes donnant les optimums et la durée de chauffage quelque soit la température:

$$\% \text{ nC}_{18} = -15,47810^{-3}t^2 + 0,60824t + 80,046. \text{ (courbe n°7)}$$

Si on veut récupérer un pourcentage donné en nC<sub>18</sub>, on peut déterminer le temps de contact nécessaire à l'aide de l'équation donnant le % nC<sub>18</sub> en fonction du temps ou à l'aide de la courbe n°7.

Connaissant le temps de contact, on peut trouver la température à laquelle il faut porter le mélange en utilisant la courbe n°8 ou l'équation suivante:

$$T = \frac{468,6428}{t + 7,6924} + 63,0769.$$

Exemple: Si on veut récupérer 75% en n-octadécane, il faut travailler avec une durée de chauffage de 44mn30s (courbe n°7) et une température de 72,4°C. (courbe n°8)

Les équations trouvées nous donnent approximativement les mêmes valeurs.

Expérience n°8:

VI<sub>4</sub>: Complexation du n-écocosane par l'urée:

Comme pour les expériences précédentes, nous avons traité le mélange suivant:

- 5 grammes d'Écocosane;
- 10 grammes d'urée;
- 10 ml de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH;
- 30ml de benzène.

VI<sub>4-1</sub>: Influence de la température T et de la durée de chauffage t sur la quantité de nC<sub>20</sub> prise par l'urée:

Le tableau V<sub>4</sub> résume les résultats trouvés.

A l'aide de toutes ces valeurs, nous allons tracer:

1. Le pourcentage massique de nC<sub>20</sub> récupéré en fonction du temps pour les différentes températures choisies. (courbe n°11)
2. Le pourcentage massique de nC<sub>20</sub> récupéré en fonction de la température pour deux temps (10 et 15 mn) (courbe n°12)
3. Tracer le pourcentage massique optimum récupéré pour différentes températures en fonction du temps. (courbe n°13)

Commentaires:

1. Quelque soit le temps, la meilleure température est égale à 80°C là encore.
2. La courbe n°12 nous donne la quantité récupérable quelque soit la température et ceci pour deux durées de chauffages différentes.
3. Les meilleurs conditions de travail sont:

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

$$t = 15\text{mn}.$$

.../...



T=70°C

t (mn)	10	15	30	60	90
%mass nC <sub>20</sub>	11,96	19,76	59,6	38,24	traces

T=80°C

t (mn)	5	10	15	20	30	40
%mass nC <sub>20</sub>	11,94	44,52	83,7	81,05	55,64	16,86

T=90°C

t (mn)	3	5	7	10	15
%mass nC <sub>20</sub>	17,14	22,04	82,08	34,96	17,68

T=100°C

t (mn)	1	2	5	10	15
%mass nC <sub>20</sub>	10	15,84	80,04	21,06	11,78

Les tableaux VI<sub>7</sub> résument les différents résultats obtenus pour nC<sub>20</sub> en faisant varier la température et le temps.

2 MASS  
n<sub>20</sub>

COURBE N° 11

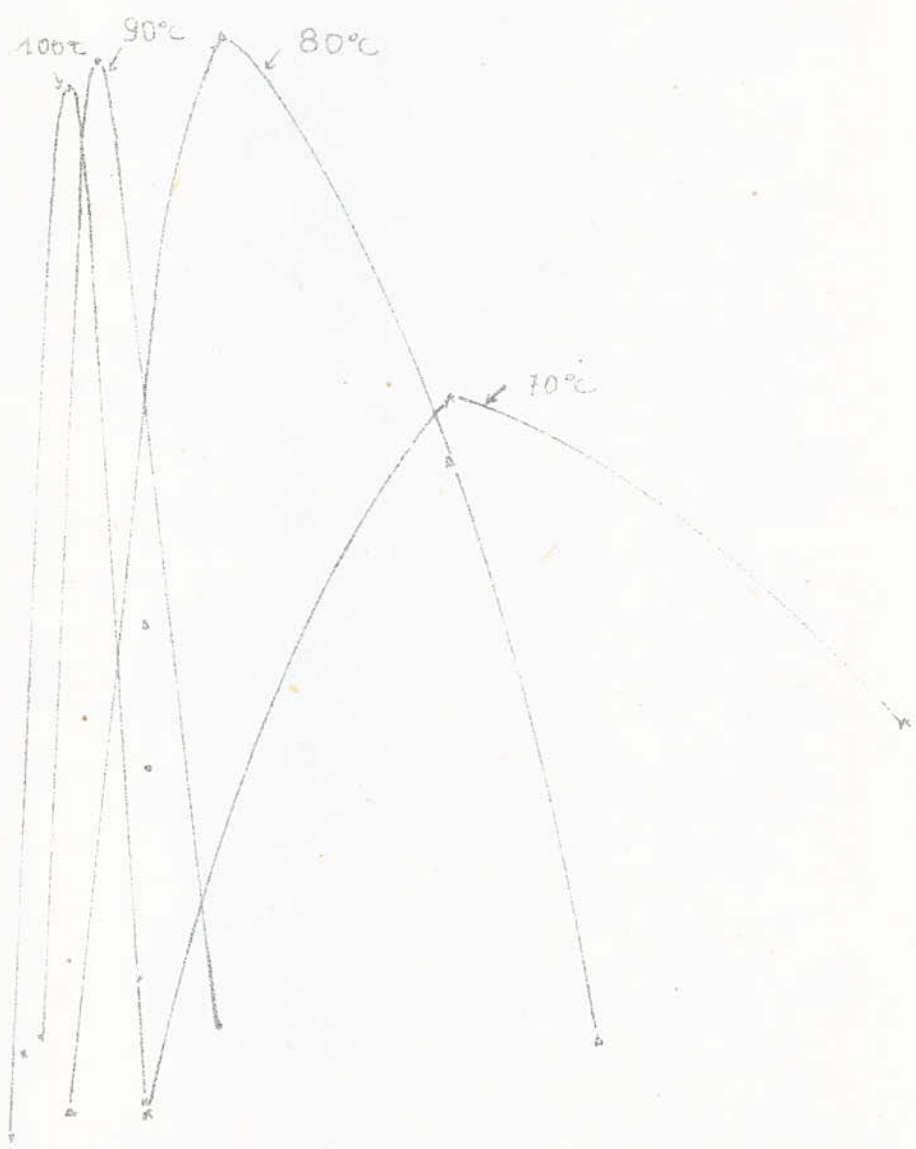
POURCENTAGE MASSIQUE DE N-C<sub>20</sub> RECUPERE  
EN FONCTION DU TEMPS POUR  
DIFFERENTES TEMPERATURES

100

75

50

25



10

20

30

40

50

60

70

80

100

COURBE N° 12

°/° MASSIQUE DE N-C<sub>20</sub> RECUPEREE EN FONCTION  
DE LA TEMPERATURE POUR DEUX  
TEMPS DE CONTACT

$Z_{mass}$   
N<sub>20</sub>

100

75

50

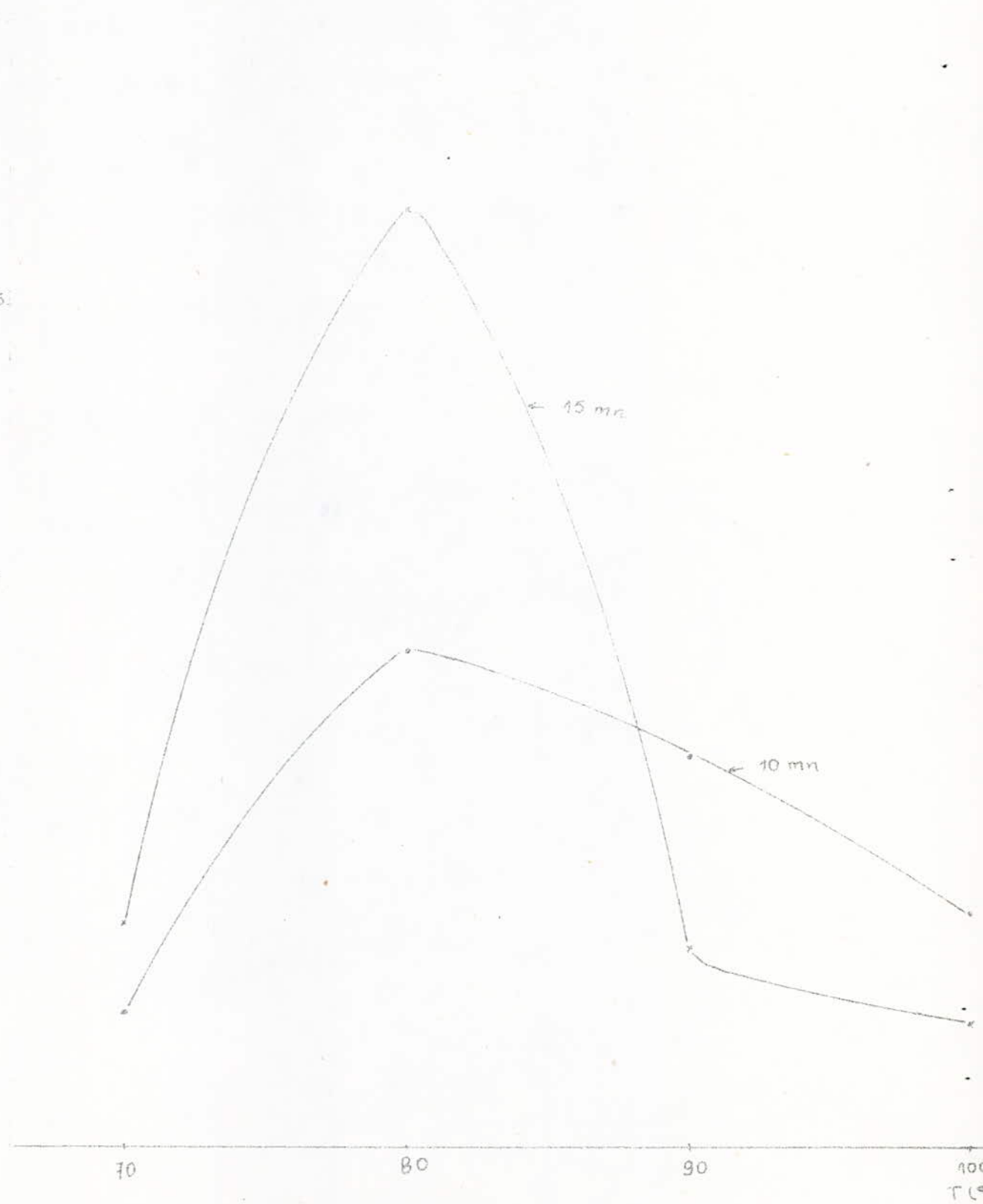
25

70

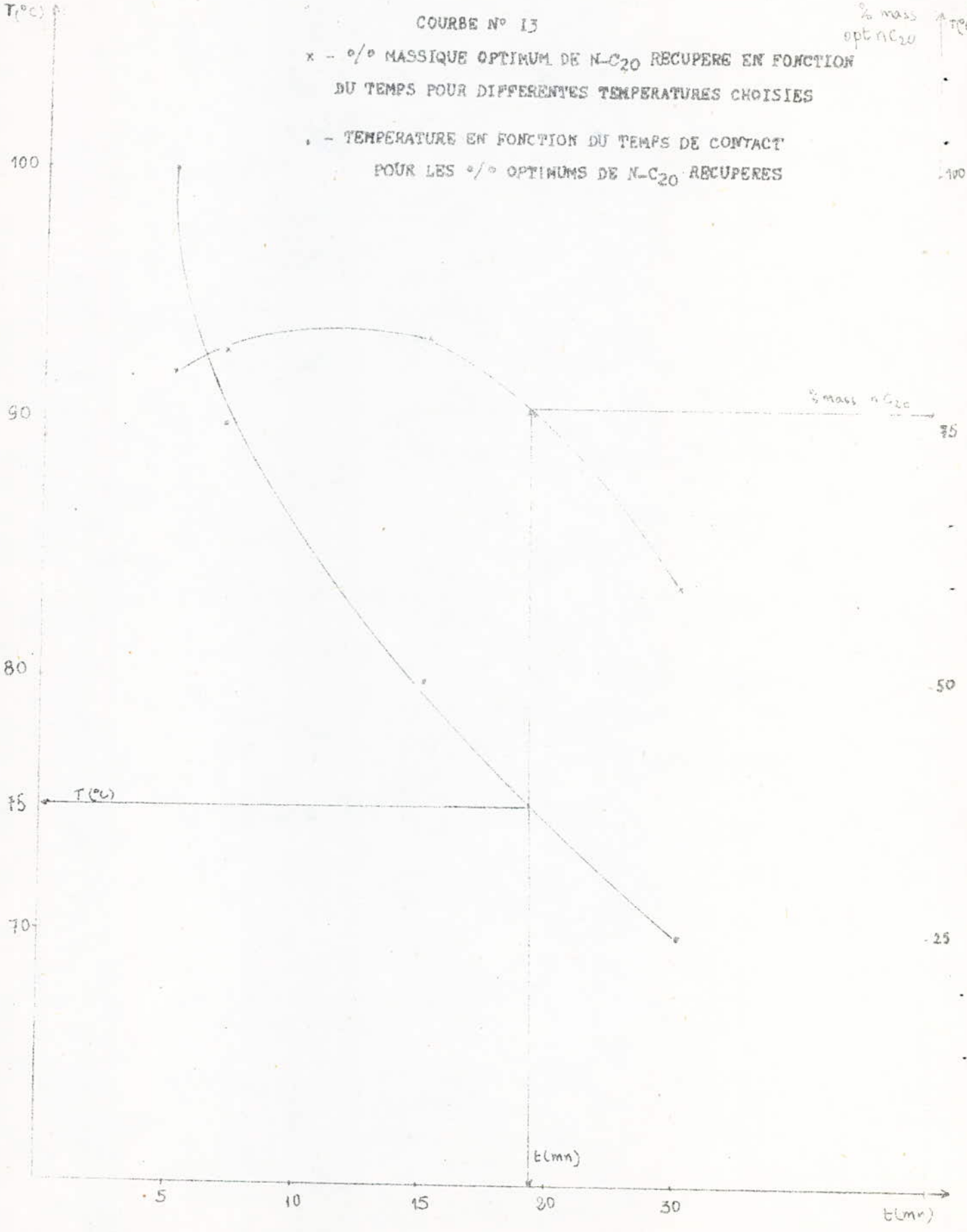
80

90

100  
T (°C)







4. Pour des températures élevées, il faut choisir des durées de chauffage très courtes, car plus la longueur de la chaîne paraffinique est longue, plus le complexe commence à se former à température ambiante dès que nous mettons les  $nC_{20}$  et l'urée en contact dans la solution benzène-éthanol.

5. Le maximum en  $nC_{20}$  récupérés pour chacune des températures: 80, 90, 100°C sont très voisins.

- A 70°C, le temps nécessaire pour récupérer le maximum en  $nC_{20}$  est assez long par rapport à ceux trouvés pour 80, 90 et 100°C. (voir tableau VI<sub>8</sub>)

t(mn)	30	15	7	5
T°C	70	80	90	100
%obtenu $nC_{20}$	59,6	83,7	82,08	80,04

D'une façon générale:

- Quand la température augmente, la durée de chauffage donnant la maximum en  $nC_{20}$  diminue.

- quand la température augmente, le pourcentage optimum en  $nC_{20}$  récupéré passe par un maximum trouvé pour T=80°C et t=15mn.

6. D'après la courbe n°12, pour des températures comprises entre 90 et 100°C et pour une durée de chauffage de 15mn, la quantité prise par l'urée est faible; la cinétique de décomposition du complexe n'est pas très défavorisé; il s'établit presque un équilibre.

Expérience n°9:

VI<sub>4-2</sub>: Influence de la quantité d'urée sur le pourcentage massique en  $nC_{20}$  récupéré:

Nous allons traiter le même mélange réactionnel que celui de l'expérience n°8 en faisant varier simplement la quantité d'urée.

Dans cette expérience, on fixe une température de 80°C et un temps de chauffage de 15mn.

Résultats:

Le tableau VI<sub>9</sub> donne le % mass en  $nC_{20}$  pour les différentes quantités d'urée. Nous avons représenté graphiquement ce % mass de  $nC_{20}$  en fonction de la quantité d'urée: courbe n°14.

Quantité d'urée en grammes	10	15	20	30
% mass de nC <sub>20</sub> récupéré lors de la décomposition du complexe dans l'eau chaude.	83,7	89	92,5	98,02

Tableau VI<sub>9</sub>

Nous remarquons que le pourcentage massique de nC<sub>20</sub> croit quand la quantité d'urée augmente. En principe à 30gr on récupère la totalité soit 100% si on tient compte des pertes.

VI<sub>4-3</sub>: Calcul des équations des courbes déterminées expérimentalement pour différentes températures:

T(°C)	Equations donnant le % nC <sub>20</sub> en fonction de t
70	% nC <sub>20</sub> = -61,8810 <sup>-3</sup> t <sup>2</sup> + 4,857t - 30,422
80	% nC <sub>20</sub> = -281,4110 <sup>-3</sup> t <sup>2</sup> + 12,804t - 45,045
90	% nC <sub>20</sub> = -1,66t <sup>2</sup> + 29,93t - 57,72
100	% nC <sub>20</sub> = -1,738t <sup>2</sup> + 27,934t - 15,196

Ces équations sont valables dans l'intervalle de temps étudié.

VI<sub>4-4</sub>: Equations des courbes donnant les optimums et la durée de chauffage quelque soit la température:

$$\% \text{ nC}_{20} = -79,895 \cdot 10^{-3} t^2 + 1,979t + 72,142.$$

$$T = \frac{562,5}{t + 7,5} + 55$$

A l'aide de ces deux équations correspondantes aux courbes n°13, on peut si nous fixons une température, connaître à la fois la durée de chauffage nécessaire et le pourcentage optimum en Micosane, que nous pouvons récupérer.

Exemple:

Pour T=75°C, on récupère 96,5% de nC<sub>20</sub> pour une durée de chauffage de 19 mn 12s. (courbe n°13).

Expérience n°10:

VI<sub>5</sub>: Complexation du N-tétradécane par l'urée:

Comme pour les expériences précédentes nous avons traité le mélange suivant:

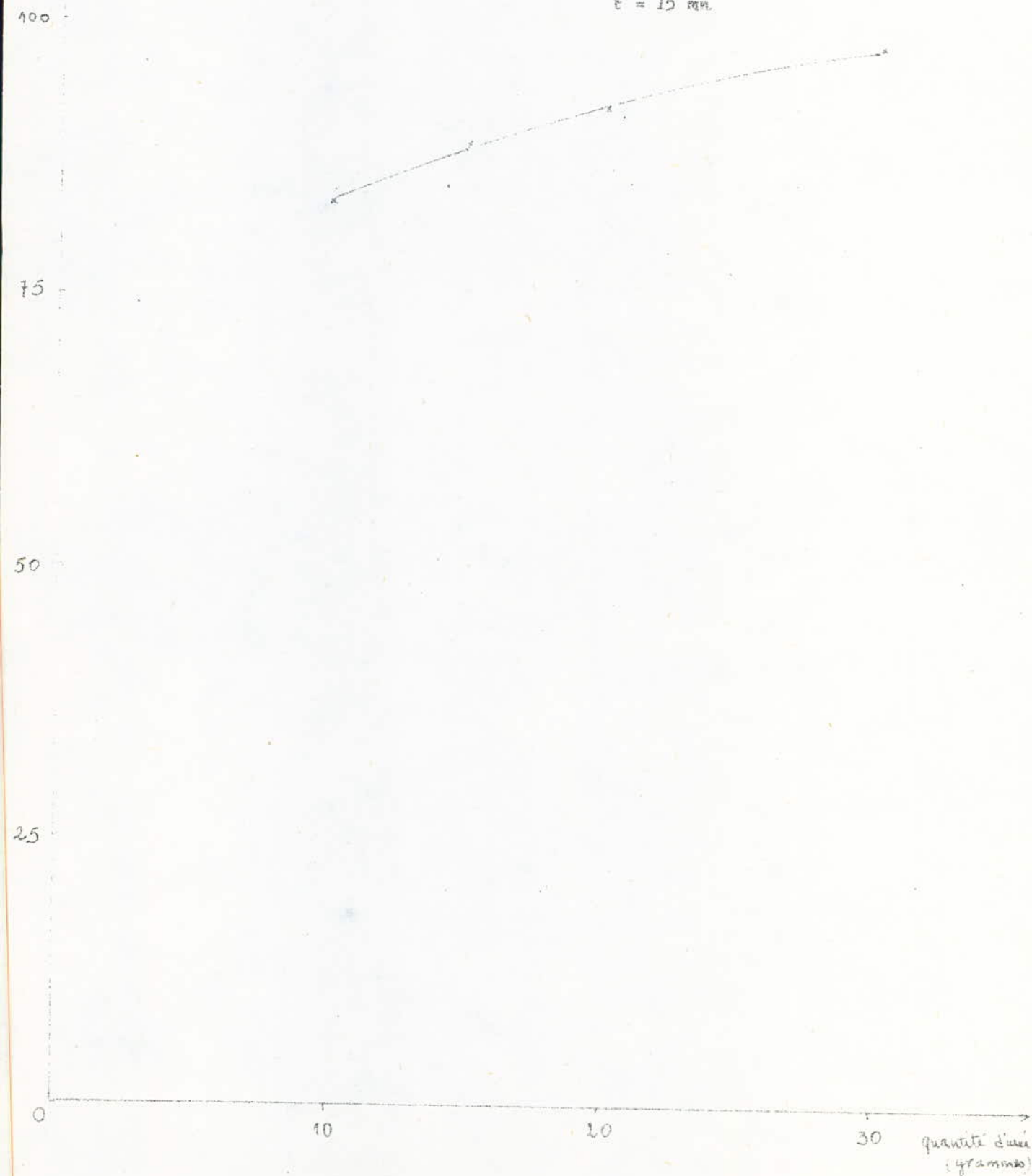


COURBE N° 14

o/v OPTIMUM DE N- BICOSANE EN FONCTION DE  
LA QUANTITE D'UREE ( grammes ) POUR

T = 80° C

t = 15 mn.



- 5 grammes de n-tétradécane ( $nC_{14}$ );
- 10 grammes d'urée;
- 10ml de  $CH_2OH$  (activateur);
- 30ml de  $C_6H_6$  (solvant).

VI<sub>5-1</sub>: Influence de la durée de chauffage t et de la température T sur la quantité de n-tétradécane ( $nC_{14}$ ) prise par l'urée:

Le tableau VI<sub>10</sub> résume les résultats trouvés.

T(°C)	t(mn)	30	30	40	50	60	80	90
	% mass du $nC_{14}$							
70	phase supérieure du complexe dissous	-	16	-	34	50,5	48	
80	phase supérieure du complexe dissous	22	34,05	37,5	44	-	10	

A l'aide de ce tableau nous avons porté le pourcentage massique de  $nC_{14}$  en fonction de la durée de chauffage t (courbe n°15).

Remarque:

Nous n'avons pas pu travailler avec plusieurs températures à cause de la faible quantité de  $nC_{14}$  dont nous disposons.

Commentaires:

1. La meilleure récupération du n-tétradécane se fait à 70°C et pour une durée de chauffage de 80 minutes.
2. A 80°C, le % de  $nC_{14}$  récupéré est faible quelque soit la durée de chauffage. Nous pensons que ceci est dû à une forte compétition entre la vitesse d'évaporation et la capacité de formation du complexe avec l'urée.
3. Si on veut récupérer des quantités importantes en  $nC_{14}$ , il est nécessaire de travailler avec de faibles températures de chauffage pour minimiser les pertes par évaporation.

Conclusion:

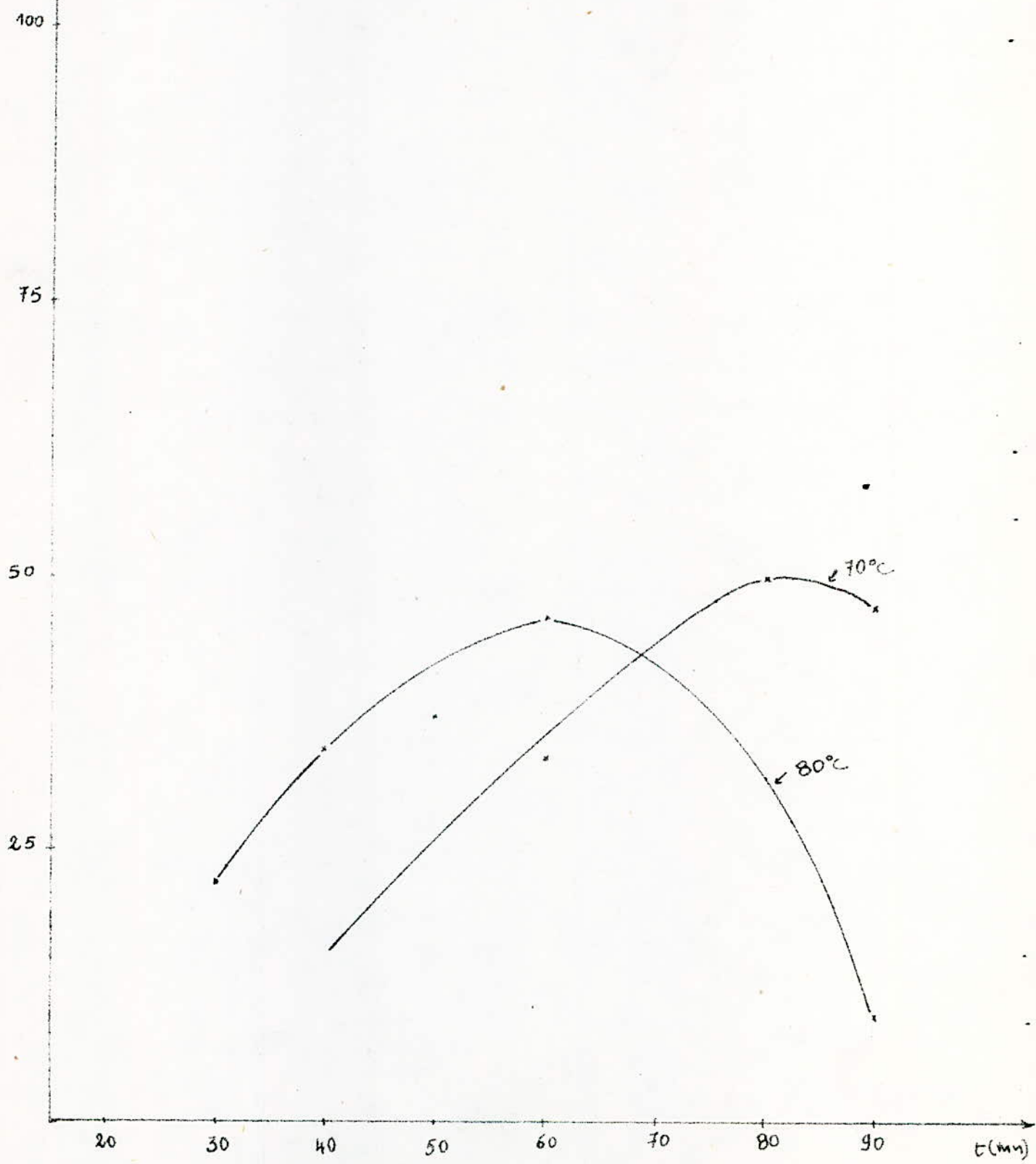
VI<sub>6</sub>: Influence de la température sur le pourcentage optimum en normales paraffines obtenues:

- Nous avons représenté pour les trois types de normales paraffines  $nC_{16}$ ,  $nC_{18}$  et  $nC_{20}$  étudiées, le pourcentage optimum récupéré en fonction de la température de chauffage pour:

- la quantité de n-tétradécane  $\frac{5}{10} = 1$
- la quantité de polyuréthane  $\frac{1}{10} = 0,1$

$Z_{mass}$   
 $n_{C_4}$

COURBE N° 15  
POURCENTAGE MASSIQUE DE  $N-C_4$  RECUPERE  
EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES  
TEMPERATURES





- Un rapport  $\frac{\text{n-paraffines}}{\text{urée}} = \frac{5}{10} = 0.5$
- Une quantité de solvant ( $C_6H_6$ ): 30ml.
- Une quantité d'alcool ( $C_2H_5OH$ ): 10ml.

Commentaires:

1. Nous constatons que les optimums obtenus pour l'Eicosane sont inférieures à ceux obtenus pour l'octadécane normal.

Nous pensons que ceci pourrait être dû à l'insuffisance de la quantité d'urée car nous savons (26) que plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus la quantité d'urée nécessaire pour former le complexe doit être grande.

2. Pour l'octadécane et l'eicosane, entre 80 et 100°C, la quantité prise par l'urée reste presque constante. Il s'établit un équilibre.

Pour l'hexadécane, entre 80 et 90°C, la cinétique favorise nettement la décomposition du complexe  $nC_{16}$  urée, alors que pour une température supérieure à 90°C, la décomposition du complexe n'est pas très favorisée. Il s'établit un équilibre.

VI<sub>7</sub>: Influence du nombre de carbone de la normale paraffine sur la quantité optimale récupérée à 80°C:

Nous avons représenté le pourcentage optimal obtenu pour différentes paraffines normales étudiées à 80°C et pour 10 grammes d'urée.

1. En fonction du temps de contact.
2. En fonction du nombre de carbone (N) des normales paraffines étudiées.

Ces deux courbes sont intéressantes, car elles peuvent nous donner la quantité optimale (à 80°C) récupérable et la durée de chauffage nécessaire quelque soit la paraffine normale dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 10 et 22 et pour les conditions de travail suivantes.

- Rapport n-paraffines: urée             $5:10 = 0.5$
- Volume de solvant ( $C_6H_6$ )            30ml
- Volume d'activateur ( $C_2H_5OH$ )        10ml
- Température de chauffage T            80°C
- Vitesse d'agitation                    650 tours/mn.

% max  
n.p

COURBE N° 16  
POURCENTAGE DE N- PARAFFINE EN FONCTION DE  
LA TEMPERATURE T

- x -o/o N-C<sub>16</sub> OPTIMUM EN FONCTION DE T
- -o/o N-C<sub>18</sub> OPTIMUM EN FONCTION DE T
- △ -o/o N-C<sub>20</sub> OPTIMUM EN FONCTION DE T

100

75

50

25

60

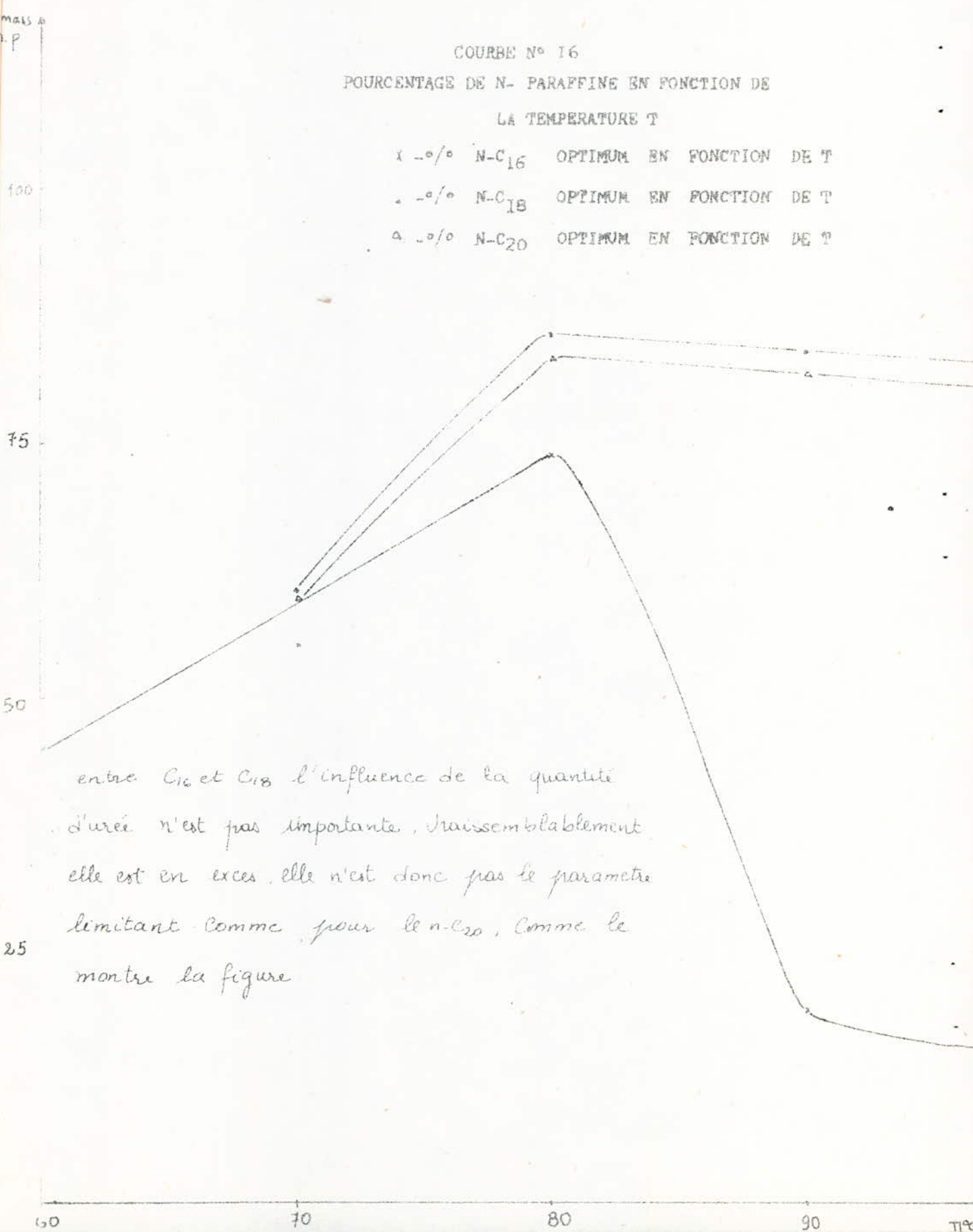
70

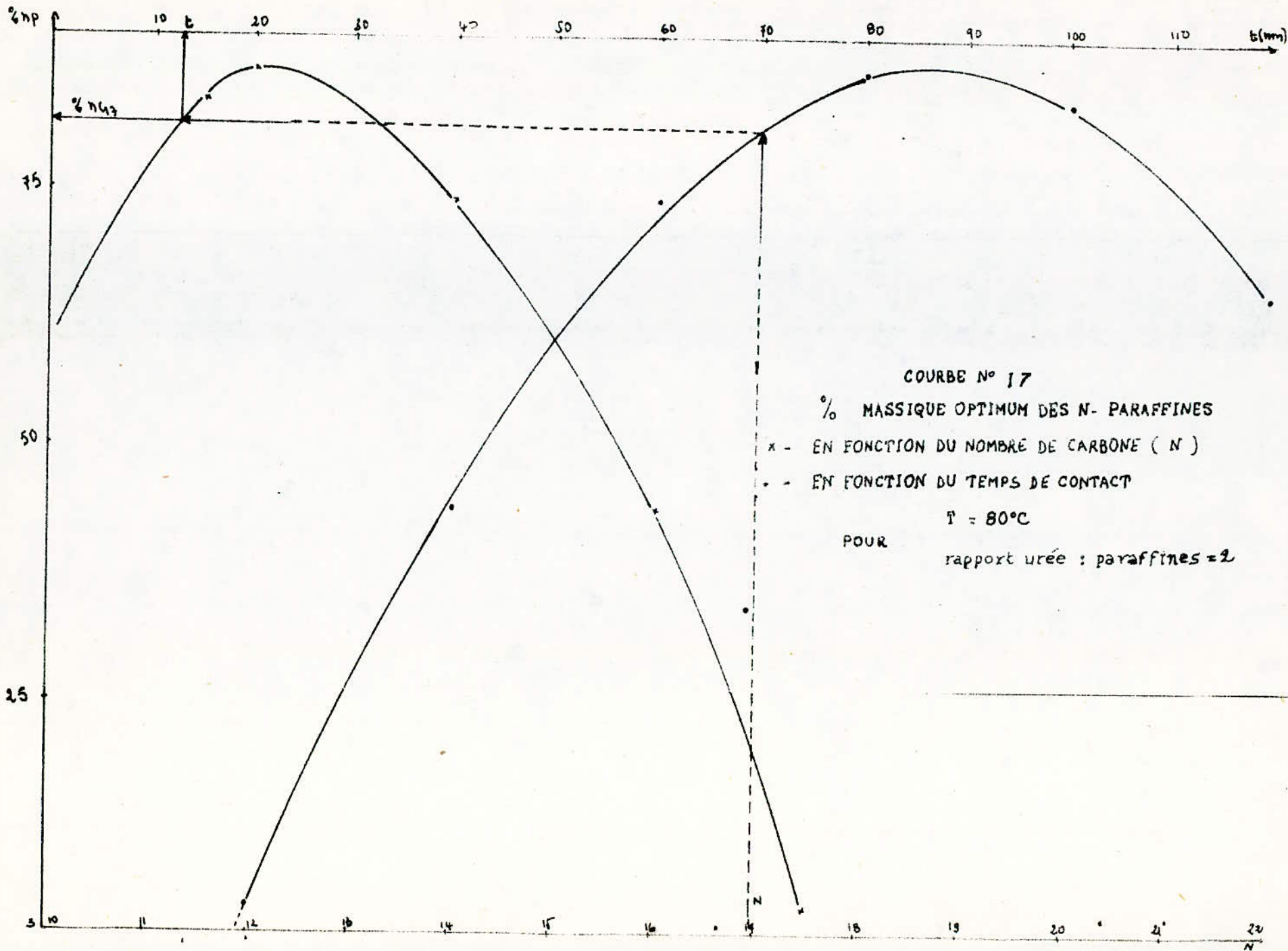
80

90

T

entre C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub> l'influence de la quantité d'urée n'est pas importante, vraisemblablement elle est en excès, elle n'est donc pas le paramètre limitant comme pour le n-C<sub>20</sub>, comme le montre la figure





COURBE N° 17

% MASSIQUE OPTIMUM DES N- PARAFFINES

x - EN FONCTION DU NOMBRE DE CARBONE ( N )

• - EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT

T = 80°C

POUR

rapport urée : paraffines = 2



Calcul des équations des courbes trouvées:

n.p = normale paraffine.

$$\% \text{ n.p.} = - 3,4696 \cdot 10^{-2} t^2 + 1,8144t + 64,0906$$

$$\% \text{ n.p.} = - 1,8854 N^2 + 70,1458 N - 565,252.$$

Remarque:

Nous avons réalisé deux essais: l'un pour le n-dodécane ( $nC_{12}$ ), l'autre pour le Docicosane ( $nC_{22}$ ) dans le but de comparer les valeurs théoriques aux valeurs expérimentales.

Le tableau V résume les différents résultats trouvés

N (nombre de carbones)	12	14	16	18	20	22
t (mn)	75	60	40	20	15	3
% mass n.p théorique	5,00	47,25	74,41	86,50	83,50	65,40
% mass n.p expérimentale	5,99	44,00	69,00	86,50	83,50	61,02

On remarque que les résultats expérimentaux se rapprochent des résultats donnés par les équations calculées.

Exemple:

Si on veut connaître la quantité optimale récupérable à  $80^{\circ}\text{C}$  et la durée de chauffage nécessaire dans les mêmes conditions opératoires pour le  $nC_{17}$ , il suffit d'utiliser les courbes donnant le:

$$\% \text{ n.p.} = f(t).$$

$$\% \text{ n.p.} = f(N).$$

On trouve pour  $N = 17$  un % massique optimum de l'ordre de 81% (courbe % n.p. = f(N)) et une durée de chauffage nécessaire de l'ordre de 13mn (courbe % n.p. = f(t)).

Expérience n°11:

VII<sub>1</sub>: Etude du mélange n-héxadécane (nC<sub>16</sub>)- n-octadécane (nC<sub>18</sub>):

Ces expériences ont été faites pour évaluer la compétition possible entre le n-héxadécane (nC<sub>16</sub>) et le n-octadécane (nC<sub>18</sub>) à l'aptitude à former un complexe avec l'urée.

Comme nous avons choisi une méthode d'analyse basée sur la mesure des indices de réfraction pour connaître la compétition du mélange de n-paraffines prises par l'urée, nous avons donc été amené à déterminer une courbe d'étalonnage donnant l'indice de réfraction à 40°C en fonction du pourcentage massique en nC<sub>16</sub> dans le mélange nC<sub>16</sub>-nC<sub>18</sub>.

La courbe d'étalonnage conduit aux valeurs données dans le tableau VII<sub>1</sub> correspondant à la courbe n°18.

$\% \text{ mass } \frac{\text{nC}_{16}}{\text{nC}_{16} + \text{nC}_{18}}$	$n_D^{40}$
0	1,4320
25	1,4308
40	1,4300
50	1,4295
75	1,4282
90	1,4277
100	1,4270

Tableau VII<sub>1</sub>

VII<sub>1-1</sub>: Influence de la température T et de la durée de chauffage t sur la composition du mélange de normales paraffines récupérées:

Nous avons étudié le mélange suivant:

- 5 grammes de n-paraffines (nC<sub>16</sub> + nC<sub>18</sub>).
- 10 grammes d'urée.
- 10ml d'éthanol.
- 30ml de benzène.

Nous avons travaillé avec trois mélanges connus qualitativement et quantitativement.

Courbe n° 18  
2 n. en fonction du n<sup>o</sup>





1. Le mélange traité contient initialement 80% en n-hexadécane et 20% en n-octadécane, soit 4 grammes de  $nC_{16}$  et 1 gramme de  $nC_{18}$ , donc un rapport massique  $\frac{C_{16}}{C_{18}} = 4$ .

2. Le mélange contient initialement 50% de n-hexadécane et 50% de n-octadécane, soit 2,5 grammes de  $nC_{16}$  et 2,5 grammes de  $nC_{18}$ , donc le rapport massique  $\frac{C_{16}}{C_{18}} = 1$ .

3. Le mélange traité contient initialement 20% de n-hexadécane et 80% de n-octadécane, soit 1 gramme de  $nC_{16}$  et 4 grammes de  $nC_{18}$ , soit un rapport massique  $\frac{C_{16}}{C_{18}} = 0,25$ .

Pour chaque type de mélange, nous avons étudié l'influence de la température T et la durée de chauffage t sur le rapport massique  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  du mélange de n-paraffines récupérées.

#### Résultats:

Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux VII (1,2,3,4,5,6) correspondants aux courbes n<sup>os</sup> 19, 20 et 21.

Les courbes 19, 20 et 21 donnent le rapport massique  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  en fonction de la durée de chauffage pour deux températures 80 et 90°C.

#### Commentaires:

Pour T = 80°C.

On constate que lorsque la durée de chauffage augmente, le rapport  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  du mélange de normales paraffines récupérées augmente lui aussi. Donc les durées de chauffage longues favorisent la formation du complexe n-hexadécane-urée alors que les durées de chauffage courtes favorisent la formation du complexe n-octadécane-urée. Ceci prouve bien que la facilité de formation du complexe n-paraffine-urée croît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne paraffinique. D'ailleurs, on remarque aussi que le maximum en  $nC_{18}$  est récupéré pour 20mn alors que pour le  $nC_{16}$ , le maximum de récupération est obtenu pour 40mn. Ces deux durées de chauffage sont les mêmes que celles que nous avons obtenu lors de l'étude de ces deux types de n-paraffines chacune seule.

- Lorsque le mélange initial contient autant de n-hexadécane que de n-octadécane (rapport  $\frac{C_{16}}{C_{18}} = 1$ ), l'augmentation de la durée de chauffage influe sur la quantité en  $nC_{16}$  récupéré et le maximum est obtenu pour une durée de chauffage de 40mn.

Tableau VII, résume les différents résultats obtenus pour  $T = 80^{\circ}\text{C}$  et  $C_{15}/C_{18} = 4$

t (mn)	20	30	40
Masse de paraffines récupérées	2,9890	2,8280	2,6030
% mass tot de n.p récupérées	59,78	56,56	52,06
Indice de réfraction à $40^{\circ}\text{C}$ $n_{40}^{40}$	1,4283	1,4280	1,4275
% mass de $n_{C_{15}}$ dans le mélange de paraffines récupérées	73,5	80,32	89,51
Masse de $n_{C_{15}}$ récupérée (gr)	2,1970	2,2716	2,3300
% mass de $n_{C_{16}}$ récupérée	54,92	56,79	58,34
Masse de $n_{C_{16}}$ récupérée (gr)	0,7920	0,5564	0,2730
% mass de $n_{C_{18}}$ récupérée	79,20	55,64	27,30
$C_{16}/C_{18}$ rapport massique	2,77	4,08	8,53



Tableau VII<sub>2</sub> résume les différents résultats trouvés pour  $T = 90^{\circ}\text{C}$  et  $C_{16}/C_{18} = 4$

t (mm)	2	5	7	10
Masse de paraffine récupérées	3,010	3,124	3,140	2,323
% mass tot de n.p récupérées	60,20	62,48	62,80	45,46
Indice de réfraction à $40^{\circ}\text{C}$ $n_D^{40}$	1,4285	1,4286	1,4285	1,4290
% mass de $n_{C_{16}}$ dans le mélange de paraffines récupérées	70,0	68,0	67,5	60,0
Masse de $n_{C_{15}}$ récupérée (gr)	2,107	2,120	2,120	1,394
% mass de $n_{C_{16}}$ récupérée	52,67	53,00	53,00	34,85
Masse de $n_{C_{18}}$ récupérée (gr)	0,903	0,996	1,000	0,929
% mass de $n_{C_{18}}$ récupérée	90,3	99,6	100	92,9
$C_{16}/C_{18}$ rapport massique	2,33	2,13	2,12	1,5



$\frac{C_{16}}{C_{18}}$

COURBE N° 19

RAPPORT INITIAL  $C \frac{16}{C_{18}} = 4$

RAPPORT PARAFFINES :  $\frac{5}{10} = 0,5$   
urée

10

5

4

0

80°C

Domaine du  $C_{16}$

Domaine du  $C_{18}$

90°C

Domaine du  $C_{18}$

40

20

30

40  
t(mn)

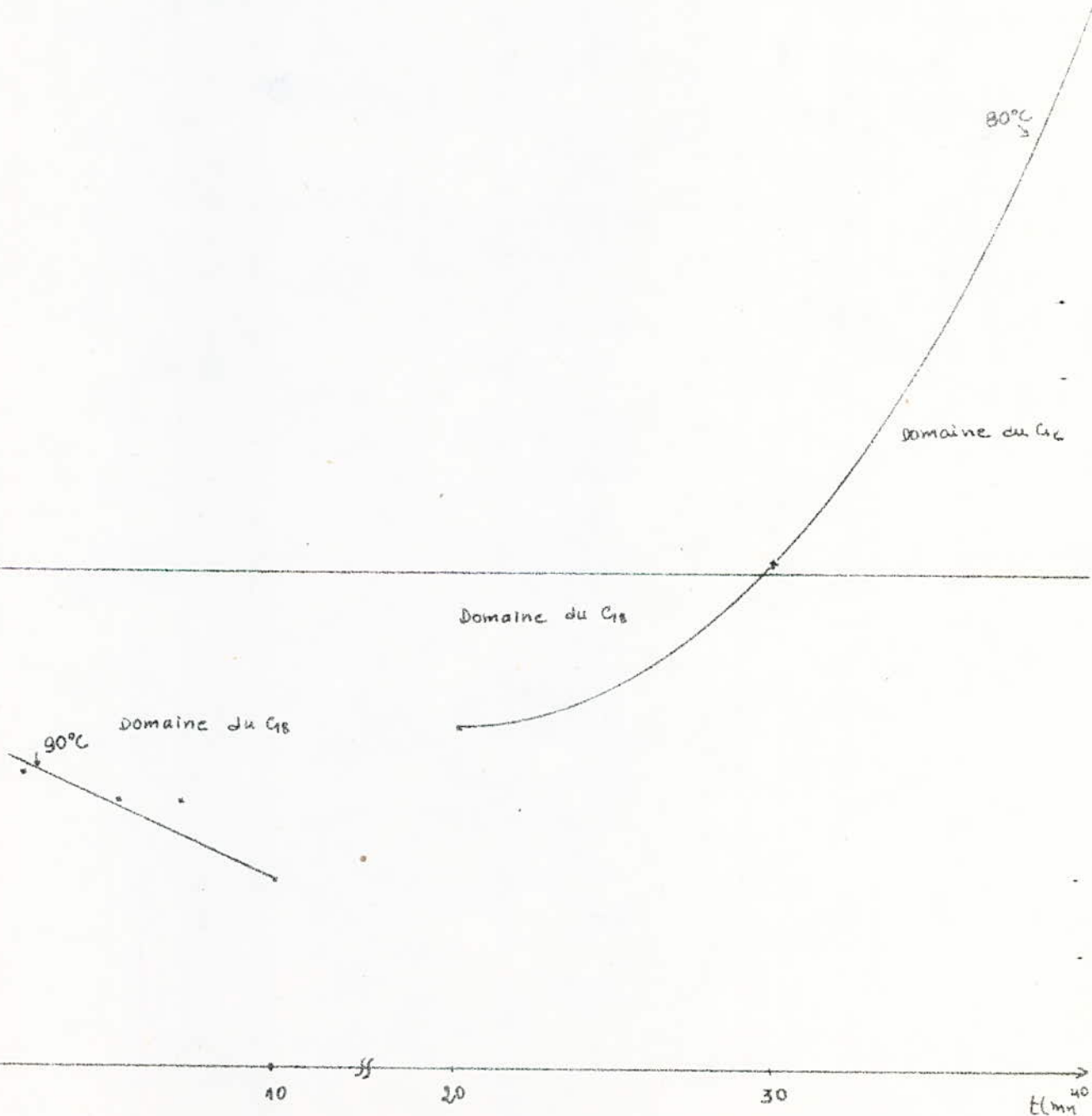


Tableau VII<sub>3</sub> résume les différents résultats obtenus pour T = 80°C et C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> = 1.

t(mm)	20	30	40
Masse de paraffines récupérées	3,503	2,5	3,274
% mass tot de n.p récupérées	70,06	50,00	65,48
Indice de réfraction à 40°C n <sub>D</sub> <sup>40</sup>	1,4300	1,4292	1,4392
% mass de nC <sub>16</sub> dans le mélange de n-paraffines récupérées	40,00	56,95	75
Masse de nC <sub>16</sub> récupérée (gr)	1,4010	1,4235	2,4550
% mass de nC <sub>16</sub> récupérée	56,04	56,95	98,20
Masse de nC <sub>18</sub> récupérée (gr)	2,102	1,0765	0,8190
% mass de nC <sub>18</sub> récupérée	84,08	43,06	32,76
C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> rapport mass du mélange récupéré	0,670	1,320	2,998

Tableau VII<sub>4</sub> résume les différents résultats obtenus pour T = 90°C et C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> = 1.

t(mm)	2	5	7	10
Masse de paraffines récupérées	2,473	3,724	3,781	3,958
% mass tot de n.p récupérées	49,46	74,46	75,62	79,36
Indice de réfraction à 40°C n <sub>D</sub> <sup>40</sup>	1,4299	1,4300	1,4301	1,4301
% mass de n <sub>D</sub> <sup>40</sup> dans le mélange de n-paraffines récupérées	41	40	38	38
Masse de nC <sub>16</sub> récupérée (gr)	1,014	1,489	1,437	1,500
% mass de nC <sub>16</sub> récupérée	40,56	59,56	57,48	60,32
Masse de nC <sub>18</sub> récupérée (gr)	1,459	2,235	2,344	2,460
% mass de nC <sub>18</sub> récupérée	58,36	89,40	93,76	98,40
C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> rapport mass du mélange récupéré	0,695	0,666	0,613	0,613



$\frac{C_{16}}{C_{18}}$

COURBE N° 20

RAPPORT INITIAL  $\frac{C_{16}}{C_{18}} = 1$

RAPPORT  $\frac{\text{PARAFFINES}}{\text{urée}} = \frac{5}{10} = 0,5$

3

2

1

0

10

55

20

30

E(mm)

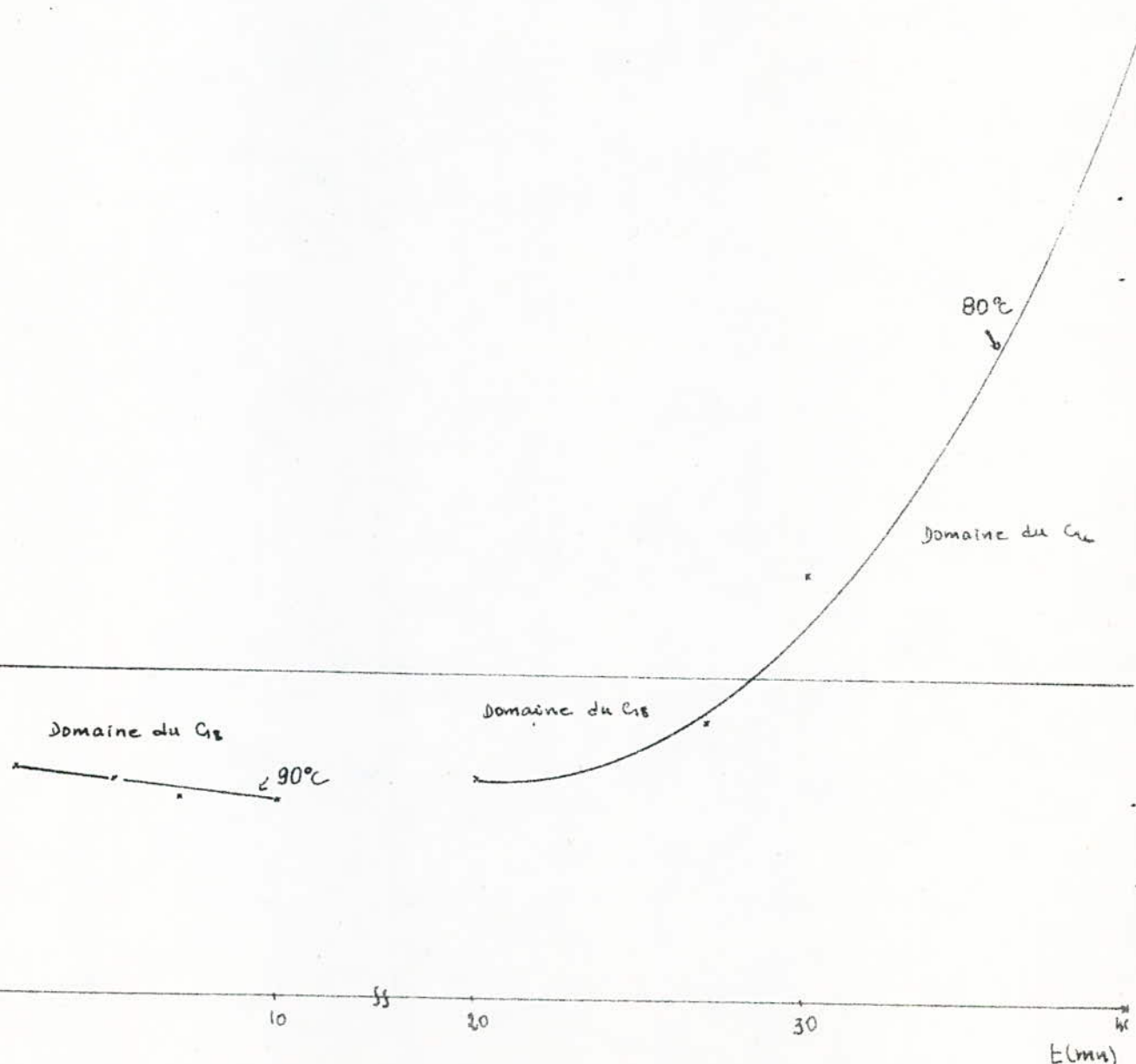


Tableau VII<sub>5</sub> résume les différents résultats obtenus pour T = 80°C et C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> = 0,25.

t(mm)	20	30	40
Masse de paraffines récupérées	3,085	2,973	2,774
% mass tot de n.p récupérées	61,70	59,46	55,48
Indice de réfraction à 40°C n <sub>D</sub> <sup>40</sup>	1,4310	1,4309	1,4300
% mass de nC <sub>16</sub> dans le mélange de paraffines récupérées	18,99	19,83	21,50
Masse de nC <sub>16</sub> récupéré (gr)	0,5860	0,5896	0,5902
% mass de nC <sub>16</sub> récupérée	58,60	58,96	59,02
Masse de nC <sub>18</sub> récupérée (gr)	2,499	2,383	2,184
% mass de nC <sub>18</sub> récupéré	62,475	59,575	54,500
C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> rapport du mélange récupéré	0,23	0,25	0,27

Tableau VII<sub>6</sub> résume les différents résultats obtenus pour T = 90°C et C<sub>15</sub>/C<sub>18</sub> = 0,25.

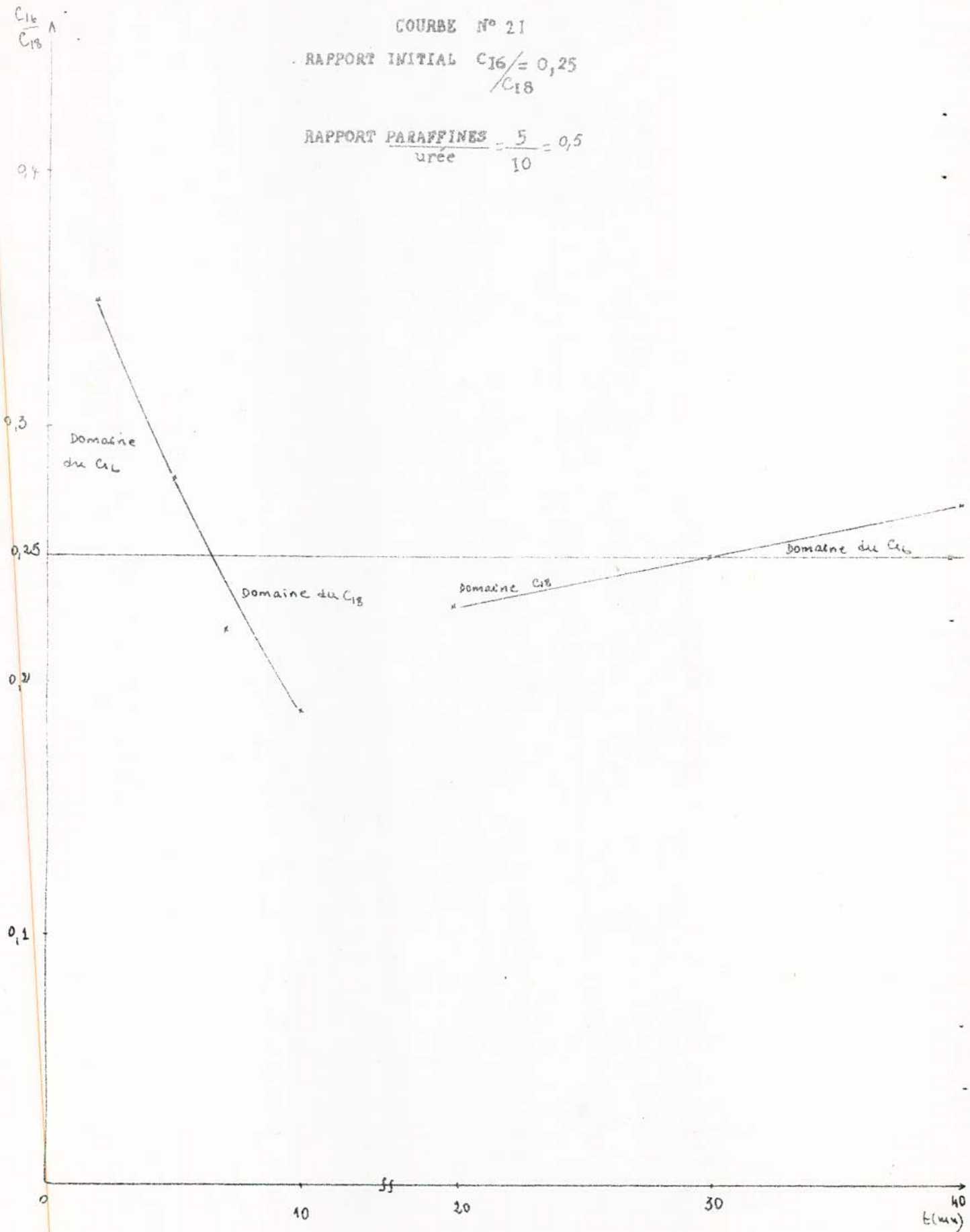
t(mn)	2	5	7	10
Masse de paraffines récupérées	3,253	4,160	4,481	4,417
% mass tot de n.p récupérées	65,06	83,20	89,61	88,34
Indice de réfraction à 40°C n <sub>D</sub> <sup>40</sup>	1,4307	1,4109	1,4311	1,4313
% mass de nC <sub>16</sub> dans le mélange de paraffines récupérées	26	22	18	15
Masse de nC <sub>16</sub> récupérée (gr)	0,846	0,915	0,810	0,707
% mass de nC <sub>16</sub> récupérée	84,6	91,5	81,0	70,7
Masse de nC <sub>18</sub> récupérée (gr)	2,407	3,245	3,670	3,710
% mass de nC <sub>18</sub> récupérée	60,17	81,12	91,75	92,75
C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> rapport du mélange de n.p récupérés	0,35	0,28	0,22	0,19



COURBE N° 21

RAPPORT INITIAL  $\frac{C_{16}}{C_{18}} = 0,25$

RAPPORT PARAFFINES  $\frac{5}{10} = 0,5$



Le rapport massique  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  du mélange de n-paraffines prises par l'urée est identique à celui du mélange traité pour une durée de (26-28mn). Ceci est important si individuellement on veut récupérer la même quantité des deux paraffines.

D'une façon générale:

A 80°C, pour des rapports initiaux de 4,1 et 0,25, on récupère des mélanges en n-paraffines beaucoup plus riches en  $nC_{16}$  que les mélanges initiaux pour des durées de chauffage à 30 minutes.

Pour 90°C:

-Au vu des trois rapports, on remarque qu'à 90°C, le  $nC_{18}$  est favorisé. Il est possible cependant qu'à un temps très faible ( $t$  inférieur à 2mn) d'atteindre le rapport théorique quand le rapport  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  est supérieur à 1, par contre quand le rapport théorique  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  est de 0,25, il est possible avec un temps inférieur à 6 mn.

-Pour des rapports initiaux de 4 et 1, la formation du complexe octadécane-urée est favorisée quelque soit la durée de chauffage.

-Pour un rapport initial de 0,25, le mélange de n-paraffines récupérées est plus riche en  $nC_{16}$  pour une durée de chauffage inférieure à 6mn. Pour des durées supérieures à 6mn, on retombe sur les résultats obtenus pour les rapports 4 et 1. Ceci montre que l'influence de la température est importante, ce qui réduit notablement la quantité de  $nC_{16}$  pouvant prétendre à former le complexe.

VII<sub>1-2</sub>: Equations des courbes donnant le rapport  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  du mélange de n-paraffines récupérées en fonction de la durée de chauffage  $t$ :

Ces équations ont été calculées pour l'intervalle de temps étudié.

Rapport $\frac{C_{16}}{C_{18}}$ du mélange traité	T(°C)	80	90
4		$\frac{C_{16}}{C_{18}} = 15,710^{-3}t^2 - 0,654t + 9,54$	$\frac{C_{16}}{C_{18}} = -0,126t + 2,76$
1		$\frac{C_{16}}{C_{18}} = 5,1410^{-3}t^2 - 0,192t + 2,454$	$\frac{C_{16}}{C_{18}} = -0,053t + 1,143$
0,25		$\frac{C_{16}}{C_{18}} = 2 \cdot 10^{-3}t + 0,19$	$\frac{C_{16}}{C_{18}} = -0,018t + 0,37$

## Expérience n°12:

### VII<sub>2</sub>: Effet de la quantité (grammes) de normales paraffines utilisées:

Nous avons repris les mêmes mélanges que ceux de l'expérience n°10, mais au lieu de prendre 5 grammes de n-paraffines ( $C_{16} + C_{18}$ ), 4 grammes ont été utilisés.

Ces expériences ont été faites dans le but d'évaluer la compétition possible entre le n-hexadécane et le n-octadécane, lorsque ces derniers se trouvent en faible quantité dans le mélange réactionnel.

### VII<sub>2.1</sub>: Influence de la température T et de la durée de chauffage t sur la composition des mélanges de n-paraffines récupérées:

En maintenant la température dans un premier temps à 80°C et dans un second temps à 90°C, les mélanges réactionnels de l'expérience n°11 ont été traités pour différentes durées de chauffage.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux VII<sub>7</sub> à VII<sub>12</sub> et représentés graphiquement par les courbes n°<sup>B</sup> 22, 23 et 24.

#### Commentaires:

D'une façon générale:

Pour T = 80°C.

1. Le pourcentage massique total de n-paraffines récupérées est élevé. Ceci prouve bien que l'extraction du maximum de normales paraffines contenues dans un mélange nécessite l'utilisation de solutions d'urée saturées.

2. Lorsque la durée de chauffage augmente, le rapport massique  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  augmente lui aussi. Ce qui veut dire que plus la durée de chauffage est grande, plus la cinétique de formation du complexe n-hexadécane-urée est favorisée et la cinétique de formation du n-octadécane-urée est défavorisée.

3. Le maximum en n-hexadécane est récupéré pour une durée de chauffage de 30mn, alors que le maximum en n-octadécane est récupéré pour une durée très faible. Il est probable qu'à deux minutes, le rapport serait plus faible (environ 2). Cela veut dire que nous récupérerons deux fois plus de  $nC_{18}$  que de  $nC_{16}$ .

Pour T = 90°C.

inverse

1. Nous obtenons ici la tendance inverse, c'est à dire l'augmentation de la durée de chauffage favorise la formation du complexe n-octadécane-urée puisque le rapport massique  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  diminue lorsque la durée de chauffage augmente. La compétition est donc en faveur du n-octadécane.



T = 80°C      C16/C18 = 4.

t(mm)	5	10	15	20	30	40
Quantité de paraffines récupérées (gr)	2,0290	2,2688	2,6304	2,842	3,2148	2,263
% mass tot n.p récupérées	50,725	56,720	65,760	71,050	80,371	56,575
Indice de réfraction $n_D^{40}$	1,4286	1,4285	1,4284	1,4282	1,4281	1,4278
% mass de nC16 dans le mélange de n.p récupérées	69	70	72	75	79,9	83
Masse de nC16 prise par l'urée en gr	1,400	1,588	1,894	2,133	2,530	1,880
% mass de nC16 par rapport 3,2gr de départ	43,75	49,63	59,18	66,65	79,06	58,75.
Masse de nC18 prise par l'urée en gr	0,629	0,680	0,736	0,711	0,685	0,383
% mass de nC18 par rapport aux 0,8gr de départ	78,625	85,10	92,05	88,8	85,6	47,87
C16/C18 du mélange de paraffines récupérées	2,23	2,33	2,54	3,01	3,71	4,96

Tableau VI<sub>7</sub>.

T = 90°C      C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> = 4

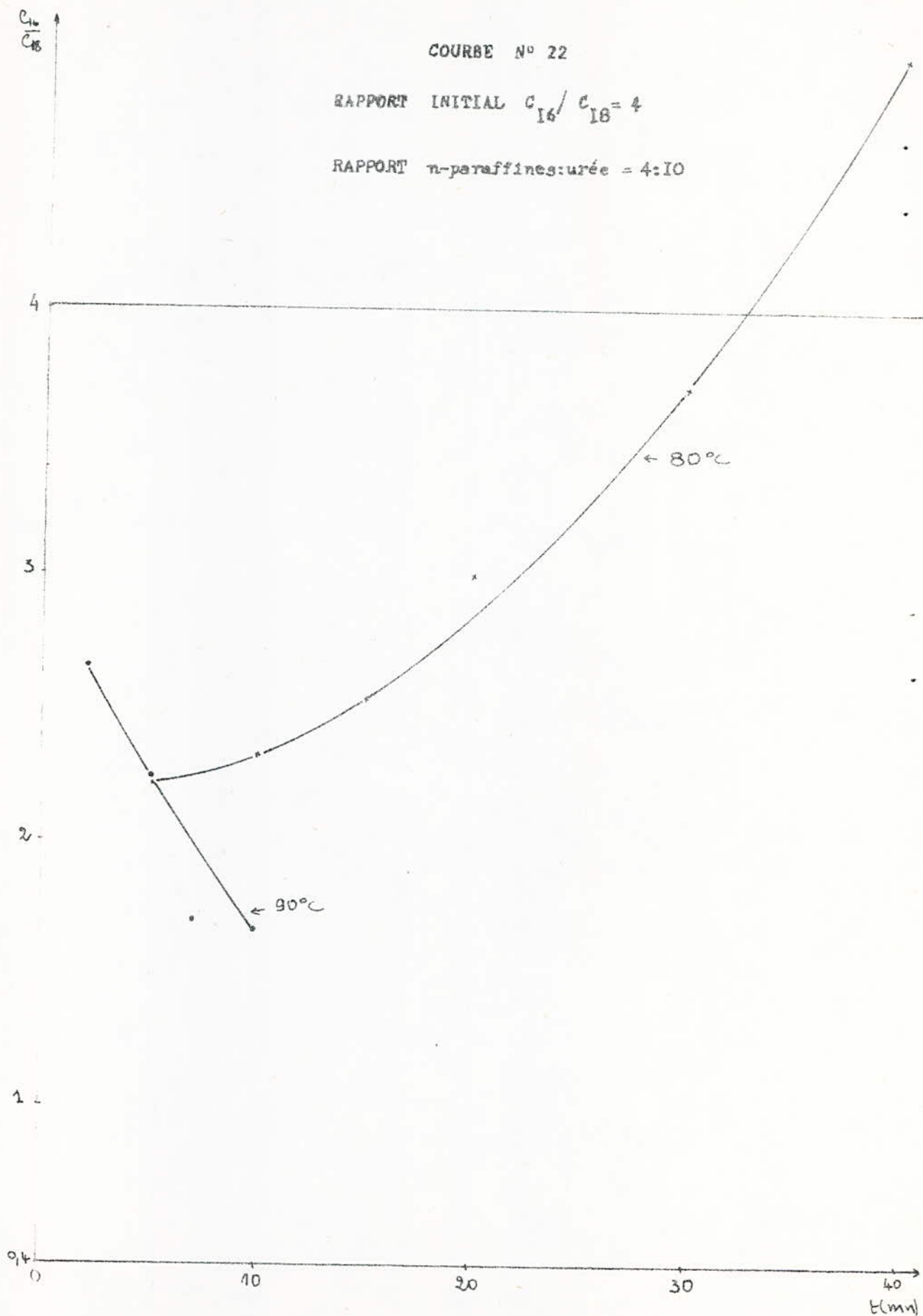
t(mm)	2	5	7	10
Quantité de n-paraffines récupérées (en gr)	0,6196	2,4044	2,92	1,976
% mass tot de n.p récupérées	15,49	60,11	73	49,4
Indice de réfraction n <sub>D</sub> <sup>40</sup>	1,4284	1,4285	1,4283	1,4288
% mass de nC16 dans le mélange de n.p récupérées	72,5	69	73	62,5
Masse de nC16 prise par l'urée en gr	0,45	1,659	2,132	1,235
% mass de nC16 par rapport aux 3,2gr de départ	14,06	51,84	66,61	38,59
Masse de nC18 prise par l'urée en gr	0,1700	0,7454	0,7884	0,7410
% mass de nC18 par rapport aux 0,8gr de départ	21,200	93,175	98,550	92,625
C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> du mélange de paraffines récupérées	2,664	2,226	1,704	1,657

Tableau VI<sub>8</sub>.

COURBE N° 22

RAPPORT INITIAL  $c_{16}/c_{18} = 4$

RAPPORT n-paraffines:urée = 4:10





T = 80°C

C16/C18 = 1.

t (mn)	5	10	15	20	30	40
Quantité de n-paraffines récupérées (en gr)	1,4288	1,8808	2,4088	3,0548	3,468	4,7364
% mass total de n.p récupérées	35,72	47,02	60,22	76,62	86,70	68,41
Indice de réfraction $n_D^{40}$	1,4308	1,4299	1,4298	1,4298	1,4292	1,4283
% mass de nC16 dans le mélange de n.p récupérées	24,5	41,25	43,25	43,25	58,5	73,05
Masse de nC <sub>16</sub> prise par l'urée (en gr)	0,35	0,775	1,042	1,326	1,946	1,99
% mass de nC16 par rapport à la quantité initiale dans le mélange	17,50	38,75	52,10	67	97	79,5
Masse de nC18 prise par l'urée (gr)	1,079	1,106	1,367	1,725	1,528	0,746
% mass de nC18 par rapport à la quantité initiale dans le mélange	53,95	55,30	68,35	86,25	76,40	37,3
C16/C18 du mélange de n.p récupérées	0,641	0,70	0,763	0,781	1,425	2,711

Tableau VII<sub>11</sub>.

T = 90°C C16/C18 = 1.

t(mn)	2	5	7	10
Quantité en n-paraffines récupérées (gr)	1,9704	3,0060	3,4090	2,6010
% mass total de n.p récupérées	49,26	75,15	85,225	55,025
Indice de réfraction $n_D^{40}$	1,4295	1,4299	1,4298	1,4302
% mass de nC16 dans le mélange de n.p récupérés	48,00	42,00	43,00	30,00
Masse de nC18 prise par l'urée (en gr)	0,946	1,263	1,466	0,780
% mass de nC16 par rapport à la quantité initiale dans le mélange	47,28	63,15	73,30	39,01
Masse de nC18 prise par l'urée (en gr)	1,024	1,743	1,943	1,8207
% mass de nC18 par rapport à la quantité initiale dans le mélange	51,22	87,15	97,15	91,03
C16/C18 du mélange de n.p récupérés	0,923	0,725	0,754	0,428

Tableau VII<sub>12</sub>.

$\frac{C_{16}}{C_{18}}$

COURBE N° 25

RAPPORT INITIAL  $\frac{C_{16}}{C_{18}} = 1$

RAPPORT n-paraffines: = 4:10

4

3

2

1

0

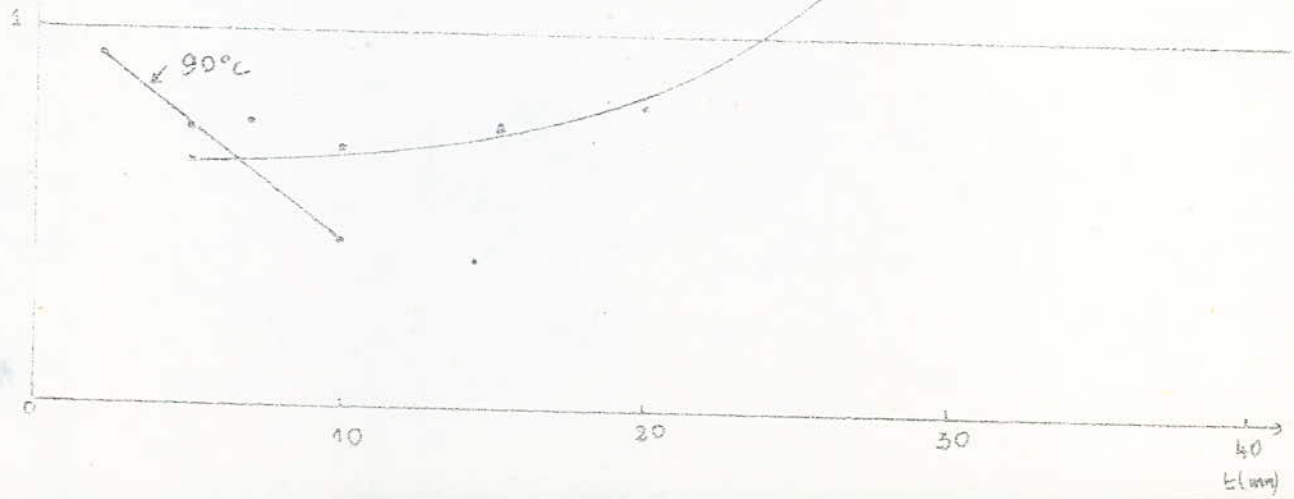
10

20

30

40

L (mm)





$$T = 80^{\circ}\text{C} \quad c_{16}/c_{18} = 0,25$$

t(mm)	5	10	15	20	30	40
Quantité de n-paraffines récupérées (en gr)	2,5820	3,5440	3,3120	2,9216	2,4611	2,3660
% total de n.p récupérées	67,05	88,60	82,80	73,04	61,525	59,15
Indice de réfraction $n_D^{40}$	1,4313	1,4314	1,4312	1,4311	1,4307	1,4306
% mass de nC16 dans le mélange de n.p récupérées	12,50	12,05	12,50	17,50	22,50	21,8
Masse de nC16 prise par l'urée (gr)	0,335	0,427	0,4152	0,5113	0,554	0,5157
% mass de nC16 par rapport à la quantité nC16 initiale	41,90	53,38	51,92	63,91	69,21	64,47
Masse de nC18 prise par l'urée (gr)	2,350	3,117	2,900	2,410	1,907	1,850
% mass de nC18 par rapport à la quantité en nC18 initiale	73,34	97,40	90,52	75,32	59,50	57,82
C16/C18 du mélange de n.p récupérées	0,143	0,137	0,143	0,212	0,290	0,28

Tableau VII<sub>9</sub>.

T = 90°C    C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> = 0,25.

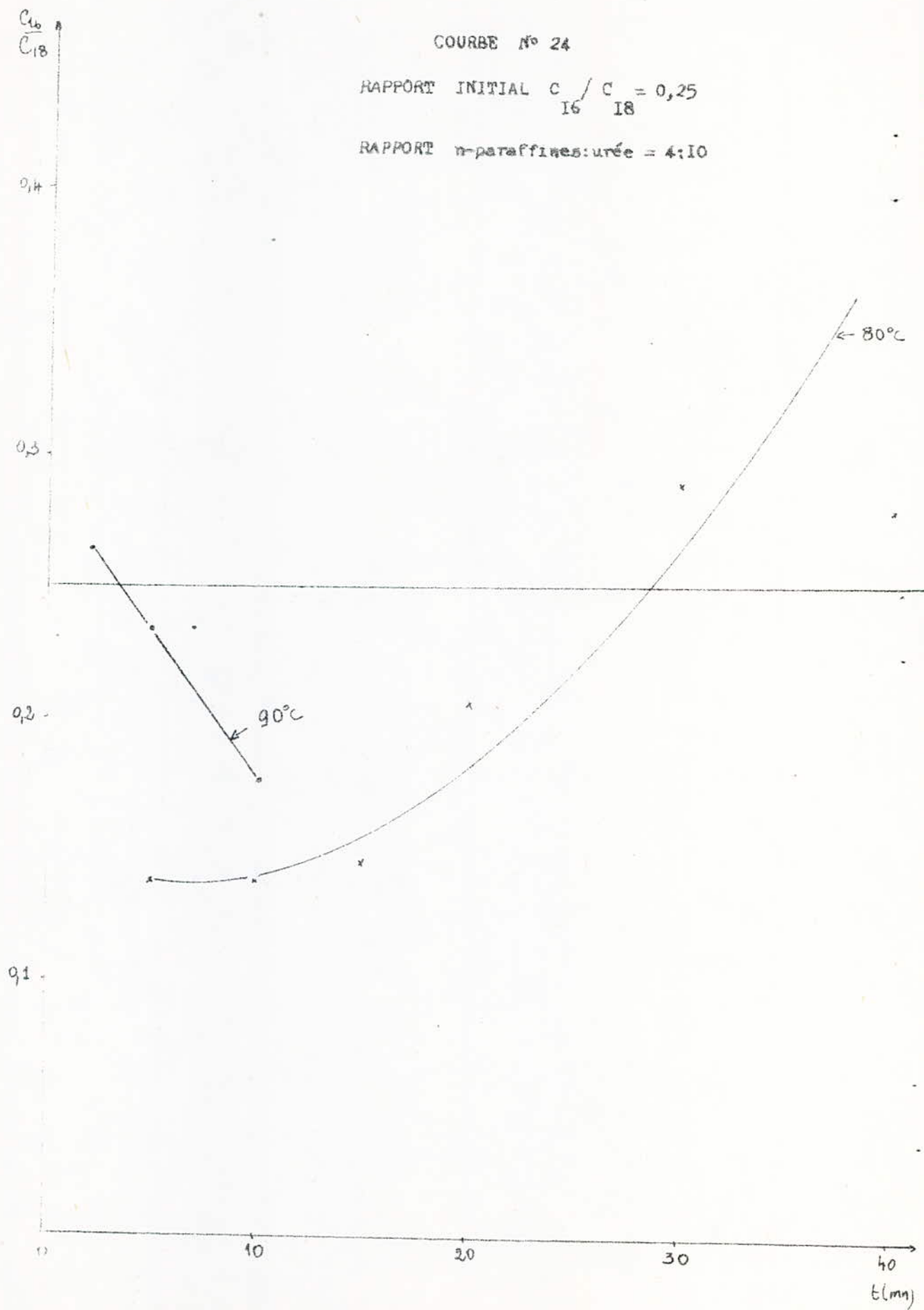
t(mn)	2	5	7	10
Quantité de n-paraffines récupérées (gr)	3,1550	3,7520	3,8432	3,5350
% mass total de n.p récupérées	78,875	93,8	96,08	88,375
Indice de réfraction n <sub>D</sub> <sup>40</sup>	1,4308	1,4310	1,4310	1,4312
% mass de nC16 dans le mélange de n.p récupérées	22,5	19	19	15
Masse de nC16 prise par l'urée en gr	0,656	0,713	0,73	0,528
% mass de nC16 par rapport à la quantité initiale en nC16(gr)	81,98	89,11	91,28	66,06
Masse de nC18 prise par l'urée en gr	2,499	3,039	3,110	2,995
%mass de nC18 par rapport à la quantité initiale (3,2)	78,09	94,97	97,29	93,59
C16/C18 du mélange de n.p récupérées	0,2630	0,2346	0,2347	0,1760

Tableau VII<sub>10</sub>.

COURBE N° 24

RAPPORT INITIAL  $\frac{C_{16}}{C_{18}} = 0,25$

RAPPORT n-paraffines:urée = 4:10





2. La tension de vapeur de l'hexadécane est environ quatre fois plus grande que celle de l'octadécane. Les quantités évaporées sont vraisemblablement proportionnelles aux tensions de vapeur de ces composés à la température de 90°C.

La compétition entre la vitesse d'évaporation et la capacité de former le complexe avec l'urée est plus forte pour l'hexadécane que pour l'octadécane.

En plus, plus la paraffine aura une longueur de chaîne importante, plus il nous sera possible d'utiliser une température plus importante et meilleure sera la récupération de la paraffine par l'urée.

Conclusion:

- Pour un rapport de 4, le domaine du  $nC_{16}$  est atteint au bout de 32mn, c'est à dire, si on veut récupérer un mélange en n-paraffines plus riche en hexadécane que le mélange initial, il faut travailler avec une température de 90°C et une durée de chauffage supérieure à 32 minutes (courbe n°22), si on souhaite par contre obtenir à la fin un mélange plus riche en  $nC_{18}$ , il faut travailler à des temps inférieurs à 30mn.

- Pour un rapport de 1, le domaine du  $nC_{16}$  est atteint au bout de 23mn.

- Pour un rapport de 0,25, le domaine du  $nC_{16}$  est atteint au bout de 28mn si la température de chauffage est de 80°C ou bien pour des durées de chauffage inférieures à 3 minutes pour une température de 90°C. Donc si l'on veut récupérer des mélanges en normales paraffines beaucoup plus riches en  $nC_{16}$ , on doit travailler à 90°C avec des durées de chauffages inférieurs à 3mn ou bien à 80°C avec des durées de chauffage supérieures à 28 minutes autrement la cinétique favorise le n-octadécane.

VII<sub>2-2</sub>: Equations des courbes donnant le rapport  $\frac{C16}{C18}$  du mélange de n-paraffines récupérées en fonction de la durée de chauffage t:

Les équations ont été calculées pour l'intervalle de temps étudié.

température rapport $\frac{C_{16}}{C_{18}}$ du mélange traité T(°C)	80°C	90°C
4	$\frac{C_{16}}{C_{18}} = 1,85910^{-3}t^2 - 7,9310^{-3}t + 2,22$	$\frac{C_{16}}{C_{18}} = -0,1246t + 2,913$
1	$\frac{C_{16}}{C_{18}} = 1,87810^{-3}t^2 - 2,53610^{-3}t + 0,7208$	$\frac{C_{16}}{C_{18}} = -0,0619t + 1,047$
0,25	$\frac{C_{16}}{C_{18}} = 3,4610^{-4}t^2 - 6,3810^{-3}t + 0,1662$	$\frac{C_{16}}{C_{18}} = -0,0109t + 0,285$

Leur utilité nous paraît importante car pour des conditions opératoires bien définies (vitesse d'agitation, quantité d'urée), il est possible de connaître la quantité de paraffines désirées à récupérer.

En fait, il serait souhaitable d'avoir une équation donnant le rapport  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  en fonction de différents paramètres.

$$\frac{nC_{16}}{nC_{18}} = f(t^{\circ}C, t(\text{mn}), \text{rapport } C_{16}/C_{18}).$$

Cependant, il est possible avec les équations précédentes de prévoir la quantité de nC<sub>16</sub> à récupérer en fonction de la richesse du mélange initial, de la température, pour un temps de chloration déterminé.



Comparaison des rapports  $nC_{16}/nC_{18}$  en fonction de la masse initiale de n-paraffines:

Le tableau VII<sub>11</sub> résume tous les résultats obtenus en faisant varier trois paramètres (temps, quantité de normales paraffines, la température). La vitesse d'agitation est maintenue à 650 tours par minute.

Commentaires:

On remarque deux domaines quelque soit la masse de n-paraffines:

- Faibles temps: Domaine des mélanges riche en n-octadécane.
- Temps élevé: Domaine du mélange riche en n-hexadécane.

La température favorise évidemment la paraffine la plus longue; c'est à dire le  $nC_{18}$  dans ce cas.

Nous avons comparé les résultats obtenus à 80°C en portant le rapport  $C_{16}/C_{18}$  du mélange de n-paraffines récupérées en fonction du temps, successivement pour 4 grammes et 5 grammes de normales paraffines.

1. La courbe n°25 montre que lorsque la quantité de départ en n-paraffines est importante (5gr), le complexe n-hexadécane-urée est favorisé à partir d'une durée de chauffage d'environ 30mn.
2. Lorsque la quantité en n-paraffines est de 4 grammes dans le mélange réactionnel, le mélange de paraffines récupérées devient plus riche en n-hexadécane que celui de départ à partir d'une durée de chauffage d'environ 32mn.
3. Entre 20 et 30mn, le taux d'accroissement est pratiquement le même, et à partir du taux initial (4), les pentes sont différentes.
4. La courbe n°26 montre que l'influence de ce rapport (1) est peu importante sur la quantité initiale de n-paraffines. Le taux d'accroissement est le même sur tout le domaine étudié.

Lorsque la quantité initiale dans le mélange traité est de 4 grammes, on atteint le domaine du n-hexadécane au bout de 25mn environ. Alors que si le mélange de départ contient 5 grammes de n-paraffines, le domaine du  $nC_{16}$  est atteint au bout de 27mn.

5. La courbe n°27 montre que l'influence du rapport 0,25 est importante sur la quantité initiale en normales paraffines.

Le domaine du  $nC_{16}$  est atteint pour une durée de chauffage de 28 minutes lorsque le mélange initial contient 4 grammes de n-paraffines, cependant,



- 015/018		t (mn)								
- Classe de n. p.		T(°C)	2	5	7	10	15	20	30	40
4	5grammes	80	-	-	-	-	-	2,77	4,08	8,53
		90	2,83	2,13	2,12	1,5	-	-	-	-
4	4grammes	80	-	2,23	-	2,33	2,54	3,01	3,71	4,96
		90	2,664	2,236	1,704	1,667	-	-	-	-
1	5grammes	80	-	-	-	-	-	0,670	1,320	2,998
		90	0,695	0,666	0,613	0,613	-	-	-	-
1	4grammes	80	-	0,641	-	0,700	0,763	0,781	1,425	2,711
		90	0,923	0,725	0,754	0,428	-	-	-	-
0,25	5grammes	80	-	-	-	-	-	0,23	0,25	0,27
		90	0,35	0,28	0,22	0,19	-	-	-	-
0,25	4grammes	80	-	0,143	-	0,137	0,143	0,212	0,29	0,28
		90	0,263	0,235	0,236	0,176	-	-	-	-

Tableau VII<sub>11</sub>.

lorsque le mélange traité contient 5 grammes<sup>6</sup> de n-paraffines: le domaine du  $nC_{16}$  est atteint au bout d'une durée de chauffage de 30mn.

$\frac{C_{16}}{C_{18}}$

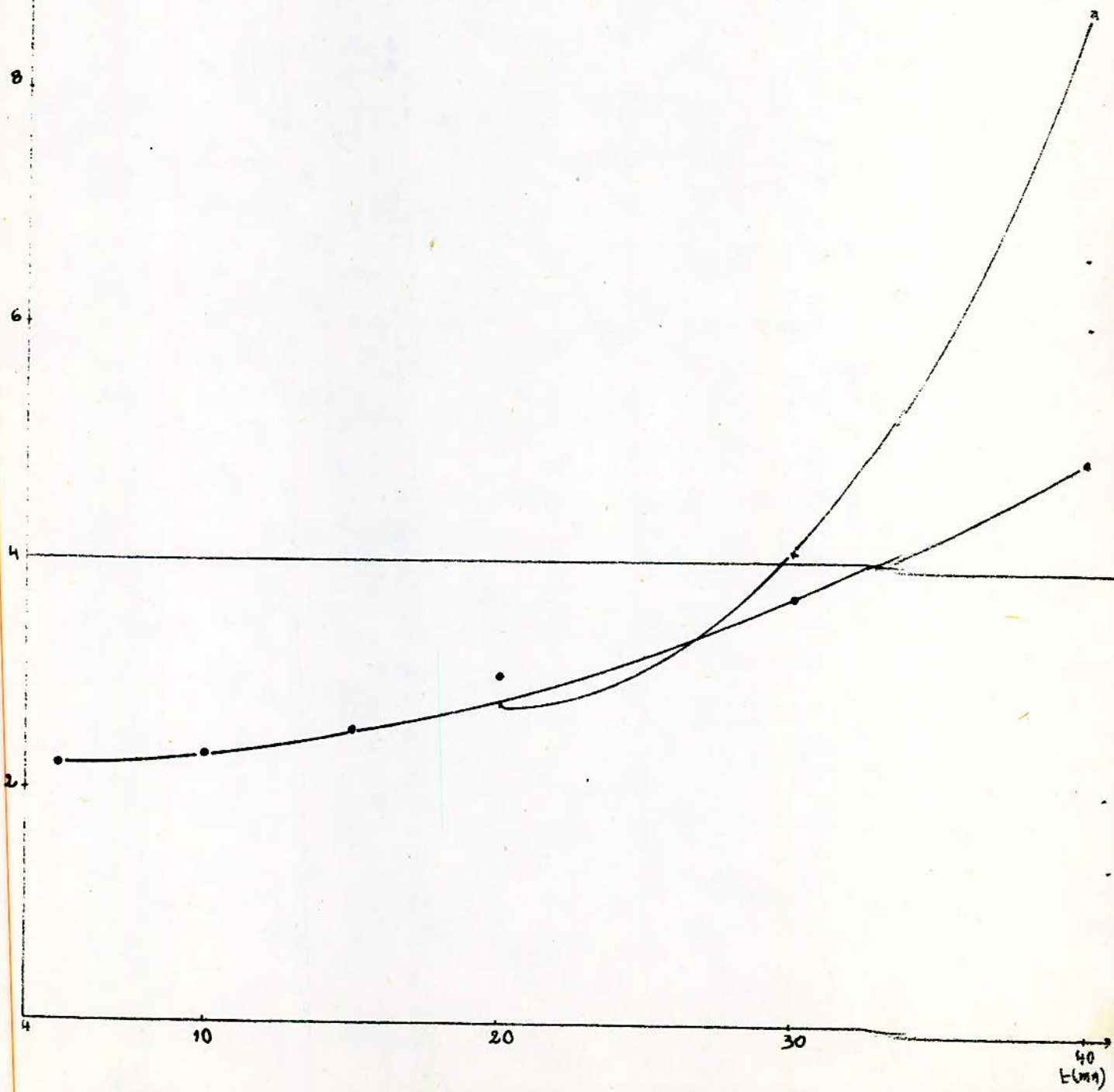
COURBE N° 25

RAPPORT INITIAL  $\frac{C_{16}}{C_{18}} = 4$

x -  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  EN FONCTION DU TEMPS t POUR n-paraffines saturées = 4:10

- -  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  EN FONCTION DU TEMPS t POUR n-paraffines saturées = 5:10

T = 80°C





$\frac{C_{16}}{C_{18}}$

COURBE N° 26

RAPPORT INITIAL  $\frac{C_{16}}{C_{18}} = 1$

x -  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  EN FONCTION DU TEMPS POUR n-paraffines:urée = 4:10

o -  $\frac{C_{16}}{C_{18}}$  EN FONCTION DU TEMPS POUR n-paraffines:urée = 5:10

T = 80°c

3.

2.

1.

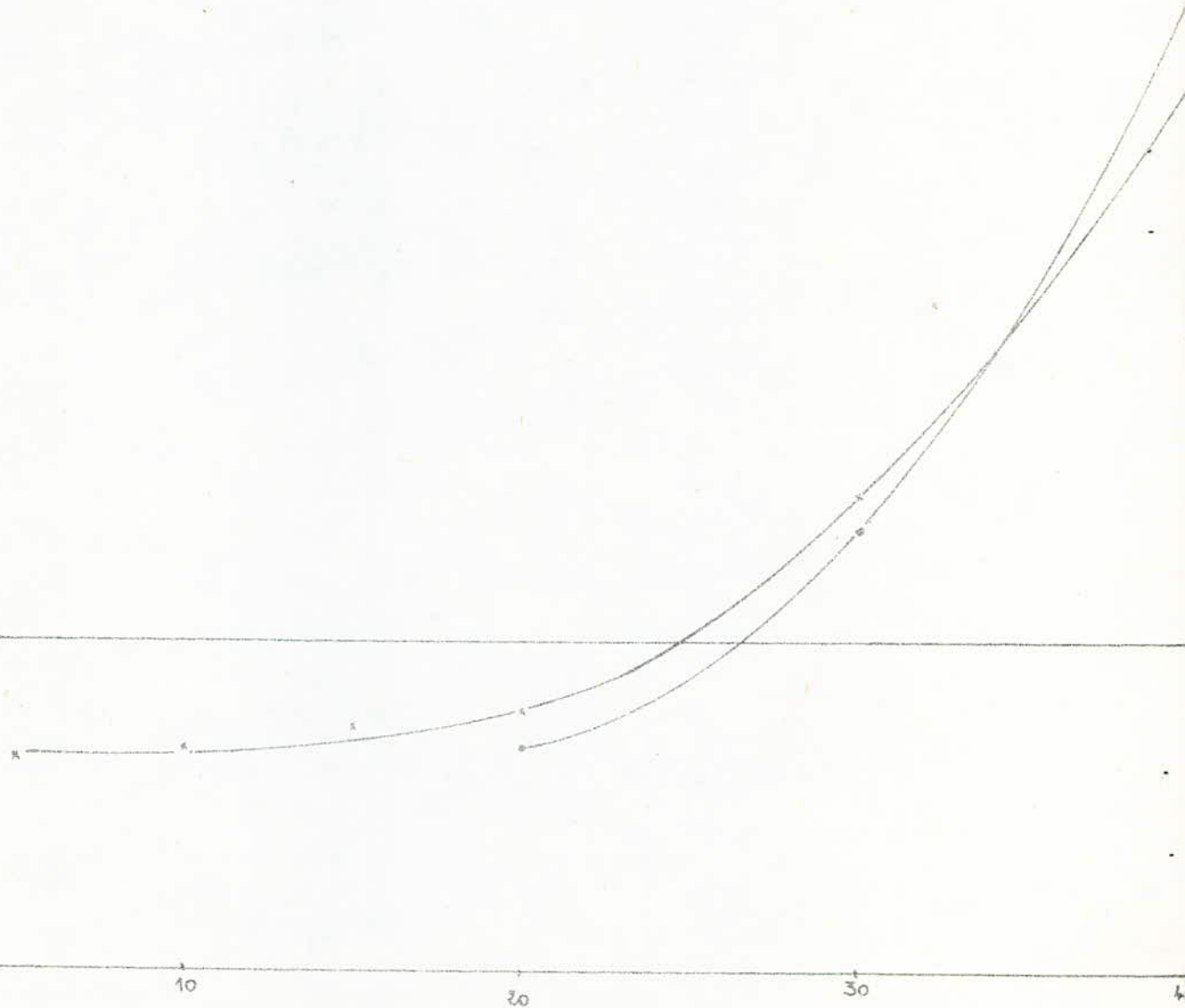
t

10

20

30

40



$\frac{C_{16}}{C_{18}}$

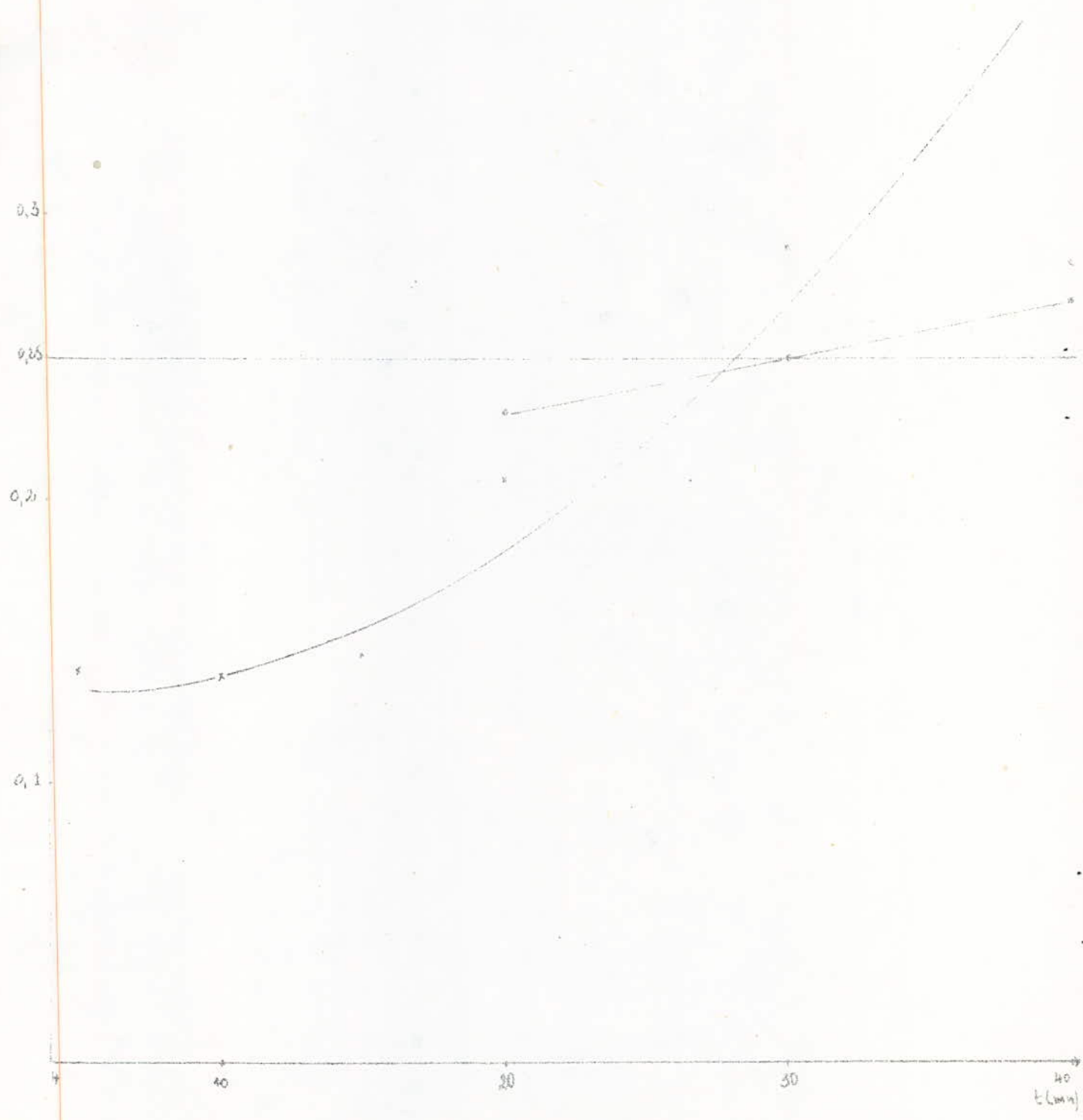
COURBE N° 27

RAPPORT INITIAL  $C_{16}/C_{18} = 0,25$

x -  $C_{16}/C_{18}$  EN FONCTION DU TEMPS POUR n-paraffines:urée = 4:10

o -  $C_{16}/C_{18}$  EN FONCTION DU TEMPS POUR n-paraffines:urée = 5:10

T = 80°C



IX. TENTATIVE D'EXTRACTION DES N-PARAFFINES PAR L'UREE A PARTIR DES FRACTIONS PETROLIERES.

Nous avons étudié deux fractions pétrolières provenant du pétrole brut de Hassi-Loussaud.

Ces fractions ont les caractéristiques suivantes:

	Kérosène	Gas-oil
Indice de réfraction: $n_D^{20}$	1,446	1,468
Densité: d	0,798	0,833
Point d'Aniline: PA(°C)	65	74
Poids moléculaire: PM(grammes)	108	214
Point initial: PI	180	142
Température du point 50% (°C)	218	260
Point final: PF	266	369
%poids en hydrocarbures aromatiques	12,818	16,386
%poids en hydrocarbures naphténiques	27,624	18,260
%poids en hydrocarbures iso et n-paraffines	59,560	65,350

Expérience n°13:

IX. Complexation des n-paraffines contenues dans la coupe Kérosène par l'urée:

Nous avons fait l'essai en prenant le mélange suivant:

- 5 grammes de Kérosène.
- 10 grammes d'urée.
- 10 ml d'éthanol.
- 30ml de benzène.

Cet essai a été fait dans le but de savoir si les n-paraffines se trouvant dans le fraction Kérosène ont été complexées. Pour cela, nous avons utilisé comme méthode d'analyse la réfractométrie, puis pour appuyer nos résultats, nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse.



### Analyse par réfractométrie:

Afin de savoir si les normales paraffines ont été complexées, nous avons mesuré les indices de réfraction de:

- 30 ml de benzène + 10 ml d'éthanol  $n_D^{20} = 1,4545.$
- 30 ml de benzène + 10 ml d'éthanol + 5 gr de Kérosène  $n_D^{20} = 1,4510.$
- 30 ml de benzène + 10 ml d'éthanol + 5 gr de Kérosène  
après une heure de chauffage à 70°C (essai à blanc)  $n_D^{20} = 1,4010.$
- 30 ml de benzène + 10 ml d'éthanol + 5 gr de Kérosène  
+ 10 gr d'urée après une heure de chauffage à 70°C  
nous avons mesuré l'indice de réfraction du filtrat  $n_D^{20} = 1,4340.$

### Commentaires:

Nous constatons que l'indice de réfraction du filtrat recueilli a augmenté par rapport à celui de l'essai à blanc.

Celui-ci est passé de 1,4010 à 1,4340.

Sachant que les n-paraffines ont des indices de réfraction bas, leur complexation c'est à dire leur disparition de la solution traitée entrainera une augmentation de l'indice de réfraction.

La méthode basée sur l'indice de réfraction n'étant pas une méthode très précise, nous avons donc adopté une autre méthode d'analyse beaucoup plus précise: c'est la chromatographie en phase gazeuse.

### Analyse par chromatographie en phase gazeuse:

L'ensemble des analyses ont été réalisées sur un appareil I.G.C 120DFL.

La colonne utilisée est une colonne du type SE.30, sa longueur est de 1,5m et son diamètre est de 1/8 de pouce.

Les conditions opératoires sont les suivantes. (Tableau IX.1).

Conditions	Valeurs
Nature du gaz vecteur	N <sub>2</sub>
Débit du gaz vecteur	30ml/minute
Débit de l'hydrogène	24ml/minute
Nature du détecteur	F.I.D.
Température de l'injecteur	280°C
Température du four	200°C
Température du détecteur	270°C
Vitesse du papier	10mm/minute
Quantité injectée	0,2micro-litre.

Tableau IX.1

EXPERIENCE N°14.

En travaillant avec un mélange réactionnel identique à celui de l'expérience précédente (expérience n°13), nous avons étudié l'influence de la température sur la formation du complexe n-paraffines-urée pour un temps de chauffage d'une heure.

Résultats:

Quelque soit la température de chauffage, la formation du complexe à lieu.

L'analyse chromatographique montre qu'il y a eu complexation partielle des n-paraffines se trouvant dans la coupe Kérosène étudiée.

Nous donnons les spectres:

- De la coupe Kérosène non traitée.
- Du filtrat recueilli pour les différentes températures de chauffage (60, 70, et 80°C) et pour un temps de contact d'une heure.

Commentaires:

Nous constatons que pour les trois températures choisies, la complexation des n-paraffines à lieu. La quantité de n-paraffines prise par l'urée est plus élevée lorsque la température de chauffage est de 80°C. Seulement, en tenant compte des résultats obtenus pour des températures de complexation

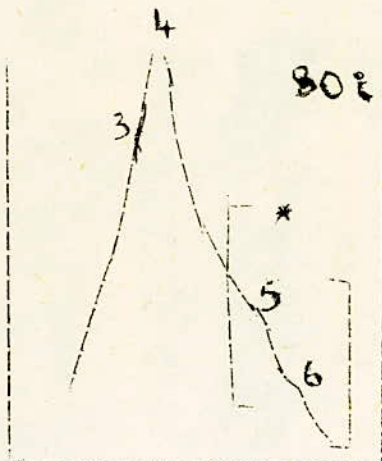
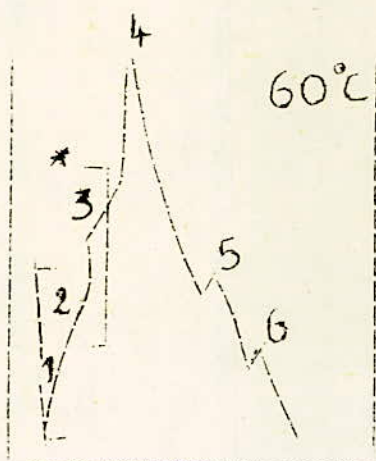
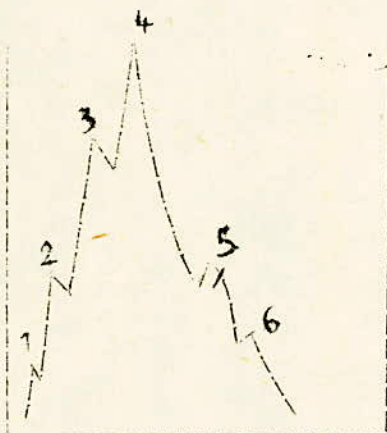


de 60 et 70°C et sachant que les normales paraffines contenues dans la fraction Kérosène sont relativement courtes puisque la plus longue chaîne paraffinique détectée est celle du  $nC_{16}$ , nous pouvons penser qu'une partie de ces n-paraffines s'est évaporée puisqu'à 80°C leurs tensions de vapeur sont élevées;

A partir des résultats obtenus, nous pensons que la température de complexation favorable est de 60°C (faible tension de vapeur).

De toute les façons, quelque soit la température, le processus favorise l'une ou l'autre des n-paraffines à des degrés divers et qu'en définitif, le mélange recueilli ne favorise pas systématiquement et dans les mêmes proportions toutes les paraffines. Il est susceptible cependant d'être optimisé mais il est clair que chaque paraffine à la limite a ses conditions opératoires optimales. Ce qui est recueilli est un spectre qui globalement a la structure suivante.

- 1-  $nC_5$ .
- 2-  $nC_{11}$ .
- 3-  $nC_{12}$ .
- 4-  $nC_{14}$ .
- 5-  $nC_{16}$ .
- 6-  $nC_{18}$ .



\* Domaine favorisé en priorité.



FILTRAT à t=1h

T = 60°C

(Fraction : Kérosène)

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

C<sub>8</sub>

C<sub>8</sub>

Injection.

C<sub>16</sub>

C<sub>14</sub>

FRACTION

KÉROSENE

C<sub>8</sub>

C<sub>6</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

Injection.

C<sub>14</sub>

C<sub>16</sub>

FILTRAT à  $t = 1^h$

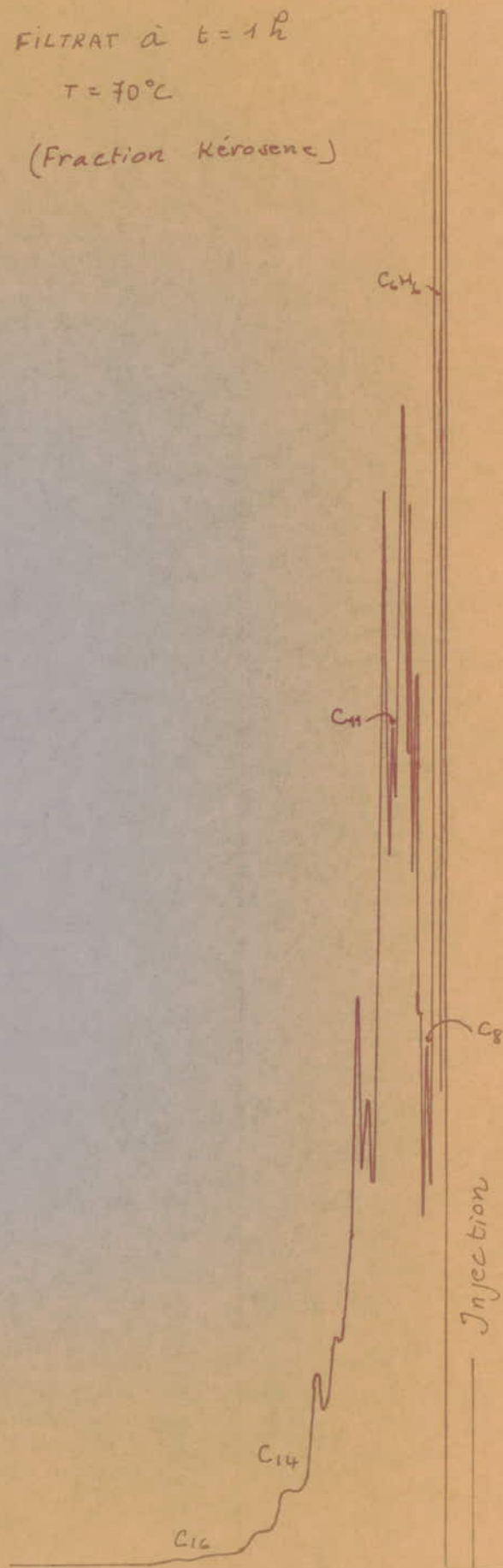
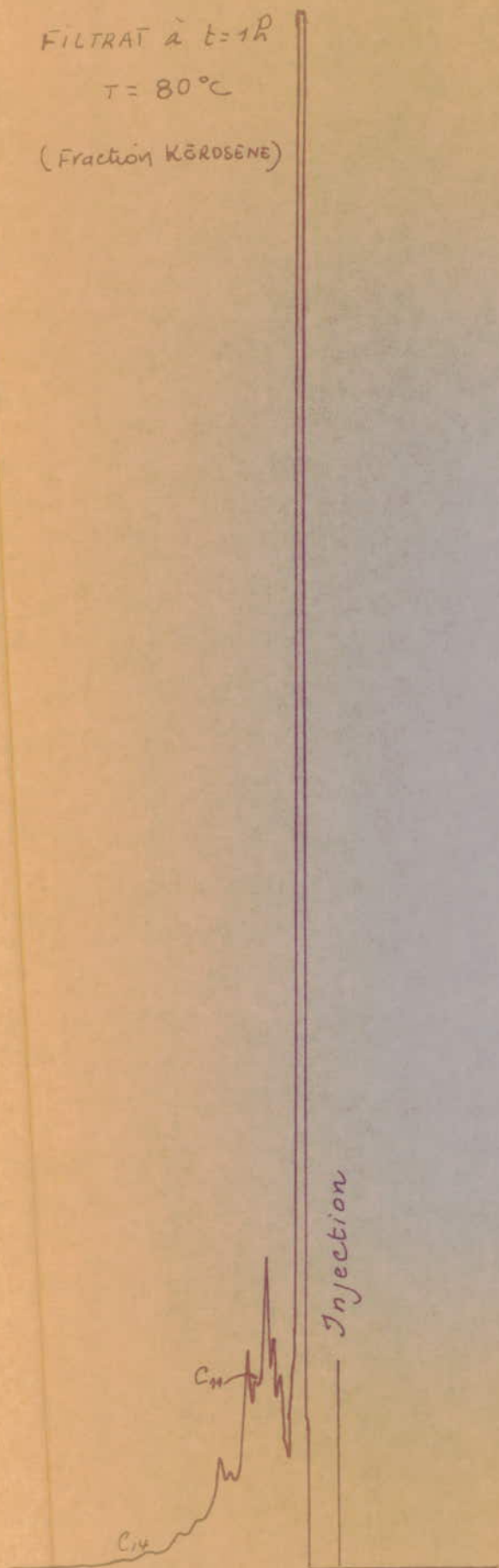
$T = 80^\circ\text{C}$

(Fraction KÉROSENE)

FILTRAT à  $t = 1^h$

$T = 70^\circ\text{C}$

(Fraction KÉROSENE)



## CONCLUSION GENERALE

Lors de cette étude, nous avons pu déterminer les conditions opératoires permettant de récupérer les n-paraffines de  $C_{12}$  à  $C_{22}$  se trouvant dans un mélange simple ou complexe.

Pour des mélanges simples (un ou deux alcanes + Benzène).

D'une façon générale:

1. La température joue un rôle important. La capacité de formation du complexe n-paraffines augmente avec l'augmentation de la chaîne paraffinique pour une température donnée. L'augmentation de la température entraîne la diminution du temps de contact permettant le maximum de récupération.

2. Pour une température donnée, l'augmentation de la chaîne paraffinique entraîne la diminution du temps de contact permettant de récupérer le maximum de n-paraffines.

3. La quantité d'urée nécessaire pour former le complexe augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

4. Nous avons pu à l'aide d'un nomogramme déterminer pour une normale paraffine donnée, la quantité maximale récupérable et le temps de contact nécessaire pour des conditions opératoires fixes (quantité d'urée, vitesse d'agitation, température).

Une tentative de détermination de l'influence du groupement  $CH_2$  pour des conditions opératoires fixes est plus judicieuse, elle fera l'objet d'une étude ultérieure.

5. Dans le cas des mélanges complexes telle que la fraction Kérosène, nous avons constaté que globalement l'indice de réfraction diminue, la complexation suit en gros les mêmes règles et que selon la température  $T$ , des catégories de normales paraffines seront plus ou moins favorisées.

La suite du travail serait d'étudier la complexation dans les conditions réelles (industrie) et pour des n-paraffines sélectionnées déterminer les conditions opératoires optimums.

Le passage au pilote sera la dernière étape de cette étude globale de complexation des n-paraffines de  $C_8$  à  $C_{22}$  et du passage aux fractions pétrolières.



## BIBLIOGRAPHIE

1. VLADIMIR - ALEXANDROVICH - MATISHEV  
Procédé de séparation d'alcanes normaux individuels à partir des  
matières premières provenant du pétrole.  
Brevet I.F.P N°2.362.804 27 Août 1976.  
P: 1 - 18.
2. J.S.SODAI, D.CHANDRA, MOHAN LALL et I.B.GOLAT.  
A vailability of normal paraffines in India.  
Research and industry India.  
Volume 22 année 1977  
P: 1 - 8.
3. PROCÉDE I.F.P. DE PRODUCTION DE PROTEINES  
ox - PARAFFINES.  
Revue de l'Institut Français du pétrole.  
JAN - FEV 1978 P: 101 - 110
4. SKIDANOVA ( N.I), BELYAEVA (A.I); ODINTSOVA (A.K); BONDARENKO (O.A)  
Etude du processus de déparaffinage par les carbanides du distillat  
d'un carburant diesel issu du pétrole de Stavropol.  
GROMENSKIJ NEFT Année 1976  
P: 49 - 51.
5. DANIEL SWERN.  
Urea and thiourea complexes in separation organic compounds  
vol 47, N°2 p:216-133
6. WILLIAM G; DOMASK; KENNETH A. KOBE.  
These studies on the général propriétés of urea and thiourea complexes  
show which substances do form complexes and what are the conditions of  
formation.  
Vol.34, N°4 p: 128 - 133.
7. Dr. INGE. A-HOPPE and DR. H-FRANZ.  
Low pour oils made by uréa Process.  
1957 vol 36 N°5 p:221 - 224.

8. Y.KUMAR, S.K-GHOSH, I.B-GULATI.  
Methyl - isobutyl - Kétone as dewasing solvent for lube stocks.  
Petroleum and Hydrocarbons- vol 5, N°4 January 1971.  
P: 132 - 141.
9. HERMANN - FRANZ.  
Urea dewasing process can yield normal paraffins.  
Hydrocarbon Processing. vol 44, N°9 Septembre 1965.  
P: 183 - 184.
10. M-BRENKEN and F-RICHTER.  
Urea dewasing expands feed choice.  
Hydrocarbon Processing. January 1979.  
P: 127 - 129.
11. EXTRACTION DES N-PARAFFINES; ISSUES DES FRACTIONS PETROLIERES PAR L'UREE.  
proposé par S.E CHITOUR; étudié par S.HADDOUM Janvier 1980.
12. P.LEFRINCE, A-CHAUVEL, J.P-CATRY, L-CASTEK  
Procédés de pétrochimie.  
P: 112 - 113.
13. Ch.VERNET.  
Biosynthèse des protéines à partir du pétrole.  
P: 213 - 225.
14. BOROVNE. VA EH.L; MARTYMENKO. A.G; BELOUSOV. A.N; OKHRIMENKO N.V.  
Relation entre la qualité des paraffines liquides produites avec le  
rapport des hydrocarbures et les N-alcanes dans le brut de base.  
AIF: GROZ N I NEFTEPERAD I NEFTEKHIMIA  
1977 vol 8 p: 22 - 23.
15. TERTERYAN.S.A; ABDULLAEV.E.Sh; MARDANOV.N.A; SAJLOV.A.G.  
Etude de l'influence du poids moléculaire des N-paraffines et de la  
nature du milieu sur la vitesse de formation du complexe d'urée.  
1973 N°3 p: 71 - 75.
16. OKHRIMENKO.N ; BAJBURSKAYA.EH.L; MARTYMENKO.A.G; LEDYASHOVA G.E.  
Déparaffinage des carburants diesel provenant des pétroles de TYUMEN  
par des solutions aqueuses de carbamides.  
1978 N°1 p: 39 - 40.
17. ... ..  
.....

17. R. BOULET, F. GUICHARD-LOUDET, P. MENRION, M. FOLET, M. RAYNAL,  
J. ROUCACHE, A. CORNU et J. ULRICH.  
Revue de l'I.F.F. Mars 1960.  
P: 315 - 339.
18. N.L SOULAGE and A.M BRIEVA.  
Journal of chromatographie, 10 1974.  
P: 365 - 371.
19. BALLERIN.  
Procédé de production de protéines ex-méthanol.  
Revue I.F.F. Janvier-Février 1978.  
P: 111 - 117.
20. D. BALLERINI.  
Procédé de production de protéines ex paraffines.  
Revue I.F.F. Janvier-Février 1978.  
P: 101 - 110.
21. EMBANWALL et F. BAUMANN  
Journal of G.e  
Aout 1964 P: 256 - 260.
22. R. RAFIN Technique de l'Ingénieur.  
J.2730.
23. Contribution à l'adsorption des n-paraffines sur tamis moléculaires  
proposé par S. ECHITOUR, étudié par R. AMARI 1977/1978.  
P: 14, 16, 18.
24. MARTIROSSOF.
25. A.A GOUNDIREV; L.P KAZAKOVA; N.V KARAI BAG.  
Influence des alcools sur le procédé de formation des complexes d'urée  
avec les normales paraffines solides.
26. KENNETH-A KOBE, WILLIAM-G. DOMASK.  
Extractive crystallization -- A new separation process Petroleum  
referier-vol 31, N°3 March 1952  
P: 106 - 113.



