

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

200

PROJET DE FIN D'ETUDES

الدرسة لوطنية العلوم الهندسية
— المكتبة —

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHÈQUE

Sujet : EXTRACTION DES NORMALES
PARAFFINES ISSUES
DES FRACTIONS PETROLIERES
PAR L'UREE

Proposé par : S. E. CHITOUR

Étudié par : S. HADDOUM

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mon oncle

A mes frères et soeurs

Je dédie ce modeste travail

MEMBRES DE JURY

PRESIDENT:

Monsieur RAHAL Professeur

EXAMINATEURS:

Monsieur BELLABES Maître de conférences

Madame DJELLAS Maître Assistante

Monsieur TASSART Maître Assistant

Monsieur CHITOUR Professeur

REMERCIEMENTS

Je tiens à renouveler mes remerciements et ma reconnaissance à Monsieur CHITOU pour l'aide et l'intérêt qu'il a porté à mon projet.

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

Mes remerciements s'adressent aussi à Messieurs:

M - OURARI, K-BENAMANI et Melle A- MEROUANE pour leur aide.

S O M M A I R E

	PAGE :
INTRODUCTION	1
- Bibliographie rétrospective	
I Introduction.....	2
II Voies utilisées pour l'extraction des N - paraffines.....	7
II-1 Séparation des hydrocarbures saturés.....	7
II-2 Séparation des N-paraffines par tamis moléculaire.....	9
II-3 Séparation des N-paraffines par l'urée.....	11
III Méthodes industrielles d'extraction des paraffines..	21
III-1 Les tamis moléculaires.....	22
III-2 La chlatriation à l'urée.....	22
III-3 Le déparaffinage aux solvants.....	23
- Etude expérimentale	
IV Etude expérimentale.....	24
IV-1 Introduction	
IV-2 Etude du mélange n octane - benzène.....	27
IV-3 Etude du mélange n dodécane - benzène....	41
IV-4 Etude du mélange n octane - n dodécane benzène.....	48
IV-5 Etude du mélange n tridécane - benzène...	56
IV-6 Etude du mélange n dodécane - n tridécane - benzène.....	57
IV-7 Etude du mélange n dodécane - n tridécane - n tétradécane - benzène.....	58
IV-8 Etude de la fraction simulée.....	59
IV-9 Tentative d'extraction des N - paraffines par l'urée à partir de la fraction pétrolière.....	66

INTRODUCTION

La séparation des hydrocarbures représente un des plus grands problèmes de l'industrie chimique.

Le but de notre travail est justement d'arriver à séparer les normales paraffines, en vue de les utiliser pour la fabrication de détergents biodégradables, de plastifiants, de protides pour l'alimentation du bétail et des volailles.

Les procédés les plus utilisés pour l'extraction des normales paraffines sont basés sur des procédés de séparation sur tamis moléculaire 5 A et des procédés de séparation par l'urée.

Nous nous intéresserons à ce deuxième procédé.

La première partie de notre travail consiste à étudier l'extraction des n- paraffines par l'urée, sur des mélanges d'alcanes et d'aromatique connus qualitativement et quantitativement.

La deuxième partie, va concerner l'extraction des n- paraffines à partir des fractions pétrolières simulées de telle façon à approcher les compositions des fractions pétrolières.

Enfin, la troisième partie qui concernera une tentative d'extraction des n- paraffines à partir de mélanges complexes telles que les fractions pétrolières.

Nous verrons d'ailleurs que le problème n'est pas facilement transposable du mélange simple à la fraction pétrolière.

BIBLIOGRAPHIE

RETROSPECTIVE

EXTRACTION DES NORMALES

PARAFFINES PAR L'UREE

I Introduction .

Les alcanes normaux, ou les paraffines normales, trouvent de larges applications dans divers domaines de la pétrochimie.

Ils s'emploient dans la production :

- * d'acides gras de synthèse.
- * d'alcools aliphatiques supérieurs.
- * d'alpha - oléfines.
- * de dérivés tensio - actifs bio dégradables. (notamment de détergents à action ménagée).
- * de paraffines chlorées utilisées dans la fabrication d'additifs pour huiles lubrifiantes.
- * de tissus et de papiers ignifugés.

L'un des domaines essentiels d'application des alcanes normaux est la synthèse microbiologique , 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 sévères sont imposées quant à la teneur en matière de base, à savoir en alcanes normaux proprement dits, et en impuretés - essentiellement en hydrocarbures aromatiques, des alcanes normaux qui constituent des matières premières de toutes les fabrications sus indiquées.

Les conditions les plus strictes concernent les matières premières destinées à la fabrication des alcools aliphatiques supérieurs, des protides artificiels et des sulfonates biodégradables qui s'obtiennent par sulfoxydation. Ces matières premières ne doivent pas contenir plus de 0,01 % d'hydrocarbures aromatiques (1) .

De telles matières premières ne doivent pas contenir moins de 99,9 % de la substance de base, alors que pour la production des protides, elles doivent être entièrement exemptes de benzopyrene - 3 -4 qui est un composé cancérogène.

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. (2) .

- * 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 $50 \mu g l^{-1}$ de thiamine et $10 \mu g l^{-1}$ de biotine dans le cas du méthanol.
- * non toxicité des n - paraffines pour les levures.
- * grande stabilité de la culture .

Le procédé I F P a été utilisé sur différentes coupes paraffiniques dont la liste est indiquée sur le tableau 1 . Ces coupes étaient obtenues soit par extraction sur tamis moléculaires précédant, ou un traitement à l'acide, ou un traitement d'hydrogenation, soit par le procédé de separation à l'urée .

tableau 1 - coupes paraffiniques testées (3) .

I n - paraffines obtenues par extraction sur tamis moléculaire suivie d'un traitement à l'acide.

- . n - paraffines B . P .
- . n - paraffines lequichemica.
- . n - paraffines leuna - Werke.

II n - paraffines obtenues par extraction sur tamis moléculaire suivie d'un traitement d'hydrogenation.

- . n paraffines Ilabofina .

III n paraffines obtenues par le procédé à l'urée.

- . n - paraffines Texaco.
 - . n - paraffines I . F . P
-

tableau 5 - Resultats obtenus avec les differentes coupes testées .

Designation de la coupe	(h ⁻)	rendement (%) .
BP	0,28	110
BP + 1 % Aromatiques	0,22	93
BP + 1 % Naphtenès	0,24	97
Liquichemica	0,28	114
Leuna - Werke.	0,27	110
Labofina.	0,21	83
Texaco.	0,21	80
I.F.P.	0,20	82

D'après les résultats du tableau 3, on peut voir, que les meilleures 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 des coupes composées principalement de n - paraffines C₁₄ à C₁₇. 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 benzo - pyrène doit être inférieure à 1 p.p.b. On constate aussi l'effet inhibiteur causé par la présence en trop grande quantité de composés aromatiques et naphténiques.

Remarque.

Nous pouvons utiliser comme substrat, ou source de n- paraffines le gaz-oil.

Voici les caractéristiques de deux gaz-oils : un Irak et un Hassi-Messaoud (4). rassemblées dans le tableau . 4

tableau 4 Deparaffinage du G . O

	Irak		Hassi- Messaoud	
Distillation.	244 - 371		264 - 380 .	
Congelation °c .	Alimentation	effluent	Alimentation	Effluent
	7,7	0,4	+2	-37 .
Paraffines	-1	-25	4,5	0,2 .
% poids				

L'alimentation Irak avec 7,7 % de paraffines cristallisables à un point de congélation à - 1°c ; l'effluent ne contient plus que 0,4 % de paraffines et se congèle à - 25°c . L'amélioration du GO de Hassi-Messaoud., beaucoup moins paraffineux, reste du même ordre .

Point de congélation .	Alimentation .	+ 2°c
	Effluent	- 37°c.

On peut voir d'ailleurs la différence de consistance de l'alimentation et de l'effluent .

Dans le cas de celui de l'Irak, aux environs de - 5°c, la matière première est solide, alors que le produit raffiné est parfaitement liquide et limpide.

Les paraffines indésirables ont été transformées en protéines. Le produit fini est une farine beige clair que nous appelons concentré de protéines -Vitamines. Voilà donc ce que nous permet la fermentation pétrolière .

II . Voies utilisées pour l'extraction des N - paraffines .

Il existe plusieurs procédés de séparation des normales paraffines à partir des matières premières provenant du pétrole.

Les techniques telles que : la distillation, la cristallisation ne nous permettent pas de séparer les composés à points d'ébullition voisins.

Les procédés les plus utilisés sont :

- Séparation des alcanes normaux sur tamis moléculaires 5 A
- Procédé prévoyant la mise en oeuvre du carbamide (urée)

Ce procédé est le plus intéressant pour la séparation des N - paraffines du pétrole .

II - 1 Séparation des hydrocarbures saturés .

II 1 - 1 Séparation par chromatographie liquide sur gel de silice .

Un pétrole brut doit subir un certain nombre d'opérations avant de pouvoir déterminer la teneur en paraffines normales. La figure 1 décrit les différentes opérations subies par le pétrole brut .

Ce type de séparation sur gel de silice est décrit par BOULET et collaborateurs (5) .

II 1 - 2 Séparation des hydrocarbures saturés d'un naphta en hydrocarbures paraffiniques et naphéniques.

Cette séparation a été étudiée par SOULAGES et BRIEVA (6) pour un naphta dont le point final est inférieur à 200°C . Ils ont utilisé la chromatographie en phase gazeuse avec comme phase stationnaire des tamis moléculaires type 13 X . Ils précisent que c'est une méthode rapide : 12 minutes pour une coupe C₅ - C₁₂°

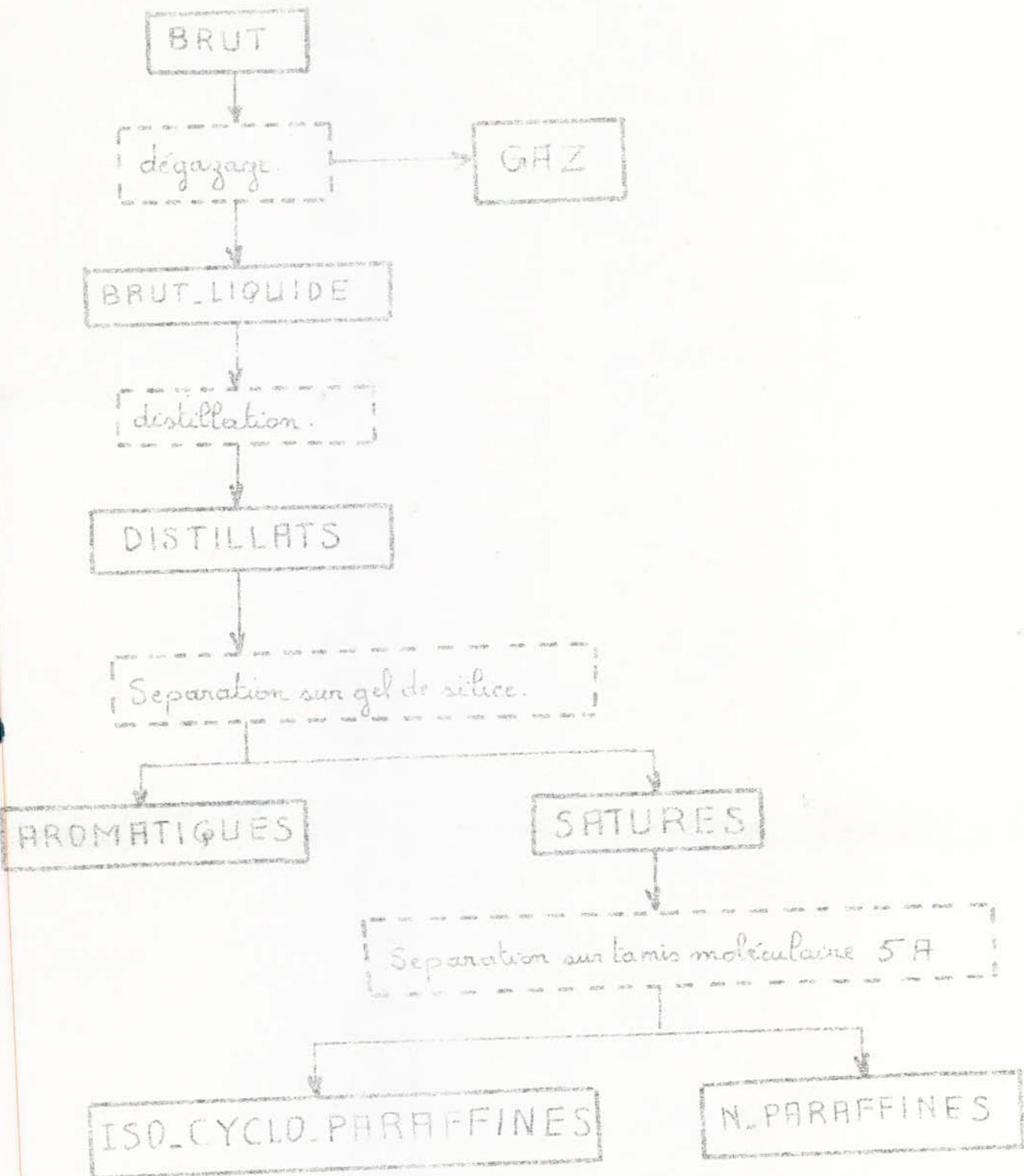


Figure n° 1

II 1 - 3 . Separation des paraffines par cristallisation

La fraction d'hydrocarbures est dissoute dans du chlorure de méthylène chaud dans le rapport solvant : échantillon de 10 : 1 .

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

Les paraffines sont ensuite dissoutes dans du tétrachlorure de carbone chaud et isolées par distillation (7) , (8) .

II - 2 . Separation des N - paraffines par tamis moléculaires.

II - 2 - 1 Les tamis moléculaires .- Définition .

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

On les prépare par cristallisation hydrothermique, à partir de gels d'alumino - silicates entre 20 et 175°C . (15) .

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

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

II - 2 - 2 . Différents types de tamis

Il existe différents types de tamis. Les tamis désignés par des lettres différentes ont des systèmes cristallins différents. A l'intérieur d'un même système cristallin, le diamètre effectif des pores varie suivant la nature de l'ion métallique chargé de neutraliser la charpente anionique des cristaux. C'est ainsi que, par échange de la majorité des ions sodium par des ions calcium, on passe des tamis 4 A aux tamis 5 A, le diamètre effectif des pores passant de 4,2 à 5 angströms.

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

Le tableau . 5 rassemble quelques propriétés des tamis moléculaires. (8) .

Designation .	3A .	4A .	5A	10X	13X
nature des cations	K	Na	Ca	Ca	Na
diametre effectif des pores en Å°	3	4,2	5	8	10
Molécules absorbées	H ₂ O.	H ₂ O, CO ₂ H ₂ S O ₂ NH ₃	N paraf- fines alcool superieur oléfines lineaires	Aromatiques isoparaffiniques naphtènes iso alcools.	

II - 2 - 3 Application à la separation des hydrocarbures

Les tamis moléculaires types 5A permettent de séparer des hydrocarbures à chaînes droites ou n - paraffines , des hydrocarbures à chaîne ramifiée ou cyclique .

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

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

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

- . le contact et la filtration.
- . La percolation .

II - 2 - 3 - 1 - Separation par contact et filtration .

L'insertion des n - paraffines sur des tamis moléculaires 5 A , s'effectue à relux en presence d'un solvant . (~~isooctane~~ ou benzène) , et la recuperation de ces normales paraffines se fait soit par destruction des tamis par H.F , soit par déplacement des n - paraffines par le n - pentane .

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

II - 2 - 3 - 2 - Separation par percolation .

La methode consiste à faire passer un echantillon de petrole (generalement une coupe d'hydrocarbures saturés) à travers une colonne de tamis moléculaire type 5 A et ceci en presence d'un eluant qui entrainerait les hydrocarbures non absorbés O' CONNOR et NORRIS (10) etudient une coupe 100° F - 600° F et utilisent comme eluant de l'isopentane . L'elution dure deux heures . La teneur en n - paraffines est determinée par pesée de la colonne avant et apres adsorption .

Pour la recuperation de ces n - paraffines , ils effectuent une extraction avec du n - pentane

II 2 - 4 - Separation des n - paraffines par chromatographie en phase gazeuse avec comme phase stationnaire des tamis moléculaires 5 A

Cette methode a été developpée par ~~BARALL~~ et BAUMANN (11) pour l'analyse des hydrocarbures normaux de C₇ à C₂₀ en presence d'hydrocarbures ramifiés dont la concentration varie de 0 à 99 % .

II - 3 Separation des normales paraffines par l'urée :

Les destillats et les autres produits raffinés se situant dans l'entervalle d'ebullition du kerosene et des destillats lourds sous vide ou residus peuvent être traités pour donner aussi bien des paraffines normales que des produits à bas point (a bas point d'ecoulement) . et ceci en utilisant l'urée .

Dans certains de ces procédés , on utilise le carbamide à l'état cristallisé , dans d'autres cas sous forme de ses solutions , notamment de solution aqueuse .

Le procédé utilisant l'urée peut être réalisé suivant plusieurs versions technologiques (1) , (13) variées utilisant des reacteurs soit avec brassage de la masse réactionnelle , soit avec pompage des matières premières à travers une couche fixe de carbamide cristallisé .

La matière première ne nécessite pas de pretraitement , le soufre et l'azote n'ont aucune influence sur ce procédé , l'hydrodesulfuration n'est pas recommandé . De plus , ce procédé n'exige pas de système de refrigeration , ce qui est très important surtout du point de vue économique .

Il faut signaler que le procédé d'extraction des paraffines par l'urée ne permet d'isoler à partir des matières premières qu'un ensemble de paraffins sans les separer en constituants individuels .

Les produits de paraffines peuvent être utilisés comme combustible pour moteur diesel , fuel oil léger etc . . .

Quand une grande quantité d'urée est ajoutée , les destillats peuvent être deparaffinés en donnant des produits ayant des points d'écoulement très bas , de plus le point de distillation final de la matière première est particulièrement critique dans la détermination du point d'écoulement obtenu par un tel procédé . En effet les points finaux élevés conduisent à des points d'écoulement élevés pour 2 raisons (20) :

* Les hydrocarbures non paraffiniques de haut point d'ébullition ont des viscosités élevées.

* Les composés non complexant contiennent des isoparaffines à hauts poids moléculaires .

Avec l'augmentation de l'entervalle d'ébullition des destillats , la portion des hydrocarbures isoparaffiniques et non paraffiniques ayant des points d'écoulement élevés , augmente considérablement de sorte que cette portion non complexante avec l'urée , sera le facteur de détermination .

Pour ces raisons , il n'est pas possible , en utilisant l'urée , d'obtenir à partir des bruts à base paraffinique , des huiles lubrifiantes ayant des points d'écoulement inférieurs à une certaine valeur.

Il existe d'autres procédés qui n'utilisent pas l'urée tel que le procédé . M D D W . (procédé . Mobil d'hydrodeparaffinage des destillats) (12) . qui est un procédé catalytique et qui permet de deparaffiner les destillats à point d'écoulement élevé , en éliminant sélectivement les longues chaînes des paraffines normales et monobranchées par craquage en essence et GPL .

Ce procédé permet de rendre maximum le rendement sur brut en GO et fuel domestique à partir d'un brut quelconque au détriment du rendement en fuel résiduel .

tableau 6 . réduction du point d'écoulement d'un GO L, bien 340-450°c

		Traitée	par .
	charge paraffineuse.	tamis moléculaire	(1). catalyseur M D D W .
point d'écoulement en°c.	+ 38	+ 4	- 21 .
teneur en paraffines normales % masse	25	0	3,6

(1) pour extraction des n - paraffines .

III - 3 - 1 Procédés de separation des N - paraffines par l'urée .

Il existe quatre procédés de separation des paraffines normales(14) par l'urée dont les informations sont disponibles .

a - Procédé Edeleanu of the Deutsch A G² utilisé depuis 1955 , il fut développé dans le but de produire des destillats pétroliers ayant de bas point d'écoulement . Mais ensuite , des améliorations ont été apportées a ce procédé afin de produire de normales paraffines .

Ce procédé emploie des solutions aqueuses d'urée .

b - Procédé NUREX , développé par Nippon Mining Co. of Japon, utilisé depuis 1967 . Il emploie l'urée solide et extrait les paraffines des destillats moyens .

c - Procédé UFA , développé en URSS depuis 1964 , extrait les paraffines des G.O.

d - Procédé MAFKI , développé par l'institut MAFKI Vezpren Hungary. D'une façon générale , le procédé de séparation des normales paraffines par l'urée se produit en 4 étapes . (24) .

* Formation du complexe cristallin par agitation du mélange d'hydrocarbures et de l'urée (solide ou en solution)

* Séparation des produits de réaction en une phase liquide et une phase solide : le complexe .

* Décomposition du complexe en une solution d'urée et de paraffines normales .

* Purification du produit recherché et régénération de l'urée et du solvant .

II 3 - 1 - 1 Isolation des n - paraffines du kerosène .

Le processus d'extraction des paraffines par l'urée est relativement simple.

L'urée , en présence d'un solvant : ether pétrole de point d'ébullition entre 40 - 70°C , et d'un activateur : méthanol dans ce cas, forme un complexe avec les hydrocarbures paraffiniques de la fraction de kerosène d'intervalle d'ébullition 240 - 350°C (13) .

Les hydrocarbures aromatiques , paraffiniques branchés et les composés cycliques sont volumineux et ne pourront donc pas s'insérer dans le complexe.

Le mélange est ensuite filtré , l'huile de paraffinée est séparée du solvant par évaporation . Le complexe est dissous dans l'eau chaude à la température de 80 à 90°C . Ces paraffines sont récupérées et l'urée est régénérée et peut être utilisée dans une autre expérience.

Les résultats de l'extraction des n - paraffines par l'urée sont données dans le tableau 7 .

Produits	Pour Point °c	indice de refraction n_D^{20}	Sp-gravity d_4^{20}	% en poids des hydrocarbures aromatiques.
matière première fraction (240-350°C)	- 6	1,5064	0,8911	42,0
produit de paraffiné	- 72	1,5126	0,9001	47,9
Paraffines	+ 24	1,4388	0,7942	1,27

Le très bas pour point du produit de paraffiné montre que les paraffines sont effectivement éliminées de la charge . Les paraffines obtenues ne sont cependant pas très pures , elles contiennent 1,27 % en poids d'hydrocarbures aromatiques .

Ce kérosène de paraffiné de pour point égal à - 72°C peut être utilisé comme diesel oil en hivers dans les régions froides .

Les produits de déparaffinage sont toujours analysés pour vérifier certaines propriétés. De plus, la charge et les paraffines obtenues (C_{10} à C_{24}) sont aussi analysées par chromatographie (la phase stationnaire de la colonne doit être du type SE . 30) .

II 3 - 2 Formation des complexes d'urée .

A présent , les plus importants et les plus largement utilisés sont les complexes d'urée pour les raisons suivantes .

- . disponibilité de l'urée
- . l'urée existe à bon marché
- . l'urée donne des complexes faciles à manipuler et ayant des propriétés intéressantes .

En fait , ce n'est qu'en 1939 *, que Bengen , un grand scientifique Allemand, a découvert par hasard , que l'urée formait des complexes cristallins avec les hydrocarbures à chaîne droite . (16) et c'est cette découverte accidentelle qui a mené au développement d'un nouveau procédé de séparation.

La thiourée forme également des complexes similaires avec les chaînes branchées et certains composés cycliques . Ce pendant elle est moins spécifique que l'urée dans sa réaction .

Les complexes cristallins peuvent être filtrés et manies physiquement comme la plupart des cristaux ordinaires .

Ainsi, si un mélange contenant de longues chaînes paraffiniques tel que le n hexadécane et des composés branchés tel que l'isooctane (Tri - Methyl 2,2,4 pentane .) , est agité dans une solution aqueuse d'urée ou une solution d'urée dans le méthanol ; un complexe cristallin se forme presque immédiatement entre l'urée et les n - paraffines, laissant les composés branchés dans la phase liquide (17) .

La formation du complexe est un processus exothermique, mais il n'est quand même pas nécessaire d'utiliser la réfrigération. D'autre part ; comme toutes les réactions chimiques usuelles, un équilibre chimique s'établit au cours de la formation du complexe. L'équilibre se déplace d'autant plus vers la formation du complexe que la longueur de la chaîne carbonée augmente .

La stabilité des complexes d'urée augmente également avec la longueur de la chaîne carbonnée. La chaîne maximale pour former un complexe d'urée avec les hydrocarbures est C_{50} , avec les esters C_{46} ; elles ne doivent pas être considérées comme des limites supérieures. Il n'existe pas de complexes stables au delà de $133^{\circ}C$: point de fusion de l'urée. Avec une chaîne de 7 au moins d'atomes de carbonnée, le complexe ne vit pas longtemps.

La longueur de la chaîne carbonnée doit être supérieure ou égale à huit atomes de carbone. Avec les aliphatiques, une chaîne de 8 atomes de carbone est la plus courte chaîne qui rend un complexe stable à la température ambiante, pour une longue période de temps (18).

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 liquide.

Les fractions pétrolières contenant peu de N - paraffines peuvent être déparaffinées par l'urée seulement; mais, quand la quantité de n - paraffines devient importante, on trouve que le mélange de la matière (huile brute) avec l'urée dissoute dans cette huile s'épaissit très rapidement en donnant une lourde pâte d'où l'intérêt de l'agitation et de l'utilisation d'un solvant.

La formation du complexe nécessite dans tous les cas, une agitation très énergique, pour que le contact entre les différentes phases soit meilleur.

En utilisant l'urée en sol, l'initiation et la durée de formation du complexe seront beaucoup plus **activées**.

II 3 - 3 Choix du solvant .

Quel est le meilleur solvant ?

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

II 3 - 3 - 1 Choix du solvant pour l'urée :

Les solvants les plus utilisés et les plus importants 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; 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.

En travaillant avec de l'urée en solution dans l'alcool, le procédé s'opère à une température plus basse, mais la régénération du solvant et de l'urée sera plus compliquée.

Par contre, dans le cas de solution aqueuse d'urée; il y a une très faible solubilité d'urée dans l'hydrocarbure, d'où minimisation du problème de régénération de l'urée. La solution aqueuse d'urée servira en même temps à former et à laver le complexe.

Toute fois, il est important d'utiliser de l'urée en solution dans un mélange d'eau et d'alcool méthylique.

II 3 - 3 - 2 Choix du solvant pour l'hydrocarbure.

D'une façon générale, le choix du solvant va dépendre (19) :

* de 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.

* de 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 : cela détermine les dimensions des filtres, c'est un facteur important.

* La différence de température entre celle de déparaffinage et le point de déparaffinat obtenu. Ce qui détermine les frais de la régénération.

* La regeneration du solvant : le solvant doit avoir une basse temperature d'ébullition , et une basse chaleur latente de vaporisation.

* La disponibilité et le prix du solvant .

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

Très souvent , en plus de solvant , on utilise un activateur , surtout dans le cas où le carbamide est insuffisamment pur . Comme activateurs, nous pouvons citer, l'acetone, le methyl- ethyl-cetone et les alcools spécialement le méthanol .

C'est ainsi que dans le procédé Edeleanu , basé sur l'utilisation de solutions aqueuses saturés d'urée , le chlorure de méthylène est choisi aussi bien comme solvant que activateur . (20) , (21) , (23) .

Ce solvant qui est donc ininflammable , entre en ébullition à la temperature de 41°C . Son avantage est que sa temperature d'ébullition se trouve dans le domaine de formation du maximum de complexe . La temperature peut être maintenu par simple évaporation d'une partie de solvant. La chaleur libérée par la formation du complexe sert à vaporiser un peu de solvant sans qu'une variation de temperature prenne place .

Enfin , le chlorure de méthylène est un solvant non corrosif et ne coûte pas cher .

En utilisant différents solvants , voici quelques résultats . La matière première est traité par 50 % en poids d'urée .

tableau N° 8 effets des différents solvants (21)

Solvants.	Rendements (% poids).		Point d'écoulement en °c. et pt de solidification °c.	
	Raffinat	paraffines	Raffinat	paraffine .
Benzol .	85,8 %	14,2 %	- 7	39,5
Tétrachlorure de carb	87,5	12,5	7	37,0
Chlorure de méthylène (CH ₂ CL ₂)	85,6	14,4	-16	40,0
Chlorure d'éthylène	85,0	15,0	-16	40,0
50:50.Chlorure de méthylène et chlorure d'éthylène.	85,0	15,0	-15	40,0

La matière première a une densité de 0,842 à 20°C et un point d'écoulement de 17°C .

II 3 - 4 Décomposition des complexes d'urée .

Les complexes d'urée sont détruits facilement par chauffage à partir de 130°C quand aucun solvant n'est utilisé. Dans ce cas , il résulte une couche supérieure formée de paraffines liquides et une couche inférieure d'urée fondue .

L'urée , qui est en général plus stable dans les conditions sèches , ne l'est pas en présence d'eau ou en solution aqueuse : . Cependant , à la température de 130°C , la décomposition de l'urée devient desagréable. En tenant compte de ceci , un problème compliqué se pose dans la manipulation de l'urée fondue lors de sa réutilisation .

Pour éviter ce problème , l'utilisation d'un solvant sera nécessaire.

* La méthode la plus satisfaisante (18) consiste à ajouter de l'eau chaude 80 à 90°C à ce complexe pour le dessoudre, nous obtenons ainsi 2 phases .

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

Les deux phases sont alors facilement séparées, il suffit d'utiliser une ampoule à décanter .

Les paraffines normales seront récupérées et l'urée est régénérée et peut même être réutilisée dans une autre expérience .

* Une autre méthode consiste à chauffer le complexe (18.) en présence d'un solvant non complexant tels que le benzène, l'isooctane ou le tétrachlorure de carbone dans lesquels l'urée est insoluble .

II 3 - 5 Analyses des produits du déparaffinage

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées afin de vérifier la teneur en n - paraffines aussi bien dans le déparaffinat que dans le complexe d'urée .

Parmi ces méthodes , nous pouvons citer

- * méthode de mesure d'indice de réfraction .
- * méthode d'absorption dans l'infra rouge .
- * méthode d'absorption dans l'ultra violet .
- * méthode d'analyse chromatographique qui est la plus importante .

III Méthodes industrielles d'extraction des paraffines .

Les divers traitements possibles pour l'obtention des paraffines. dépendent dans une large mesure de la nature de la charge.

On peut distinguer 3 types de charges :

- Les kerosènes
- les gaz Oils
- Les coupes lubrifiantes.

Il leur correspond trois catégories de traitement (22.).

III - 1 les tamis moléculaires .

Les tamis moléculaires s'adaptent aux divers G.O. pour donner des paraffines . C₁₂ - C₁₄ et C₁₄ - C₁₈ principalement . Ils sont mis en oeuvre par 2 types de techniques .

a) Les procédés discontinus au cycliques .

Ces procédés ont lieu en phase vapeur .

- * " ISOSIV " de Linde (Union Carbide)
- * " T.S.F " de Texaco .
- * Les procédés de B.P.
- * Esso Standard .

dont la particularité est d'employer l'ammoniac au lieu du pentane comme agent de déplacement pour la desorption .

b) Les procédés continus .

" Molex " de U.O.P. qui opère en phase liquide et dont la continuité du fonctionnement est obtenue par un grand nombre de lits qui sont tour à tour desservis par un système spécial de distribution des fluides.

III - 2 La chlatriation à l'urée .

La chlatriation à l'urée s'applique d'une manière générale aux kerosènes et aux GO et repose sur le fait que l'urée forme un chlatriate avec les paraffines normales .

Les techniques employant cette méthode se différencient par la mise en oeuvre de l'urée .

a) Mélange de l'urée à l'état solide avec la charge à traiter. Les procédés sont de :

- * Sonneborn .
- * Mendeleev Institute .
- * et plus récemment le procédé Nurex de Nippon Mining .

b) Percolation à travers un lit fixe d'urée, supportée ou non. Les procédés sont de :

- * Ashland .
- * Philips .
- * Monsanto .
- * Gulf etc .

c) Contact entre une solution d'urée et la charge .

* A faible concentration : Shell , B.P

* Concentration élevée : Edeleanu .

III - 3 Le deparaffinage aux solvants .

Il est plus particulièrement adapté au traitement des coupes lubrifiantes et il conduit à l'obtention des paraffines à l'état solide. Les principaux solvants utilisés sont les plus souvent : la methyl - ethyl-cetone seule ou associée au toluène et, à un moindre degré le propane. (ESSO), le mélange dichlorethane - chlorure de méthylène (procédé Di - Me d'Edeleanu) , la methyl isobutyl cetone (Union Oil .).

ETUDE

EXPERIMENTALE

IV Etude expérimentale .

IV - 1 Introduction .

Le but de ces travaux est d'arriver à extraire les normales paraffines du pétrole brut .

Dans un premier temps nous avons travaillé sur des mélanges binaires connus quantitativement et qualitativement et contenant seulement :

- 1 - un aromatique et un alcane .
- 2 - puis un aromatique et un alcane plus lourd .

Ensuite , dans une seconde étape , nous utiliserons les mélanges suivants en complexe avec l'urée .

- 1 - un mélange d'alcane et l'aromatique
- 2 - une fraction pétrolière simulée à partir du pourcentage de chaque famille d'hydrocarbures contenus dans cette fraction .

3 - enfin la fraction pétrolière elle - même .

Nous avons adopté le plan d'étude suivant :

1 - Etude d'un mélange de n - octane - benzène en faisant varier différents paramètres (quantité d'urée , temps de formation du complexe , température de formation du complexe) , et analyse par réfractométrie et chromatographie en phase gazeuse . (voir annexe).

2 - Etude du mélange n - dodécane - benzène en faisant varier les mêmes paramètres , l'analyse s'est faite par chromatographie en phase gazeuse .

3 - Etude du mélange n - octane - n - dodécane - benzène , en faisant de même varier les paramètres étudiés précédemment .

4 - Etude du mélange n tridécane - benzène dans les mêmes conditions.

5 - Etude du mélange n dodécane - n tridécane - benzène .

6 - Etude du mélange n dodécane - n tridécane - n tétradécane - benzène.

7 - Etude d'une fraction pétrolière simulée .

8 - Tentative d'extraction des paraffines par l'urée à partir de la fraction pétrolière elle - même .

Le procédé et le schéma d'extraction des n - paraffines sont donnés par les figures 1 et 2 .

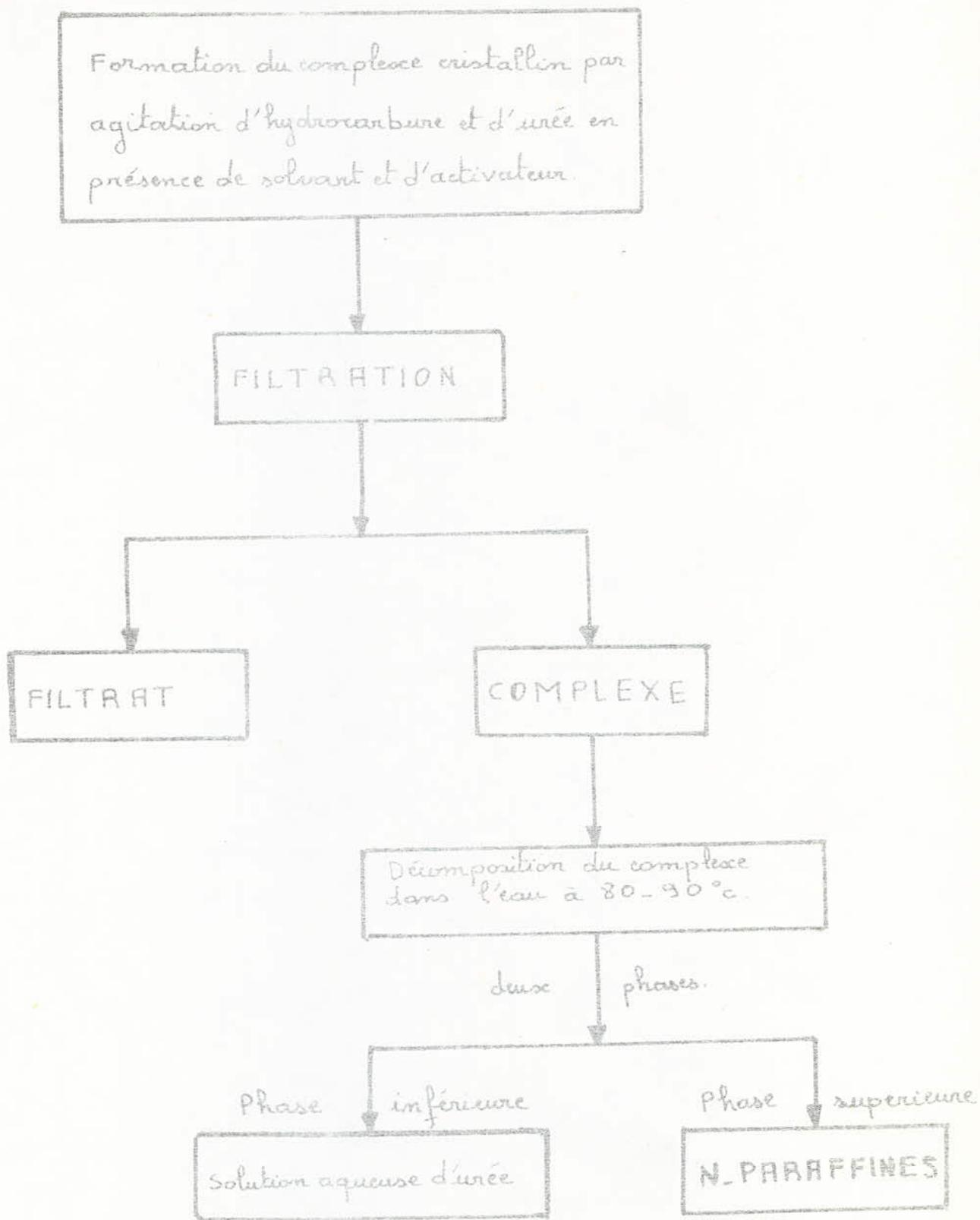
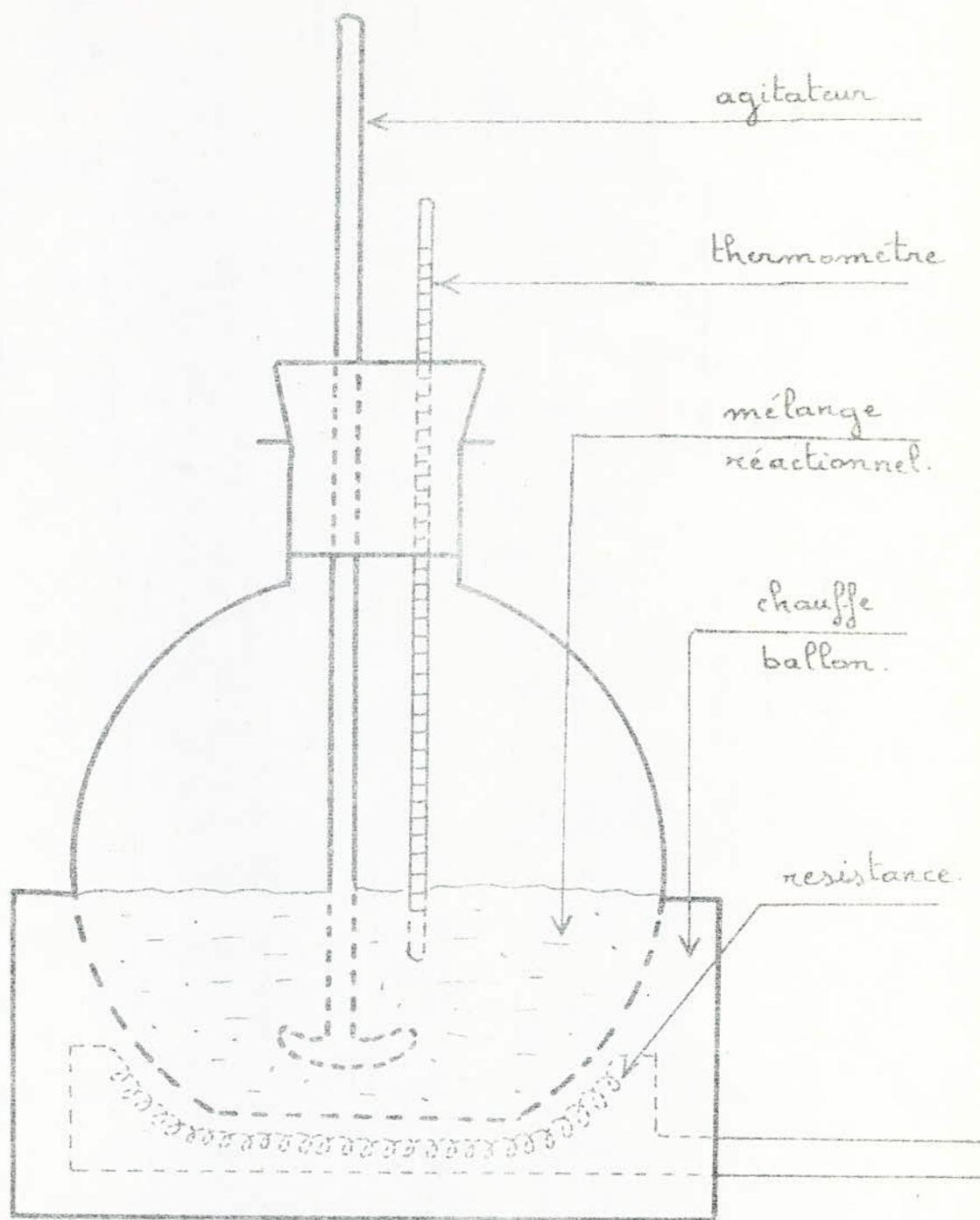


Figure n° 1



SCHEMA POUR EXTRACTION DES N-PARAFFINES

IV - 2 - Etude du mélange n - octane - benzène .

IV - 2 - 1 Experience n° = 1 : complexation du n - octane par l'urée

10 grammes d'urée sont mélangés dans un ballon avec 10ml de solution n octane - benzène dont la concentration est déterminée par mesure d'indice de réfraction .

L'etalonnage du réfractomètre conduit aux valeurs données dans le tableau IV-1 correspondant à la courbe n°=1

$\%V_{n-C_8}$ / mélange n-C ₈ - benzène	20 n D	$\%V_{n-C_8}$ / mélange nC ₈ - benzène	20 n _D
0	1,4963	50	1,4450
5	1,4926	60	1,4342
10	1,4865	70	1,4241
20	1,4760	80	1,4137
30	1,4660	90	1,4023
40	1,4550	100	1,3948

tableau IV - 1

Nous avons fixé une temperature de 50°C et une durée de chauffage d'une heure .

* Résultats

Nous n'obtenons pas de complexe . Nous avons quand même mesuré les indices de réfraction des mélanges initiaux et finaux.

Les valeurs trouvées sont données dans le tableau V - 2 .

compte n° 1

n_D^{20}

1,500

1,480

1,460

1,440

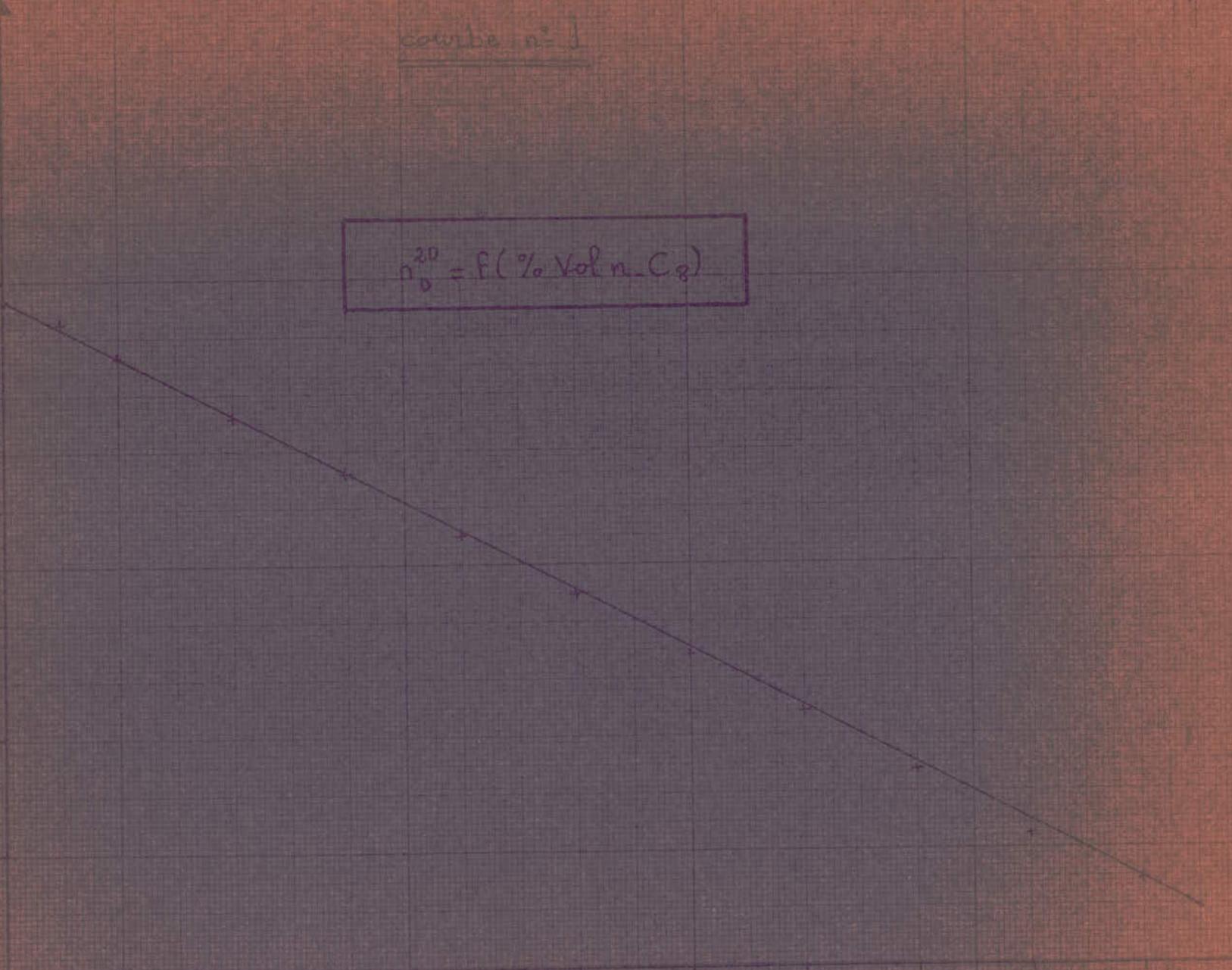
1,420

1,400

1,380

$$n_D^{20} = f(\% \text{ Vol n-C}_8)$$

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
% Vol n-C₈



Mélange initial		Mélange final	
%Vol n-C ₈ /mélange n - C ₈ - benzène	n _D ²⁰	%Vol n-C ₈ /mélange n - C ₈ - benzène	n _D ²⁰
25	1,47005	32	1,4632
42	1,45 35	54	1,4411
60	1,4350	75	1,4197
80	1,41 45	93	1,4005

tableau IV - 2 .

On constate que , contrairement à ce que prévoient les auteurs, le pourcentage en volume de n - C₈ augmente dans le mélange final.

Cette augmentation est due vraisemblablement à l'évaporation d'une partie de benzène qui a une tension de vapeur supérieure à celle du n - C₈ à la température d'étude de 50°C .

Nous avons répété les mêmes expériences à des températures différentes (60 et 70°C) mais le résultat reste le même puisque nous obtenons pas de complexe .

* commentaire .

La non complexation du n - octane par l'urée peut provenir des causes suivantes :

- 1 - la quantité d'urée pourrait être insuffisante .
- 2 - la température de réaction qui n'est pas appropriée .
- 3 - la durée de chauffage .
- 4 - la nature de la paraffine à complexer, car nous savons que la facilité de formation du complexe est d'autant plus grande que la longueur de la chaîne hydrocarbonée est importante (18) .

Or le n - octane est la plus courte chaîne qui puisse former un complexe stable à la température ambiante

5 - enfin , de l'absence de solvant et d'activateur.

*V.2 - 2 Experience n°= 2 : Influence de la quantité d'urée sur le mélange octane-benzène

Nous avons changé les conditions opératoires précédentes, et nous avons travaillé avec une quantité plus importante d'urée en présence de solvant et d'activateur.

Le mélange suivant a été utilisé .

- . 10 ml n-octane (n-C₈).
- . 10 ml alcool éthylique (C₂ H₅ OH) comme activateur .
- . 10 ml eau (H₂ O) comme solvant .
- . 30 ml benzène (C₆ H₆) comme solvant .
- . 30 grammes d'urée ((NH₂)₂ C O).

Nous avons réalisé les expériences à des températures de 50, 60 et 70°C .
La durée de chauffage restant toujours d'une heure.

Dans les trois cas , nous obtenons le complexe. (phase solide) que nous filtrons .

Le complexe est ensuite détruit dans 10 ml d'eau chaude à 80- 90°C .et donne:

- une phase supérieure organique
- une phase inférieure.

* Resultats :

Afin de savoir ce que pourront contenir le filtrat et les deux phases du complexe dissous, nous avons mesuré les indices de réfraction, ces valeurs figurent dans le tableau V - 3 .

Les indices de réfraction des mélanges initiaux sont :

- . 10 ml C₈ + 10 ml C₂ H₅ OH + 30 ml C₆ H₆ $n_D^{20} = 1,442.$
- . 10 ml H₂ O + 30 g urée $n_D^{20} = 1,412 .$
- . 10 ml C₈ + 10 ml C₂ H₅ OH + 30 ml C₆ H₆ $n_D^{20} = 1,4647$
+ 10 ml H₂O + 30 g urée.

n _D ²⁰	T°c		
	50°c	60°c	70°c
Filtrat	1,4593	1,4590	1,4595
phase superieure du complexe dissous	1,396	1,396	1,396
phase inferieure du complexe dissous	1,4050	1,4054	1,4052

tableau IV - 3

* commentaire .

1 - La phase superieure du complexe dissous n'est autre que du n- octane, puisque son indice de réfraction se rapproche beaucoup de celui de l'octane pur (1,396 et 1,395) . Cependant la quantité obtenue est très faible dans les trois cas. C'est pourquoi d'ailleurs nous ne pouvons pas travailler avec des petits volumes d'octane, car nous n'obtenons que des traces de phase organique qu'on ne peut récupérer par la suite.

2 - L'indice de réfraction de la phase inferieure du complexe se rapproche de celui du mélange d'urée et d'eau , donc cette phase pourrait être la solution aqueuse d'urée .

3 - L'indice de réfraction du filtrat augmente par rapport à celui du mélange octane - alcool - benzène; ce qui signifie que le pourcentage volumique du n - octane a diminué au profit de celui du benzène.

Cette méthode d'analyse par réfractométrie confirme bien la présence du complexe mais elle ne peut être utilisée que qualitativement car elle n'est pas précise .

Nous utiliserons la méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse qui est une méthode beaucoup plus sensible .

IV 2 - 3 - Expérience n°= 3 : Influence de la température sur la quantité de produit évaporé .

Nous avons traité le mélange réactionnel suivant :

- . 10 ml n C₈
- . 10 ml C₂ H₅ OH .
- . 10 ml H₂ O
- . 30 ml C₆ H₆
- . 10 grammes d'urée .

à différentes températures . Pour chacune d'elles , nous avons calculé la quantité de produit évaporé .

* Résultat

1 - Le tableau IV - 4 donne la quantité évaporée en fonction de la température T .

T°c	Poids du mélange réactionnel initial (en grammes)	Poids final après réaction (en grammes)	quantité évaporée .
50	60,695	54,121	6,574 .
60	60,695	49,043	11,652.
70	60,695	33,086	
80	60,695	18,459	42,236
100	60,695	9,914	50,781.

tableau IV - 4

Nous avons remarqué que les résultats variaient notablement Selon la température , il se forme toujours un complexe, mais quand nous laissons le mélange pendant une heure, les quantités évaporées de chacun des composants du mélange sont vraisemblablement proportionnelles aux tensions de vapeurs de ces composés aux températures données.

Donc, dans le souci d'avoir des résultats reproductibles, il nous a fallu chercher la température optimum qui favorisant à la fois la formation du complexe, ne favoriserait pas la tension de vapeur des constituants du mélange (ces deux paramètres variant en sens inverse l'un de l'autre).

En fait, plus la paraffine aura une longueur de chaîne important, plus il nous sera possible d'utiliser une température plus importante .(80-90°C)et meilleure sera la récupération de la paraffine par l'urée.

L'analyse par chromatographie des différents produits obtenus lors de ces expériences (filtrat , phases supérieures et inférieures du complexe détruit dans l'eau) a été réalisé sur un appareil HEWLETT - PACKARD- 5720 A

Nous avons travaillé sur la colonne suivante :

Squalane , HP - chrom . W

AWDMCS 80 - 100/ mesh .

8 feet , 5 pouces .

Les conditions opératoires sont :

Pression d'entrée	2 bars
nature du gaz vecteur	Helium
débit du gaz vecteur	12 ml/minute
température du détecteur à catharomètre	200°C
température de la colonne	100°C
température de la chambre d'injection	150°C
Intensité du courant de filament	200mA
vitesse du papier d'enregistrement	30 inch/heure
quantité de produit injectée	0,5 microlitres + 9,5 microlitres d'air

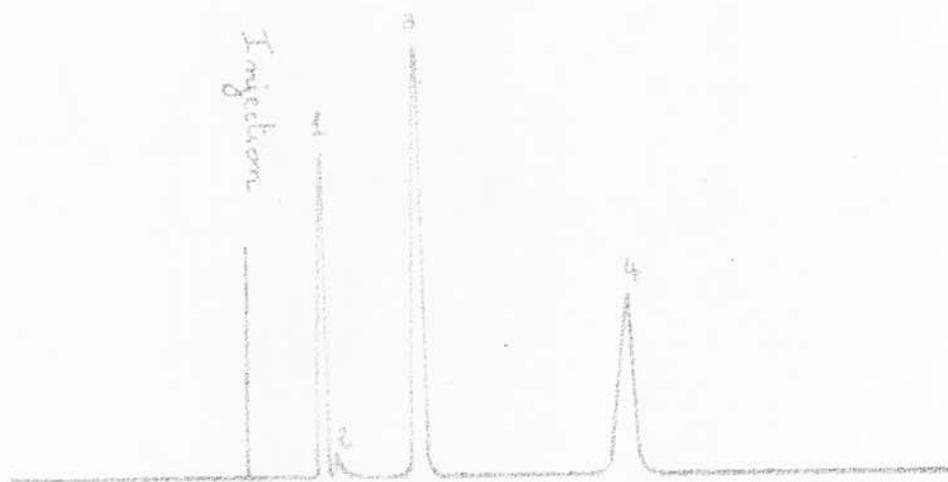
Les spectres obtenus sont donnés par les courbes n°= 2,3, et 4 correspondant aux températures de 50, 80 et 100°C.

* Commentaire

1 - Pour 50 , 60 et 70°C, l'absence du complexe pourrait être due à une insuffisance de la quantité d'urée, puisque dans l'expérience n°= 2, nous avons réussi à former le complexe en travaillant dans les mêmes conditions opératoires sauf que la quantité d'urée était de 30 grammes.

courbe n° 2

$T = 50^{\circ}\text{C}$



Pic n° 1 : air

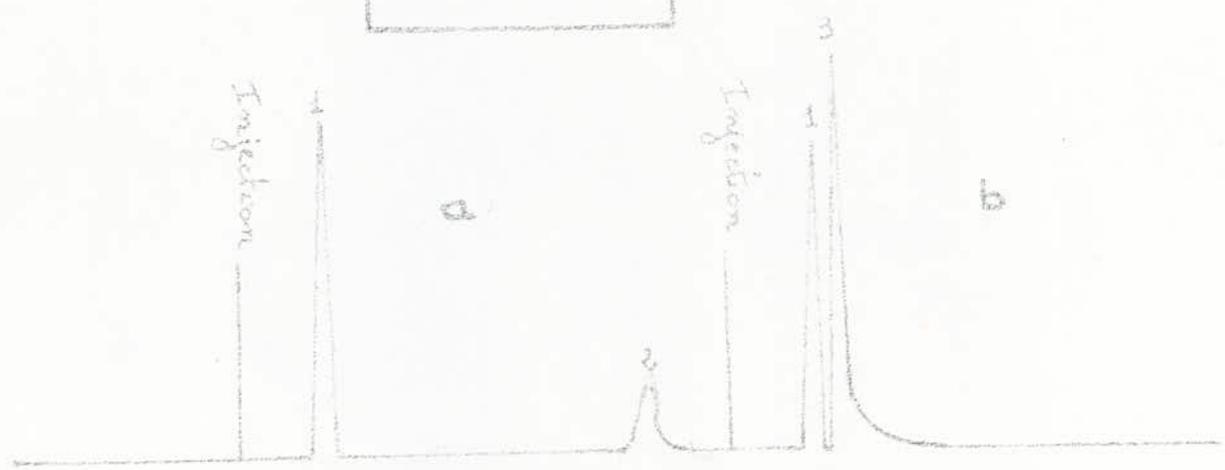
Pic n° 2 : eau ou alcool.

Pic n° 3 : benzène

Pic n° 4 : n-octane.

courbe n° 3

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

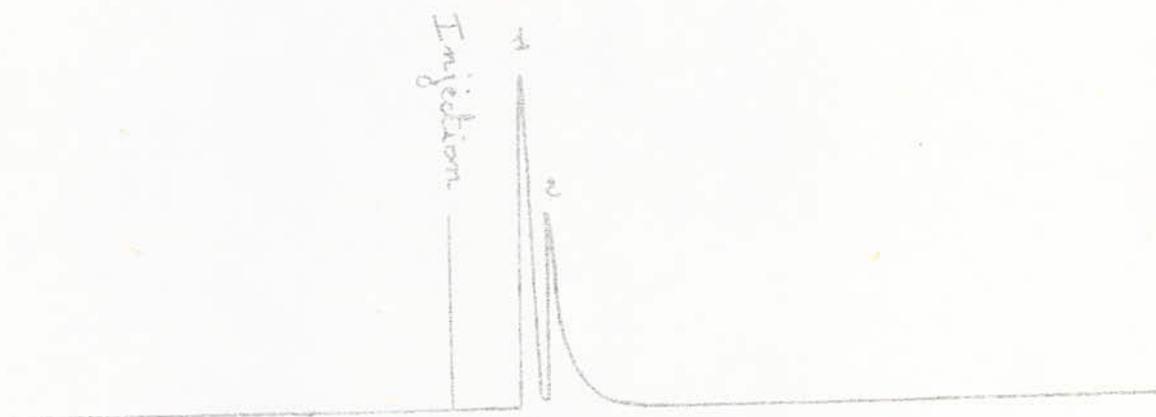


- Pic n° 1 : air
- Pic n° 2 : n-octane.
- Pic n° 3 : eau.

- a → Phase supérieure du complexe dissous dans l'eau à 80°C.
- b → Phase inférieure ou solution aqueuse d'urée.
- c → Filtrat.

courbe n° 4

$T = 100^{\circ}\text{C}$



Pic n° 1 : air

Pic n° 2 : eau (solution aqueuse d'urée)

2 - Pour 80°C, nous avons obtenu le complexe; nous constatons d'après les chromatogrammes que :

- le filtrat ne contient aucune trace de benzène, ni d'octane.
A 80°C, la tension de vapeur du benzène est importante, ce qui explique la disparition du pic de benzène.

- la phase supérieure du complexe dissous est du n - octane, cependant la quantité obtenue est faible .

3 - Pour 100°C, nous n'obtenons enfin de réaction qu'une phase solide. La destruction de celle - ci par de l'eau à 80°C donne uniquement une solution aqueuse d'urée, ce qui est bien confirmé par l'absence de filtrat (tous les composants s'étant évaporés) .

IV - 2 - 4 - Expérience n°= 4 : Influence de la température T et de la durée de chauffage t sur la formation du complexe.

Nous avons travaillé avec le même mélange réactionnel que celui de l'expérience n°= 3 .

Le tableau IV - 6 résume les résultats trouvés

T°C	t(minutes)/%Vol nC ₈	15	30	60	120
50	Filtrat	2 phases	2 phases	2 phases	2 phases
	phase supérieure du complexe dissous	*	*	*	*
60	Filtrat	2 phases	2 phases	2 phases	2 phases
	phase supérieure du complexe dissous	*	*	*	*
70	Filtrat	2 phases	2 phases	2 phases	2 phases
	phase supérieure du complexe dissous	*	*	*	*
80	Filtrat	2 phases	2 phases	1 phase	pas de filtrat
	phase supérieure du complexe dissous	traces	2%	5%	traces .

(* pas de complexe .)

tableau IV - 5

* Commentaires .

Nous voyons que pour 50,60 et 70°C , quelque soit la durée de chauffage, il n'ya pas formation du complexe. Nous retrouvons à la fin un mélange semblable à celui de départ, c'est à dire contenant le benzène, l'octane, l'eau.

Ce n'est qu'à partir de 80°C que le complexe commence à se former. Nous avons récupéré le maximum de n - octane pour une durée de chauffage d'une heure. Le filtrat ne contient aucune trace d'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. D'autre part, la température d'ébullition du n-octane est de 125,7°C et vue la température de décomposition du complexe dans l'eau chaude à 80 - 90°C , nous supposons qu'une partie importante de n - octane pourrait s'évaporer à cause de sa tension de vapeur.

De même , nous ne retrouvons plus le benzène dans le filtrat , car celui - ci bout à 80°C , comme nous travaillons à la même température, le benzène s'évapore complètement .

En maintenant la température de 80°C pendant deux heures, nous aboutissons à une seule phase solide sans filtrat. La décomposition d'un tel complexe ne donne que des traces de n - octane.

Si nous travaillons à des températures plus élevées, 100°C , non seulement, nous n'avons plus de filtrat mais en plus la décomposition de la phase solide par l'eau à 80°C ne donne qu'une solution aqueuse d'urée .

IV - 2 - 5 - Expérience n°= 5 : Influence de la quantité d'urée sur la formation du complexe .

Comme une température de 80°C et une durée de chauffage d'une heure donne de meilleurs résultats , nous avons gardé ces deux paramètres constants et nous avons répété les essais précédents en faisant varier la quantité d'urée.

* Resultat

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV - 6 .

La courbe n°= 5 donne la variation du pourcentage volumique de n-C₈ en fonction de la quantité d'urée utilisée .

quantité d'urée en grammes	10	15	20	30
Pourcentage volumique de n-C ₈ récupéré lors de la destruction du complexe dans l'eau à 80°c	5	8	12	15

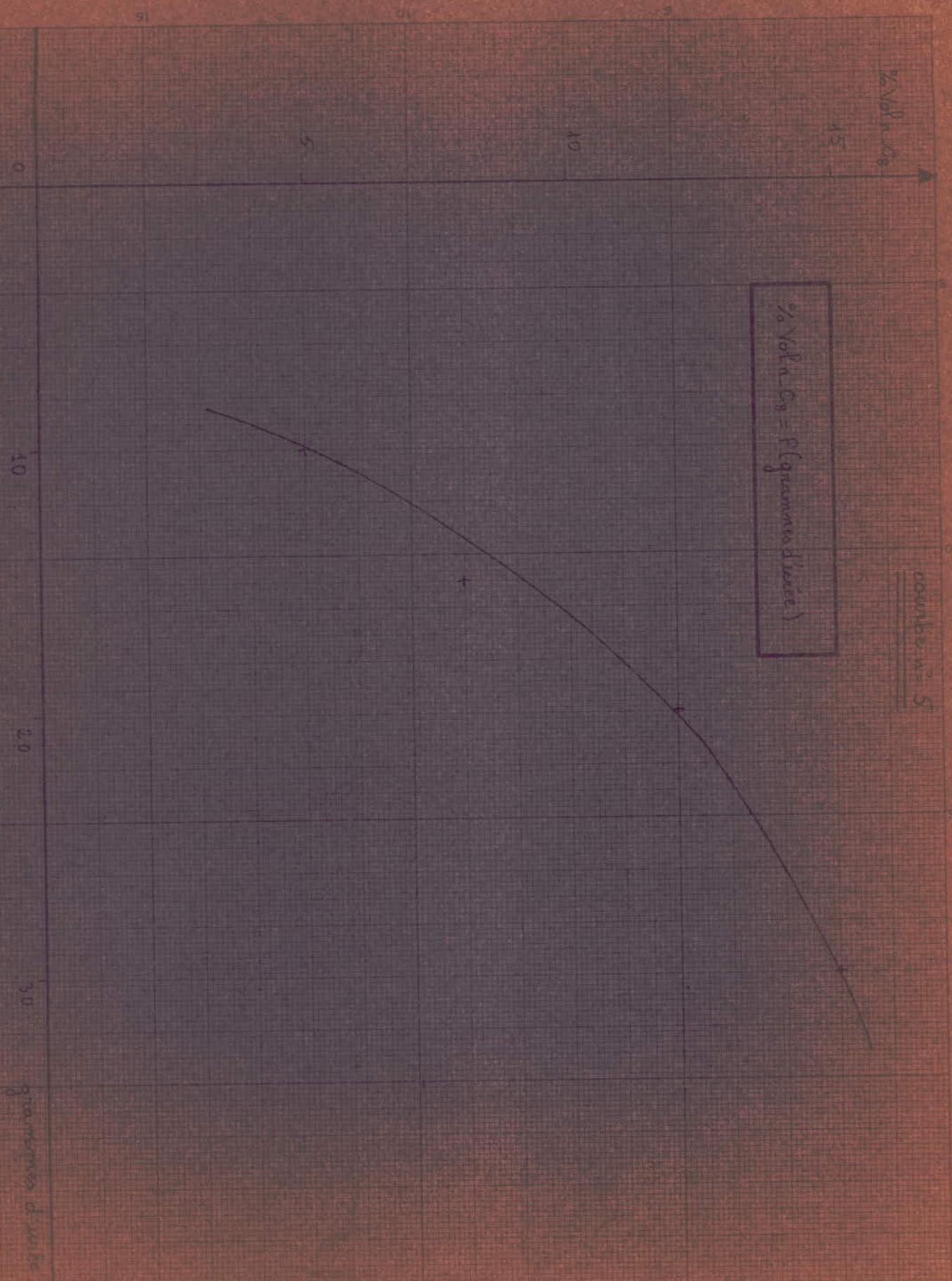
tableau IV - 6

* Commentaire

Pour chaque cas étudié , l'analyse chromatographique montre qu'il n'y a aucune trace d'octane ni de benzène dans le filtrat.

Nous constatons par ailleurs que le % Vol n - C₈ augmente quand la quantité d'urée augmente. On doit donc utiliser de grandes quantités d'urée pour pouvoir complexer le maximum de paraffines .

Il faut cependant remarquer que le n - octane est la " plus petite paraffine complexable " , les conditions de complexation sont de ce fait difficiles à cerner, les expériences suivantes avec des paraffines plus longues permettent d'avoir des conditions opératoires plus douces .



% Vol'n Co

number n = 5

% Vol'n Co = f(grams of water)

0

5

10

15

10

20

30

grams of water

+

+

+

IV - 3 - Etude du mélange n - dodécane - benzène

IV - 3 - 1 - Expérience n°= 6 : Influence de la température.

** Complexation du n - dodécane par l'urée .

Nous mélangeons dans un ballon :

- 10 grammes d'urée
- 10 ml n - dodécane (n - C₁₂).
- 10 ml d'alcool méthylique (C H₃ O H) comme activateur.
- 10 ml H₂ O
- 30 ml C₆ H₆ .

Nous avons réalisé plusieurs essais en faisant varier la température de réaction . La durée de chauffage étant fixée pour chaque cas d'une heure .

* Résultat.

Nous avons obtenu le complexe pour chacune des températures étudiées. Le tableau IV - 7 donne les pourcentages volumiques en n - C₁₂ récupéré.

Temperature T°c.	50°c	70	80	90.
pourcentage volumique en n - C ₁₂ recuperé dans le complexe dissous.	15 %	35	40	40

tableau IV - 7

* Commentaire

Nous voyons que le % Vol de n - C₁₂ croit avec la température, cependant, il reste un changé pour 80 et 90°c.

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

IV 43 - 2 - Experience n°= 7 : Influence de la temperature et de la durée de chauffage sur la formation du complexe .

Nous avons repris un melange reactionnel identique au précédent sauf que le volume de n - C₁₂ utilisé est dans ce cas de 5 ml.

* Résultat

Le tableau IV - 8 regroupe les résultats obtenus pour différentes temperatures et differents temps de chauffage t

Nous avons porté le pourcentage volumique de n - C₁₂

1 - en fonction de la temperature pour differents de chauffage :
courbe n°= 6 .

2 - en fonction du temps de chauffage pour differentes temperatures/
courbe n°= 7

T _c	t (minutes)	15 minutes	30	60	120
	% Vol n - U 12				
50°	Filtrat	2 phases	2 phases	2 phases	2 phases
	Phase supérieure du complexe dissous	20 %	20	30	20
60	Filtrat	2 phases	2 phases	2 phases	2 phases
	phase supérieure du complexe dissous	30	30	40	20
70	Filtrat	2 phases	2 phases	2 phases	2 phases
	phase supérieure du complexe dissous	40	44	50	30
80	Filtrat	2 phases	2 phases	1 phases	pas de filtrat.
	phase supérieure du complexe dissous	60	70	80	20

Tableau IV - 8

* Commentaires

1 - à température constante, il est préférable de travailler pendant une durée d'une heure pour obtenir de meilleurs résultats et ce quelque soit la température considérée.

1. Vol
n. C₂

course n°

$\% \text{ Vol } n_2 \text{ C}_{12} = f(T^{\circ}\text{C})$

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10

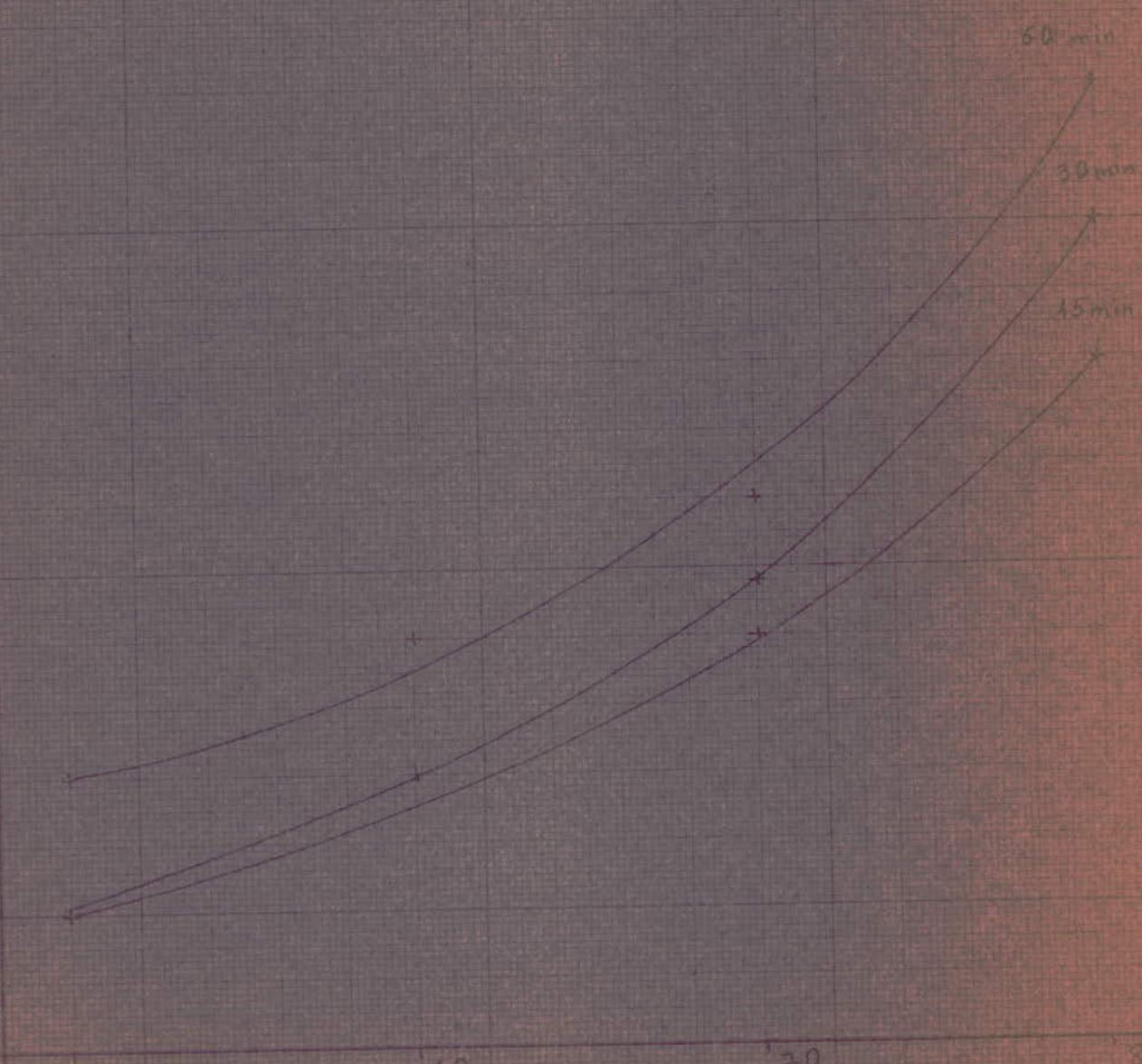
50

60

70

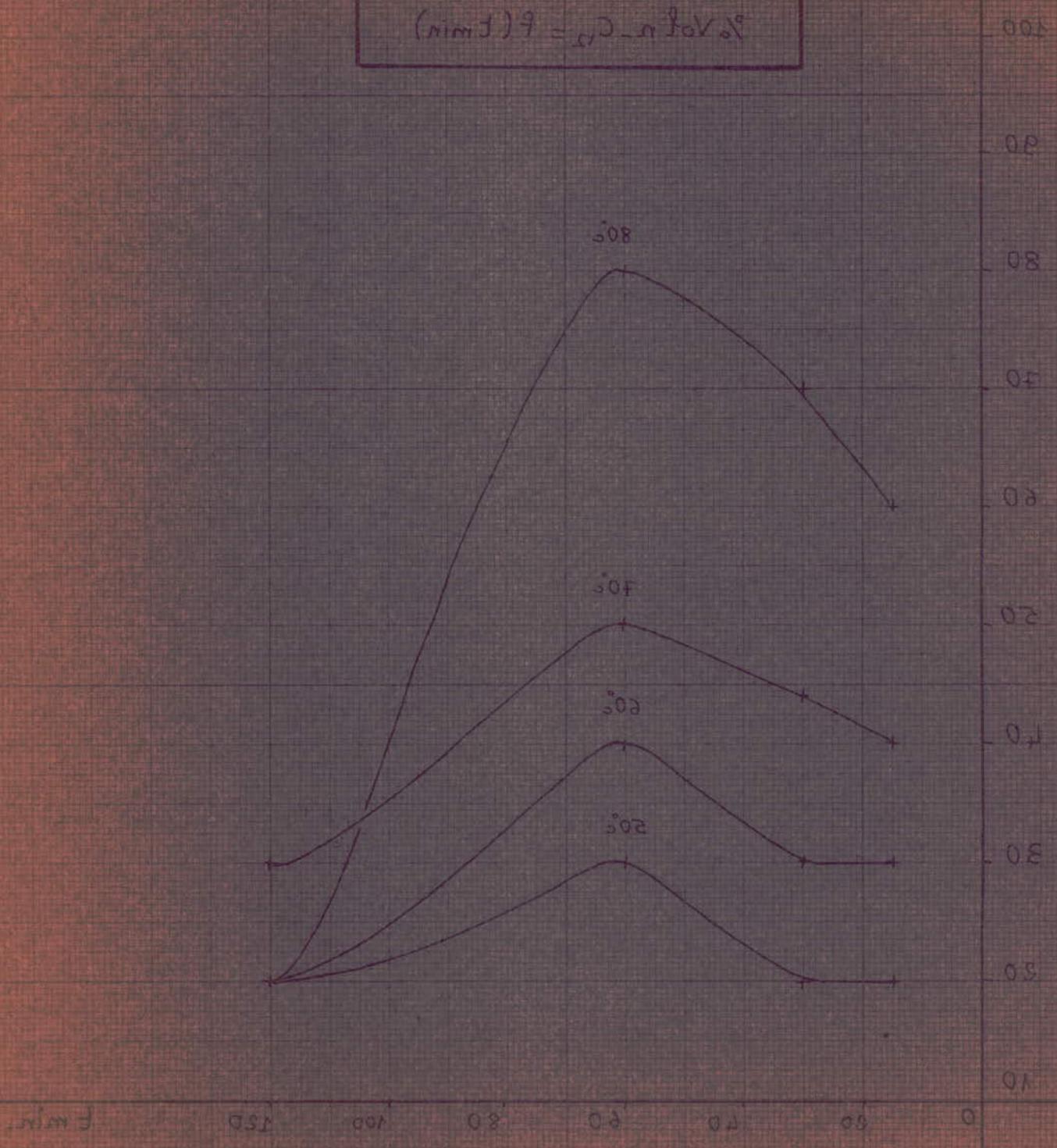
80

60 min
30 min
15 min



T°C

$$\% \text{Vol} = \frac{C_{\text{vol}}}{C_{\text{min}}} \times 100$$



2 - Pour une durée de chauffage constante, le pourcentage volumique en n-C₁₂ récupéré augmente avec la température, sauf pour la durée de deux heures, dans ce cas il est optimum pour 70°C, nous pensons que la durée étant longue, il est probable que le complexe se décompose, cette décomposition étant la plus importante à 80°C.

3 - Pour 80°C et un temps de chauffage de deux heures, nous n'avons obtenu qu'une seule phase solide: le complexe. Tout le benzène et le n-dodécane du filtrat se sont évaporés.

4 - Tous ces résultats nous permettent de conclure que la meilleure température et la meilleure durée de chauffage sont 80°C et une heure, ceci pour la complexation du n dodecane.

IV - 3 - 3 Expérience N° 8 : Influence de la quantité d'urée sur la formation du complexe.

En gardant la température de 80°C et la durée de chauffage d'une heure, nous avons fait varier la quantité d'urée.

* Résultat

Le tableau V - 9 donne le % Vol en n-C₁₂ pour les différentes quantités d'urée. Nous avons, de même représentée graphiquement ce % Vol de n-C₁₂ en fonction de la quantité d'urée: courbe N° 8

quantité d'urée en grammes	10	15	20	30
% Vol de n C ₁₂ récupéré lors de la décomposition du complexe dans l'eau à 80°C	80	90	96	100

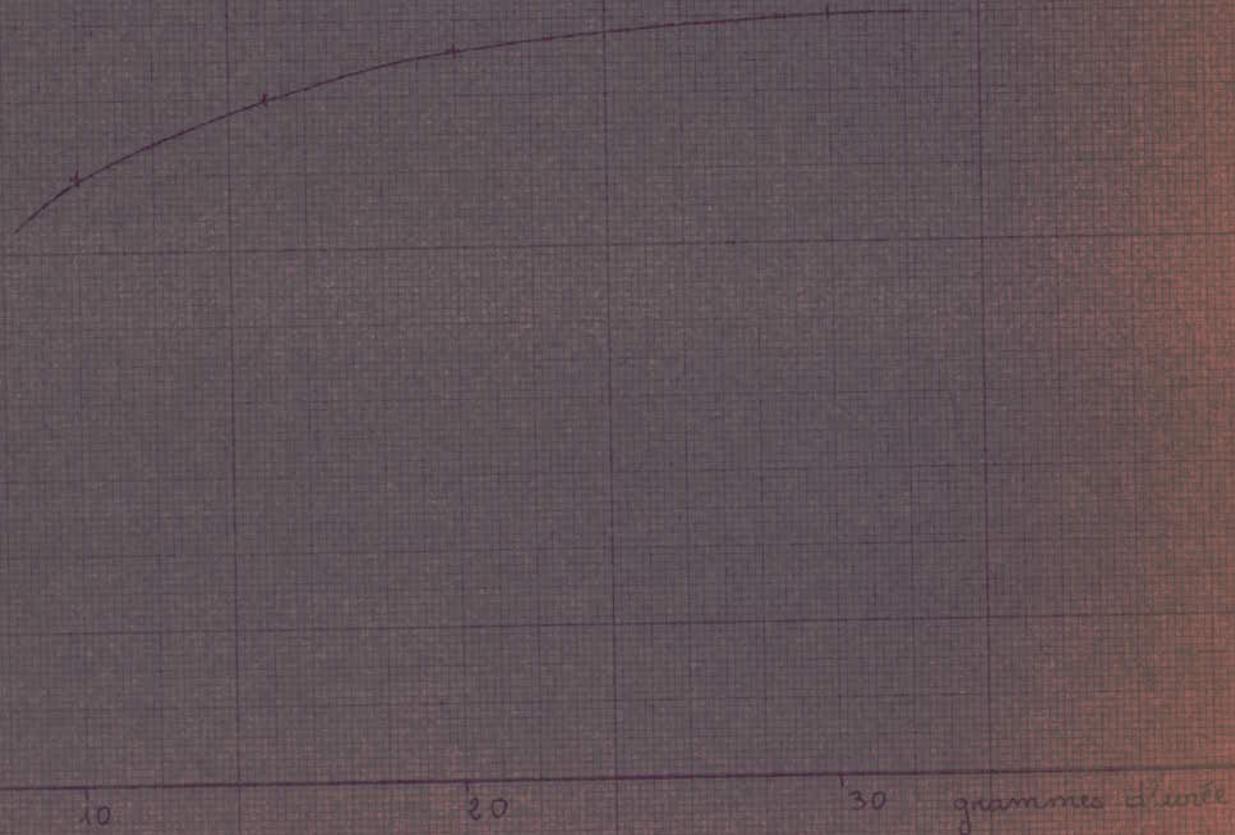
tableau IV - 9

Nous remarquons que le pourcentage volumique en n-C₁₂ croît quand la quantité d'urée croît. En particulier, pour 30 grammes d'urée, nous récupérerons la totalité soit 100% de n-C₁₂.

% Vol. C_{13}

colonne 8

$$\% \text{Vol. } C_{13} = P(\text{grammes d'urée})$$



Dans les filtrat, par contre, il n'existe plus de traces de n-dodécane, il a été complètement complexé par l'urée et de plus fait important, le n-dodécane ayant une faible tension de vapeur à 80°C, il n'ya pas eu de pertes.

IV - 4 - Etude du mélange n-octane - n dodecane - benzene.

Ces expériences ont été faites pour évaluer la compétition possible entre le n - C₈ et le n - C₁₂ à l'aptitude à former un complexe avec l'urée.

IV - 1 - Expérience N° 9 : Influence de la température et de la durée de chauffage sur la formation du complexe.

Dans ce cas nous avons étudié le mélange suivant

- . 10 ml CH₃OH.
- . 5,5 ml n - C₈
- . 1,5 ml n - C₁₂
- . 10 ml H₂O
- . 30 ml benzene
- . 10 grammes d'urée

Nous avons délibérément pris une quantité supérieure de n - C₈ que de n - C₁₂. Pour favoriser la formation du complexe n C₈ - urée.

Les différents essais ont été réalisés en faisant varier aussi bien la température T que le temps de chauffage t.

* Résultats

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau V - 10.

Nous avons représenté le % Volumique de paraffines globales récupérées.

1 - en fonction de la durée de chauffage pour différentes températures :
courbe N° 9.

2 - en fonction de la température pour différentes durées de chauffage :
courbe N° 10.

T°C	t en minutes	15 minutes	30	60	120
	% Vol n-C ₈ + n C ₁₂				
50°C	Filtrat	2 phases	2 phases	2 phases	2 phases
	phase supérieure du complexe dissous.	*	24 %	30	10
60	Filtrat	2 phases	2 phases	2 phases	2 phases
	phase supérieure du complexe dissous	6	32	40	20
70	Filtrat	2 phases	2 phases	2 phases	2 phases
	phase supérieure du complexe dissous	12	36	46	50
80	Filtrat	2 phases	2 phases	2 phases	2 phases
	phase supérieure du complexe dissous	10	40	50	12

(* pas de complexe)

tableau IV - 10

* Commentaire

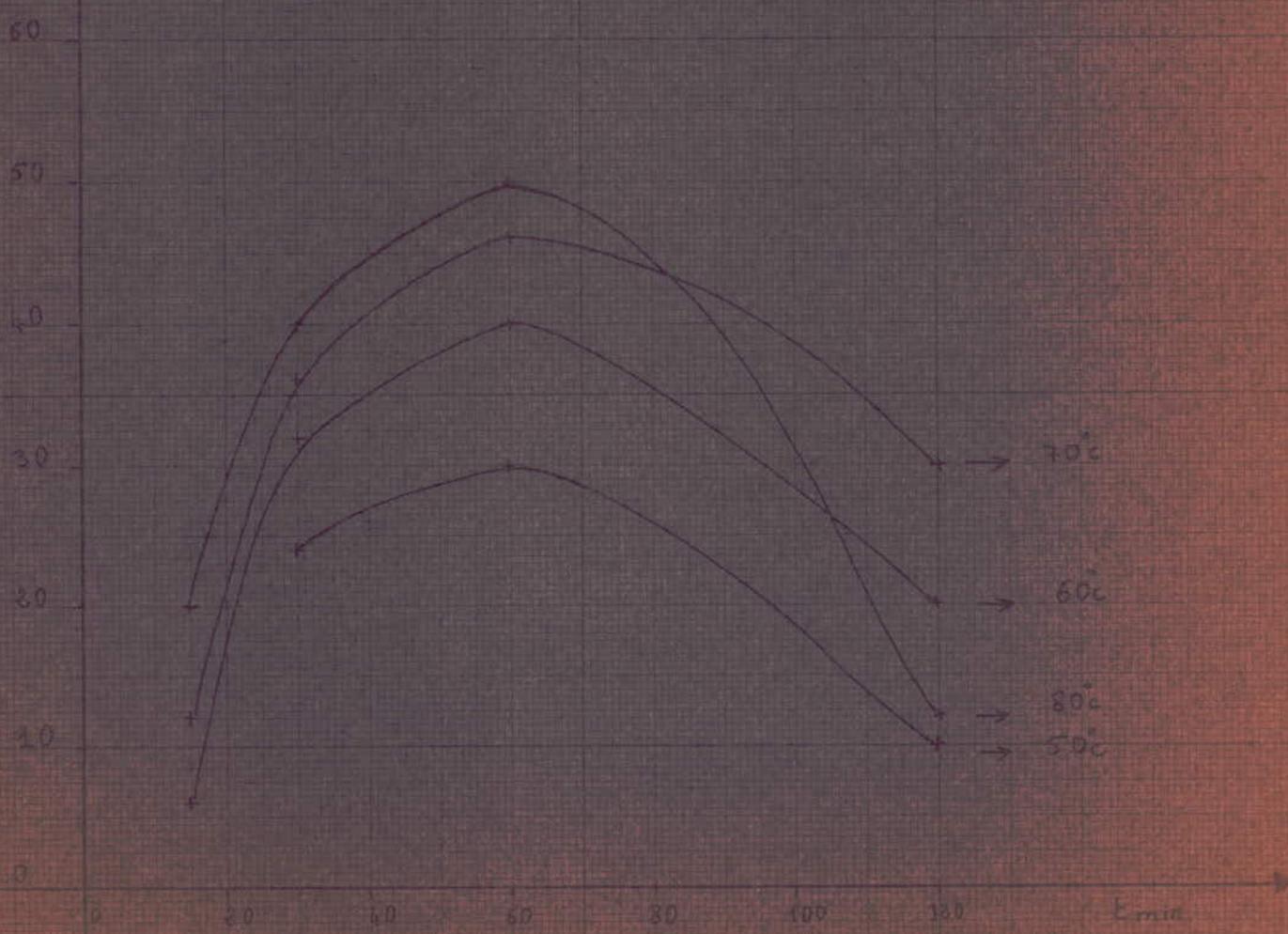
D'une façon générale :

1 - à température constante, le pourcentage volumique en paraffines est maximum pour une durée d'une heure et ce quelque soit la température.

% Vol
n-paraff
(C₈+C₁₀)

course n° 9

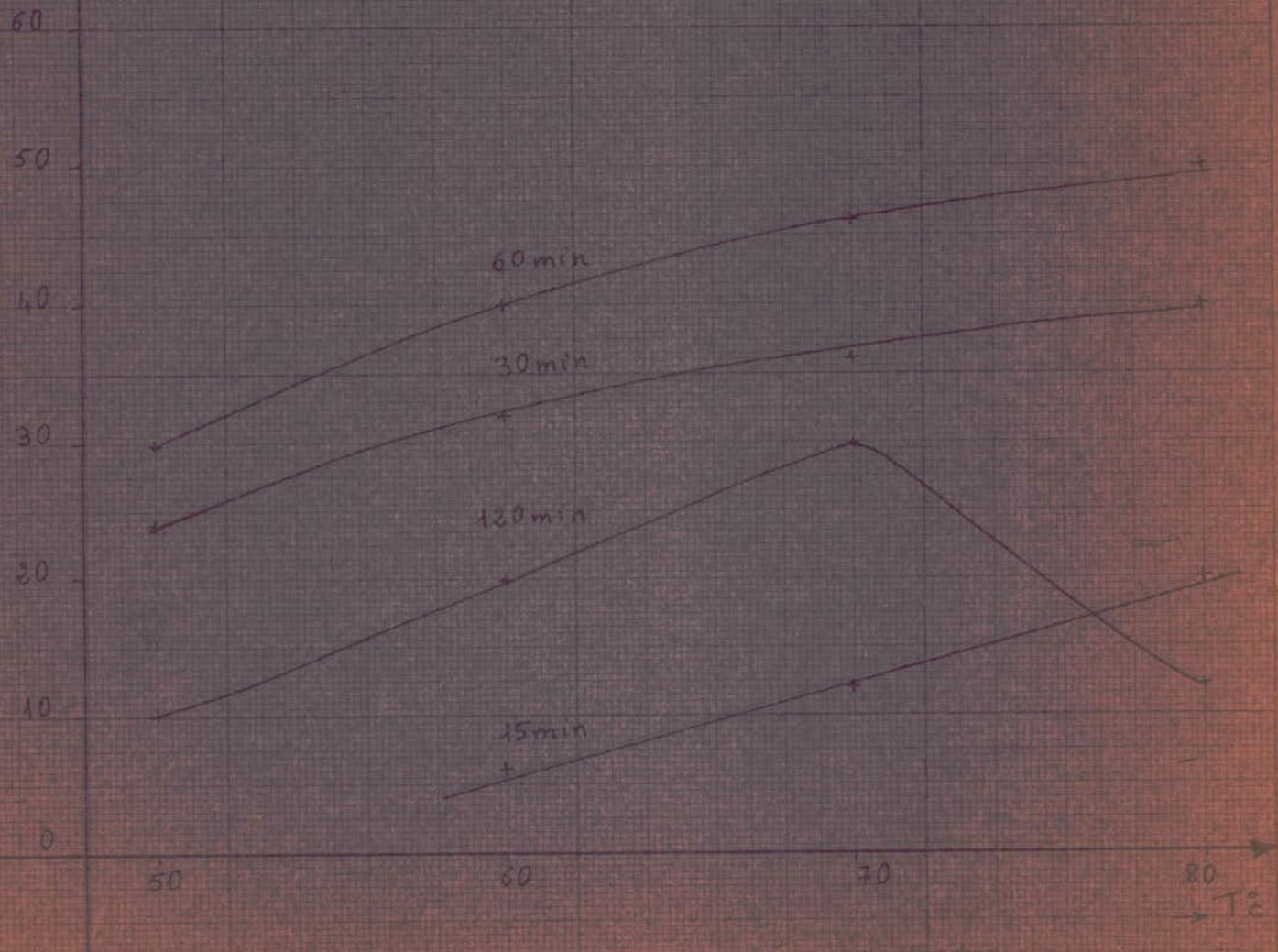
% Vol n-paraffines = P(L/min)



% Vol
paraffine
C₂₀H₄₂

course n° 10

$\% \text{Vol n-paraffine} = f(T^\circ\text{C})$



2 - Pour un temps de chauffage constant, le pourcentage volumique en n - paraffines augmente avec la température , sauf pour une durée de deux heures où il est maximum pour 70°c .

3 - L'analyse chromatographique de la phase supérieure du complexe détruit montre que dans tous les cas étudiés , celle - ci contient aussi bien du n dodécane que du n octane. Afin de déterminer leurs pourcentages respectifs, nous avons procédé comme suit :

En partant du fait que le rapport des aires ou des longueurs de pics est équivalent au rapport de leurs concentrations, nous avons pu calculer, à partir de chromatogrammes de mélanges n C₈ - n C₁₂ connus quantitativement, les rapports C₈ /C₁₂ , ce qui nous a permis de tracer la courbe n°=11 qui représente la variation du rapport C₈/C₁₂ en fonction du pourcentage volumique de n - C₁₂ dans le mélange .

On donne dans le tableau IV - 11 , pour chaque valeur du % Vol de n C₁₂ ; le rapport C₈ /C₁₂ calculé .

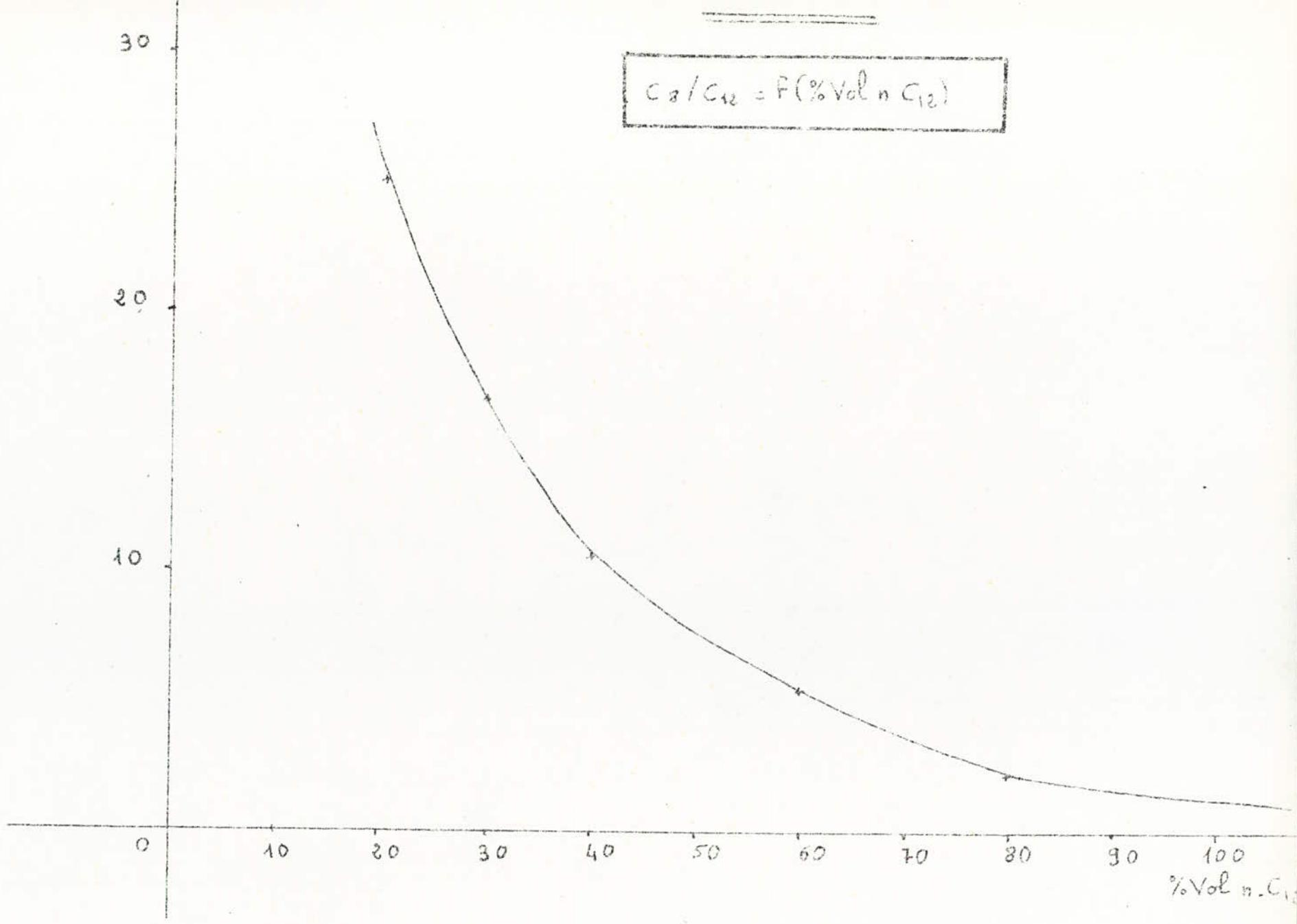
% Vol n C ₁₂	% Vol n C ₈	rapport C ₈ /C ₁₂ .
20	80	25,00
30	70	16,60
40	60	10,60
60	40	5,40
80	20	2,25

tableau IV 11 -

C'est ainsi que , par un calcul analogue au précédent, nous sommes parvenus à déterminer les rapports C₈ / C₁₂ , donc le % Vol n C₁₂ à partir de la courbe n°= 11 , dans le cas des phases organiques obtenus par décomposition du complexe .

Nous avons considéré les complexes formés à différentes températures mais correspondant à une même durée de chauffage .

$$C_3/C_{12} = F(\% \text{Vol n } C_{12})$$



T°c	C ₈ / C ₁₂	% Vol n - C ₁₂
50°c	2,35	79
60	2,05	82,5
70	1,85	85
80	1,22	99.

tableau IV - 12 .

On constate qu'à mesure que la température augmente, le % Vol n-C₁₂ augmente lui aussi , ce qui pourrait s'expliquer par une plus grande facilité de formation du complexe urée - n C₁₂ et aussi par le fait que plus la température augmente plus la compétition entre la tension de vapeur et l'aptitude du n C₈ à former le complexe avec l'urée compétitivement avec le n C₁₂ augmente , vraisemblablement, cette aptitude est défavorisée, ce que confirme d'ailleurs l'expérience .

IV - 4 - 2 - Expérience n°= 10 : Influence de la quantité d'urée sur laformation du complexe .

En maintenant une température de 80°c et une durée de chauffage d'une heure, le mélange réactionnel de l'expérience n°=9 a été traité pour différentes quantités d'urée , dans le but de se rendre compte de la quantité maximum de paraffines récupérées .

* Résultat.

Les pourcentages volumiques en n - paraffines obtenues en fonction de la quantité d'urée sont données dans le tableau IV - 13 et représentés graphiquement par la courbe n°= 12 .

quantité d'urée en grammes	10	15	20	30
Pourcentage volumique de n - paraffines obtenues par décomposition du complexe dans l'eau à 80°c	50	60	70	90

tableau IV - 13

% Vol n-paraf

compte n° 10

% Vol n-paraffines = f(quantité d'urée)

100
90
80
70
60
50
40

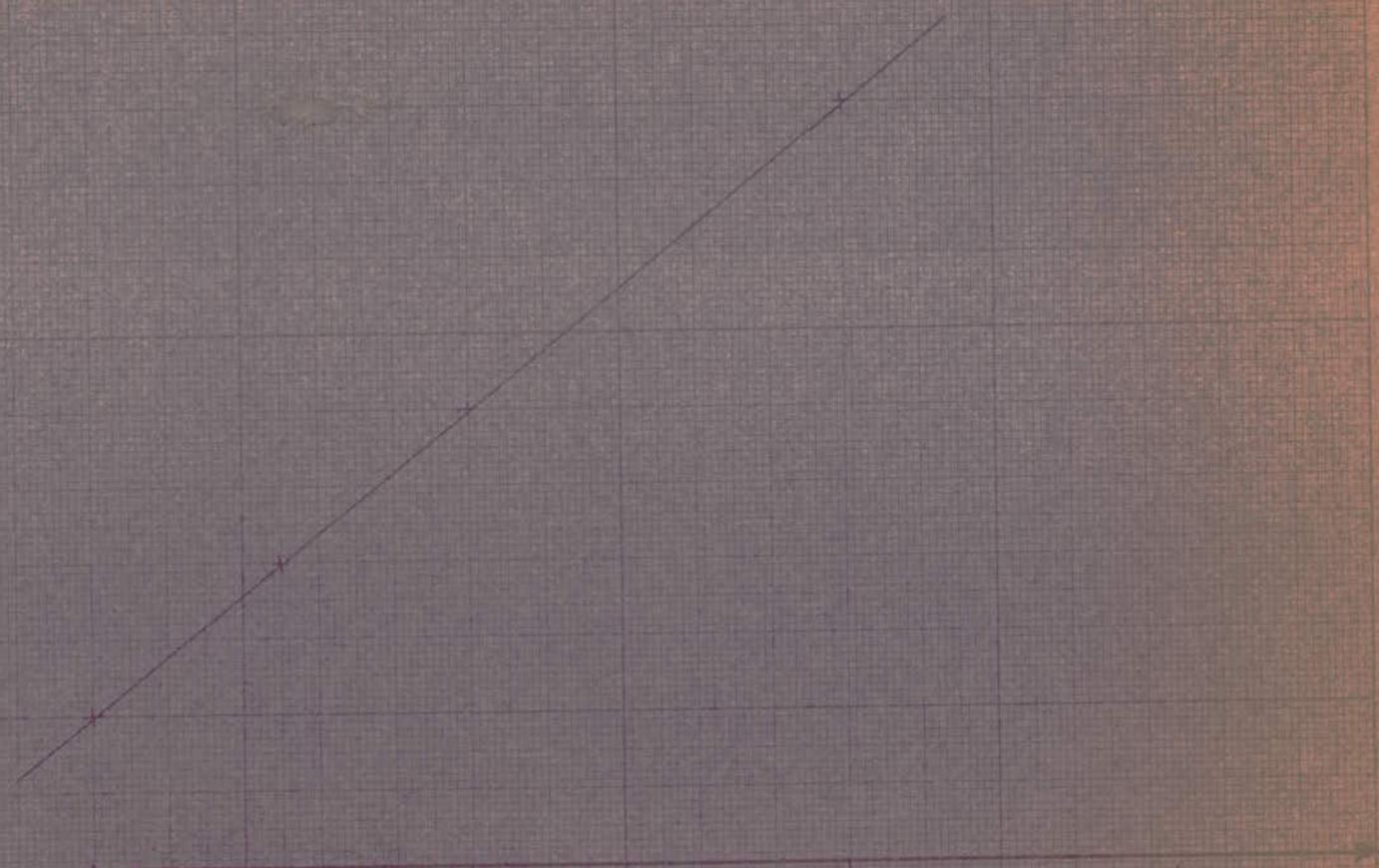
0

10

20

30

grammes d'urée



Dans chaque cas , le filtrat ne contient plus de paraffines. Nous récupérons le maximum de paraffines en utilisant la plus grande quantité d'urée. La quantité de 30 grammes semble être l'optimum pour récupérer la majorité des paraffines ; cette quantité serait moindre s'il n'y avait que du n - C₁₂ à récupérer (expérience n°= 8) ; par contre s'il n'y avait que du n C₈ , la quantité de 30 grammes d'urée ne peut récupérer que 15 % du n-C₈ de départ (expérience n°= 5).

IV - 5 - Etude du mélange n tridécane - benzène .

IV - 5 - 1 Expérience n°= 11 : complexation du n - tridécane par l'urée.

Nous avons traité le mélange suivant :

- . 5 ml de n tridécane n - C₁₃
- . 10 ml H₂ O
- . 10 ml C H₃ O H .
- . 30 ml benzène
- . 10 grammes d'urée .

à la température de 80°c pendant une durée d'une heure.

Le complexe commence à se former à froid.

* Résultat .

Le pourcentage volumique de n - C₁₃ récupéré est de 70 %

* Commentaire .

Nous avons retrouvé dans le filtrat, une partie de n - C₁₃ non complexée . Ceci pourrait être dû à l'insuffisance de la quantité d'urée, car nous savons (16) , (17) que plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus la quantité d'urée nécessaire pour former le complexe doit être grande . Ceci pourrait être dû aussi au mode de filtration; pour les n - paraffines longues, il faut filtrer à chaud sinon le complexe se détruit par cristallisation séparée du n C₁₃ et de l'urée .

IV - 5 - 2 - Expérience n°= 12 : Influence de la quantité de n C₁₃

Nous avons répété l'expérience n°= 11 en changeant la quantité de n tridécane , nous avons pris seulement 3 ml , ceci dans le but de voir s'il n'y a pas une quantité optimum de paraffines qui seraient totalement complexables par les 10 grammes d'urée pour les conditions opératoires choisies : 80°c et 1 heure.

* Résultat

Effectivement, l'expérience confirme bien le fait que le pourcentage volumique de n - C₁₃ obtenu dans ce cas est de 100 %. La filtration à chaud n'intervenant apparemment pas dans cette expérience .

IV - 6 - Etude du mélange n dodécane - n tridécane - benzène .

IV - 6 - 1 Expérience n°= 13

De même qu'avec le n C₈, nous avons pris le n C₁₂ et le n C₁₃ pour étudier la capacité de complexation en mélange. Nous avons travaillé avec un mélange contenant :

- . 3 ml n C₁₂
- . 1 ml n C₁₃
- . 10 ml CH₃ OH .
- . 10 ml H₂ O .
- . 30 ml benzène
- . 10 grammes d'urée

avec les conditions opératoires déjà optimisées dans les précédentes expériences. (T = 80°c ; t = 1 heure)

La formation du complexe a commencé à la température ambiante .

* Résultat .

Le pourcentage volumique de n - paraffines récupérées est de 100 % , Ce résultat est prévisible quand on sait que les deux paraffines sont complexables totalement pour les conditions opératoires prévisibles .

IV - 7 - Etude du mélange n dodécane - n tridécane - n tetradécane - benzène

IV - 7 - 1 Expérience n°= 14 .

Nous avons réalisé un essais en prenant :

- . 1 ml n C₁₂
- . 1 ml n C₁₃
- . 2 ml n C₁₄
- . 10 ml H₂ O
- . 10 ml CH₃ OH
- . 30 ml benzène
- . 10 grammes d'urée .

On a porté ce mélange à 80°c pendant une heure .

* Résultat

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

IV - 8 - Etude de la fraction simulée.

Nous avons d'abord voulu tester la méthode de séparation des n-paraffines par l'urée avec une coupe simulée avant de passer à la fraction pétrolière. Cette fraction simulée contient les constituants portés dans le tableau.

Constituants	% Volumique	température d'ébullition T E
<u>n - paraffines</u>		
n - dodécane	10	214,5
n - tridécane	10	234
n - tétradécane	30	252,5
<u>naphthenes</u>		
n - octyl cyclohexane	20	254
<u>Aromatiques</u>		
1 - Methyl-naphtalène	10	244,64
1 - Phenyl hexane	10	227
1 - phenyl heptane	10	246

Tableau V - 14

En tenant compte des résultats des expériences déjà vues, nous avons constaté que la température de 80g et la durée de chauffage d'une heure permettant d'obtenir les meilleurs pourcentages volumiques en n-paraffines extraites, en particulier en utilisant une grande quantité d'urée. Nous allons donc essayer de reprendre ces mêmes conditions opératoires.

IV - 8 - 1 - Expérience N° 15 : Complexation des n-paraffines par l'urée.

Nous avons fait l'essai en prenant :

- . 5 ml de la fraction pétrolière simulée
- . 10 grammes d'urée.
- . 10 ml CH_3OH .
- . 10 ml eau
- . 10 ml benzène.

Le tout est porté à 80° dans un réacteur muni d'un agitateur, pendant une heure. Nous avons ensuite filtré à pression atmosphérique. Le filtrat et la phase supérieure du complexe dissous dans l'eau à 80°, sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

* Résultat

Les n-paraffines ne sont pas complexées par l'urée. Même en reprenant l'expérience avec ce avec 10 ml de la fraction simulée, le résultat ne change pas.

IV - 8 - 2 - Expérience N° 16 : Influence des quantités d'urée et de méthanol sur la formation du complexe.

Dans le but d'arriver à former le complexe, nous avons repris l'expérience N° 15 en augmentant les quantités d'urée et de méthanol. Nous avons travaillé avec 20,30 et 40 grammes d'urée en utilisant 30 puis 40 ml de méthanol.

* Resultat

L'analyse chromatographique ne nous donne aucun résultat concluant.

IV - 8 - 3 - Expérience N° 17 : Influence de la nature du solvant.

Nous avons pensé que la nature du solvant pourrait influencer sur la formation du complexe. Pour cela nous avons choisi de travailler avec de l'ether de petrole au lieu du benzène.

Nous avons pris :

- . 5 ml de la fraction simulée.
- . 40 grammes d'urée.
- . 40 ml de méthanol
- . 70 ml d'ether de petrole.

L'intervalle d'ébullition de l'ether de petrole se trouve entre 40 et 70°.

Le mélange réactionnel est porté cette fois-ci à une température de 60°C pendant une heure (13).

* Résultat

L'analyse par chromatographie du filtrat a montré que l'urée n'a pas formé de complexes avec les n-paraffines. Normalement après complexation, les pics du n C₁₂, n C₁₃ et n C₁₄ doivent disparaître complètement ou partiellement, alors que ce n'est pas le cas.

IV - 8 - 4 - Expérience N° 18 : Influence de la durée de chauffage sur la formation du complexe.

Il est fort possible que la non formation du complexe, dans les expériences précédentes, proviendrait de la durée de chauffage. Pour cela, nous avons repris l'expérience N° 17 en prélevant des échantillons toutes les 30 minutes. La température de réaction étant fixée à 60°C.

* Résultat

L'analyse chromatographique des différents échantillons montre que les n-paraffines ne sont complexées par l'urée qu'après 4 heures de contact. Ceci prouve donc, que la cinétique de formation du complexe est très lente.

Le complexe correspondant à cette durée de 4 heures est lavé avec le solvant (ether de pétrole) chaud entre 40 et 70°C, puis filtré et décomposé dans l'eau à 80°C. La phase organique obtenue, analysée par chromatographie, contient des autres constituants en plus des n-paraffines; ce qui n'est pas normal car l'urée ne forme des complexes qu'avec les alcanes normaux. Nous pensons que cela est probablement dû à la température de filtration.

Nous présentons les spectres correspondant :

- à la fraction simulée
- aux filtrats prélevés à t = 60 min et t = 120 min.
- au filtrat et à la phase organique du complexe détruit à t = 240 min.

Fraction simulée

N-octyl cyclohexane.

n-C₁₄

1-Methyl-naphthalène.

n-C₁₃

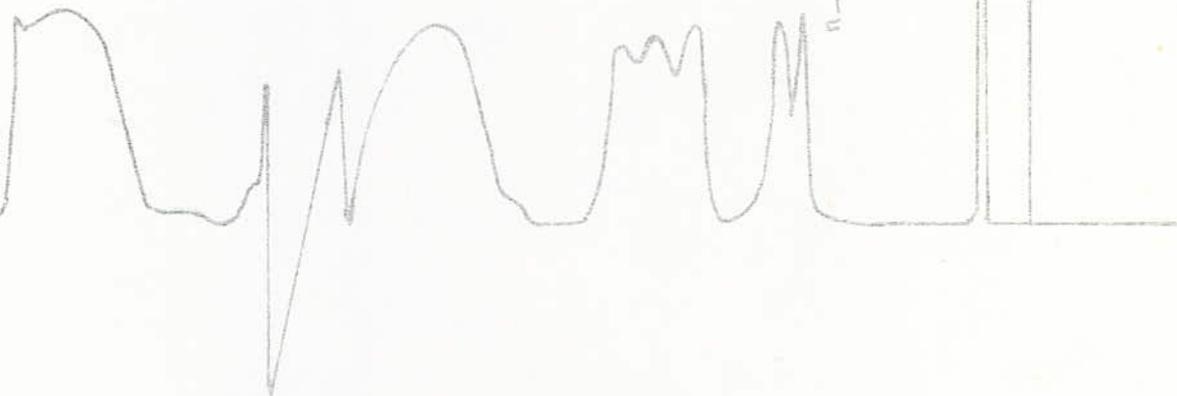
1-phenyl-heptane.

1-phenyl-hexane

n-C₁₂

pic de l'air

Injection.



Filtrats

T = 60°C

de la F. S.

t = 60 min

N-octyl-
cyclo-
hexane.

n-C₁₄

1-Méthyl-naphthalène

n-C₁₃

1-phényl-heptane

1-phényl-hexane

n-C₁₂

pic de l'air.

Injection

t = 120 min

N-octyl-
cyclohexane

n-C₁₄

1-méthyl-naphthalène.

n-C₁₃

1-phényl-heptane

1-phényl-hexane

n-C₁₂

pic de l'air.

Injection

Filtrat à t = 240 min de la F. simulée

T = 60°c

pic de l'alcool

N-octyl-azobenzène

1-éthyl-naphtalène

1-phenyl-heptane

1-phenyl hexane

Injection

Phase supérieure du complexe
détruit

t = 240 min, T = 60°C

F.S.

N-octyl-cyclohexane.

n-C₁₄

3-Methyl-naphthalène

n-C₁₃

n-C₁₂

pic de l'air

Injection.



IV - 9 - Tentative d'extraction des n - paraffines par l'urée

à partir de la fraction pétrolière .

Nous avons étudié deux fractions pétrolières obtenues par distillation du pétrole brut RASTOMB .

Ces fractions ont les caractéristiques suivantes :

	Fraction	Fraction
indice de réfraction : n	1, 45 79	1, 46 58
densité : d	0,844	0,856
Point d'amiline : PA (°c).	73	75
Poids moléculaire : PM (grammes)	207	219
temperature mian average : t mav (°c)	273	302,2
% poids en hydrocarbures aromatiques	1,17	2,97
% poids en hydrocarbures naphténiques	43,60	40,58
% poids en hydrocarbures iso et n-paraffiniques	55,23	56,45

tableau IV - 15

Nous donnons également les caractéristiques des différentes paraffines normales contenues dans ces fractions .

n - paraffines	% poids		densité d_{4}^{20}	% Volume		Ph(g)	température d'ébullition T E g
	Fraction 33	Fraction 35		Fraction 33	Fraction 35		
undécane n C ₁₁	0,111	traces	0,741	0,150	traces	156,31	194,5
n dodécane n C ₁₂	traces	traces	0,751	traces	traces	170,37	214,5
n tridécane n C ₁₃	5,784	0,26	0,857	6,750	0,303	184,37	234
n tétradécane n C ₁₄	19,244	02,34	0,765	25,160	3,060	198,40	252,2
n pentadécane n C ₁₅	9,677	12,38	0,770	12,570	16,08	212,41	270,5
n hexadécane n C ₁₆	-	22,03	0,774	-	28,46	226,23	287,5
Total	34,816	37,01	-	44,630	47,90	-	-

Tableau IV - 16

Même dans le cas des fractions pétrolières, les expériences 15, 16 et 17 ont été refaites, les résultats restent cependant toujours négatifs.

IV - 9 - 1 - Expérience n°= 19 : complexation des n - paraffines par l'urée

Nous avons repris l'expérience n°= 18, en prélevant des échantillons toutes les 15 minutes. Ces échantillons sont analysés de la même façon par chromatographie en phase gazeuse.

* Résultat

Nous constatons que nous n'avons pas disparition des pics des n - paraffines dans le filtrat qu'après 3 heures de contact à 60°C. Le complexe correspondant à ce temps est lavé avec le solvant chaud puis filtré.

- à température ambiante dans le cas de la fraction pétrolière 33.

- à chaud, à l'intérieur d'une étuve à 70°C, dans le cas de la fraction pétrolière 35.

Effectivement, la présence des pics autres que les n paraffines sur le spectre de la phase organique du complexe détruit, est due à la température de filtration, puisque dans le cas de la fraction pétrolière 35, où la filtration est effectuée à chaud, nous ne retrouvons pratiquement que les pics des n - paraffines.

Pour chacune des fractions pétrolières, nous présentons les spectres correspondants :

- à la fraction pétrolière elle-même.
- aux filtrats prélevés respectivement à t = 75 min pour la fraction pétrolière 33 et à t = 120 min pour la fraction 35.
- au filtrat et à la phase supérieure du complexe détruit à t = 180 min.

V - 9 - 2 Expérience n°= 20

En travaillant avec un mélange réactionnel identique à celui des expériences 18 et 19, mais à une température plus élevée : 70°C et pour un temps de chauffage de 20 minutes. (nous ne pouvons pas aller plus loin, car à cette température, nous avons vaporisation totale du solvant et de l'activateur).

L'analyse chromatographique montre qu'il y a eu complexation partielle des n - paraffines.

Dans ce cas, nous avons considéré seulement la fraction pétrolière 33.

Nous donnons les spectres :

- de la fraction pétrolière
- du filtrat et de la phase organique du complexe détruit correspondant à un temps de contact de 20 minutes .

Nous avons réalisé l'ensemble des analyses aussi bien pour la fraction simulée que pour les fractions pétrolières sur un appareil HEWLETT - PACKARD 5706

La colonne utilisée est une colonne en APIEZON - L

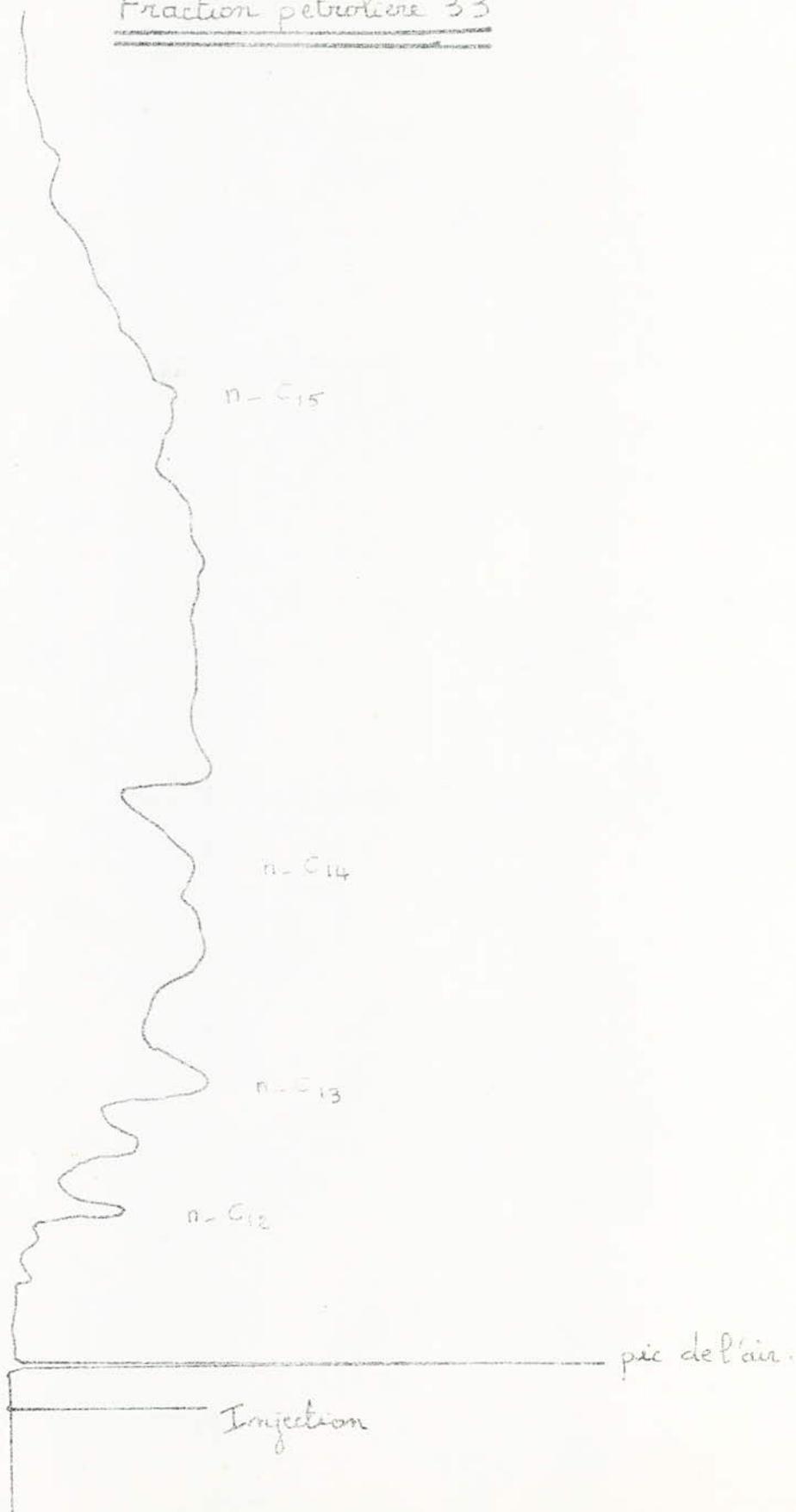
AWDMCS 80 - 100 / mesh .

8 feet , 3 pouces

Les conditions opératoires sont les suivantes .

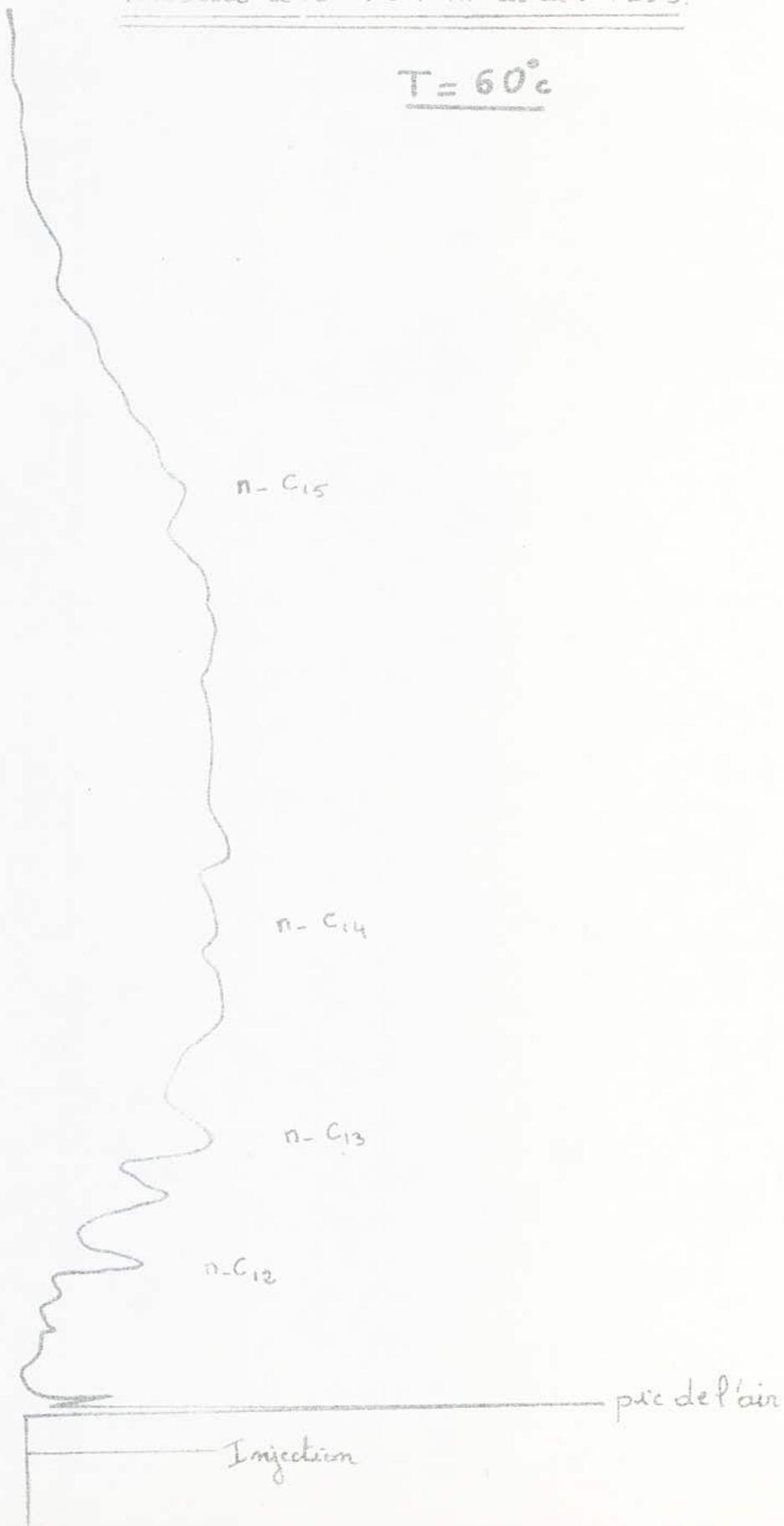
conditions	valeurs
Pression d'entrée	3 bars
nature du gaz vecteur	N ₂ .
debit du gaz vecteur	30 ml / minute .
nature du detecteur	catharometre
temperature du detecteur	300°c .
temperature de la colonne	150°c pour les fractions 33 et simulée 160°c pour la fraction 35
temperature de l'injecteur	300°c.
vitesse du papier d'enregistrement	10 mm / minute
Sensibilite : S	2 .
quantité injectée	2 micro-litres + 5 micro-litres d'air .

Fraction pétrolière 33



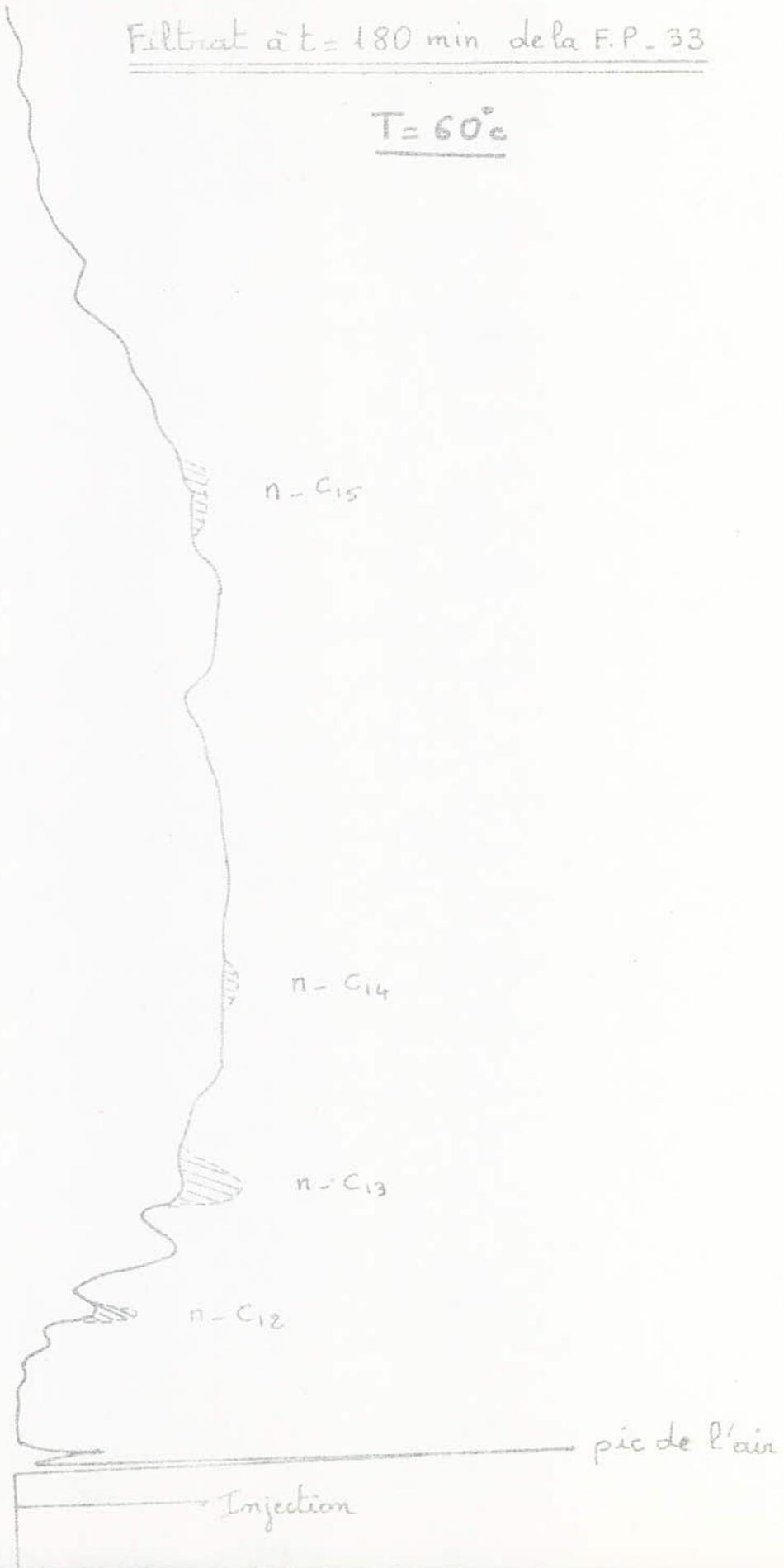
Filtrat à $t = 75$ min de la F.P. 33.

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



Filtrat à t = 180 min de la F.P. 33

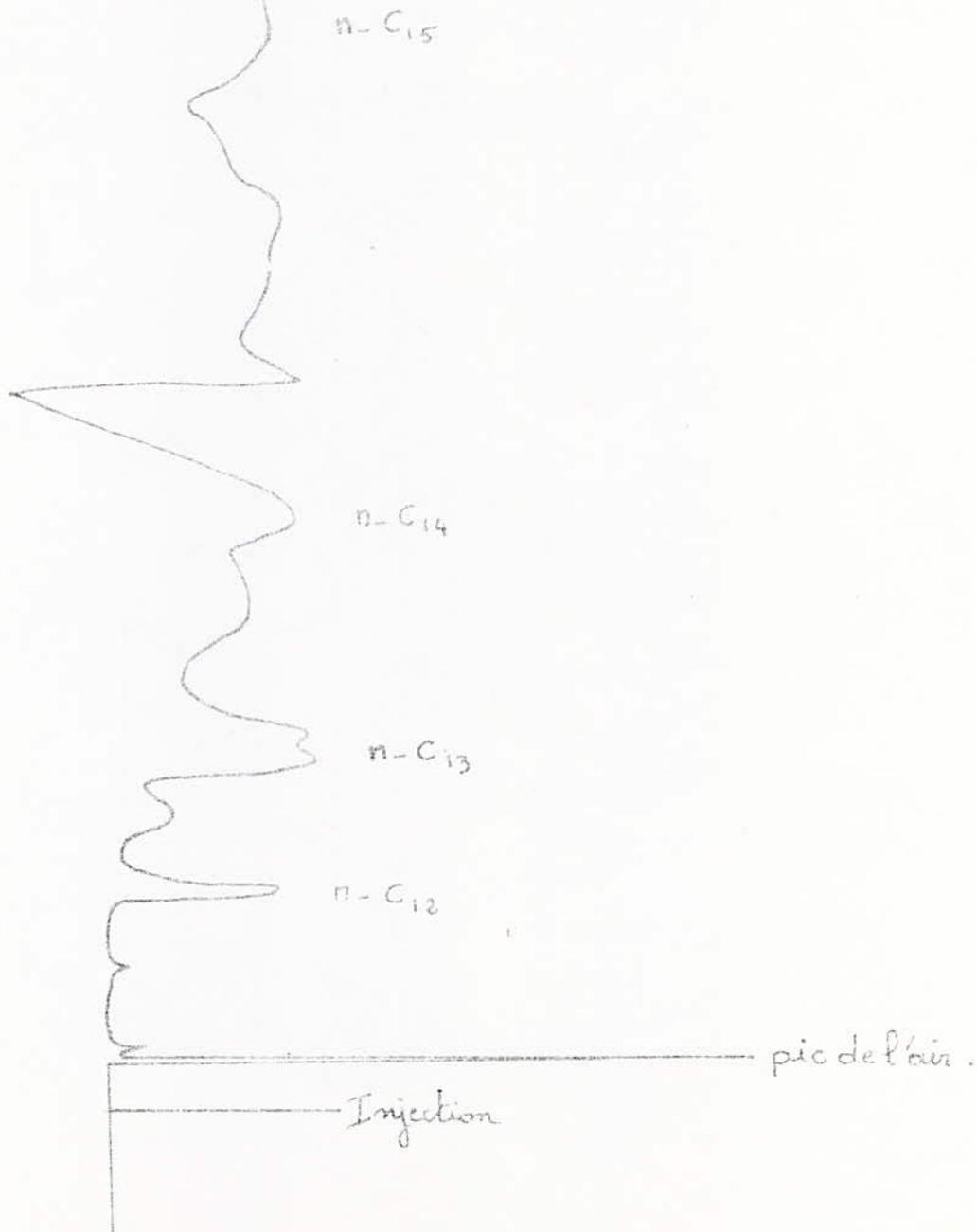
T = 60°c



Phase organique du complexe
détrait

t = 180 min, T = 60°C

F.P. 33



Fraction pétrolière 35

n-C₁₆

n-C₁₅

n-C₁₄

n-C₁₃

pic de l'air.

Injection

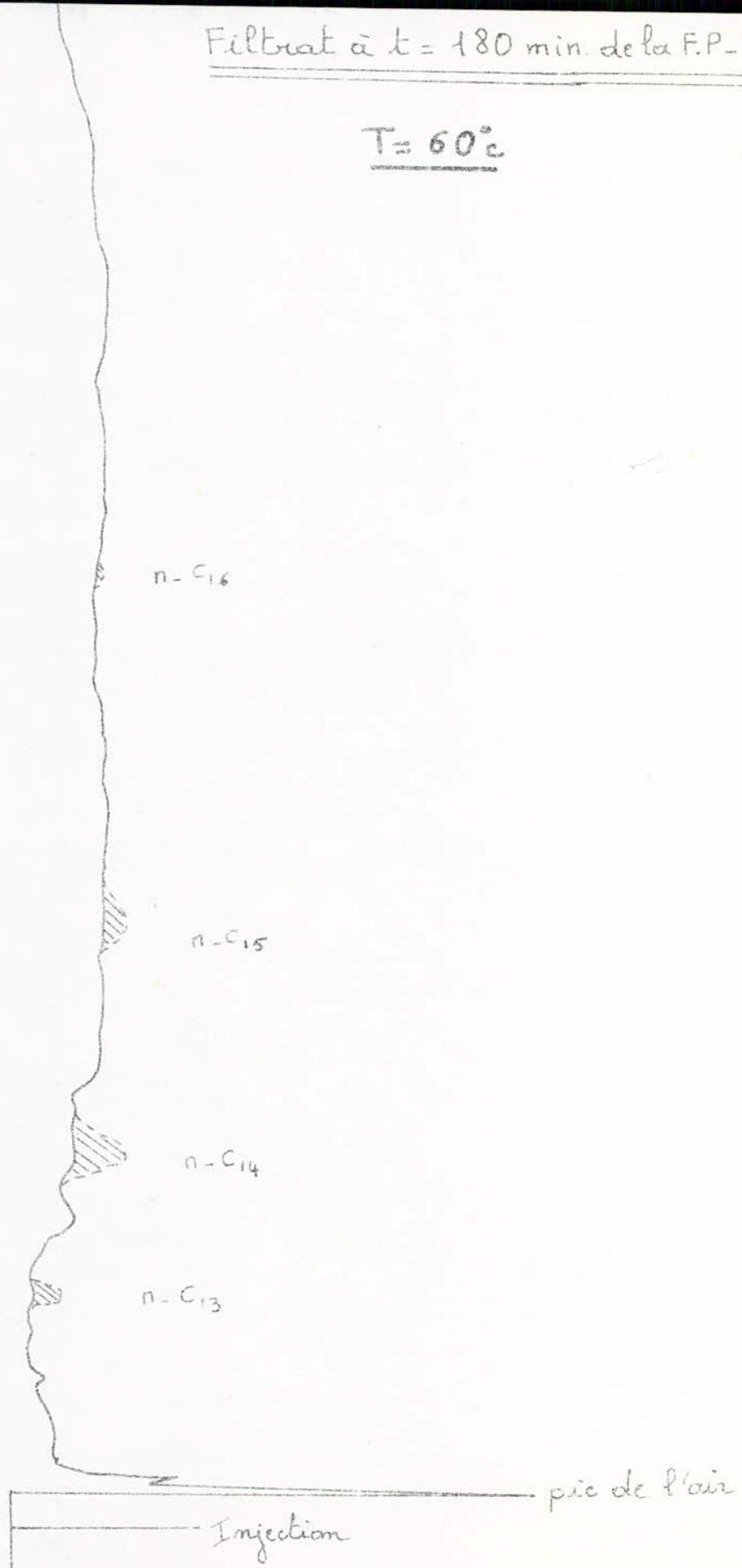
Filtrat à t = 120 min de la F.P. 35

T = 60°c



Filtrat à t = 180 min. de la F.P.-35

T = 60°C



Phase organique du complexe
débruit

t = 180 min, T = 60°C

F.P. 35

n-C₁₆

n-C₁₅

n-C₁₄

n-C₁₃

pic de l'eau

Injection.

Fraction pétrolière 33.



Filtrat à t = 20 min. de la F.P. 33

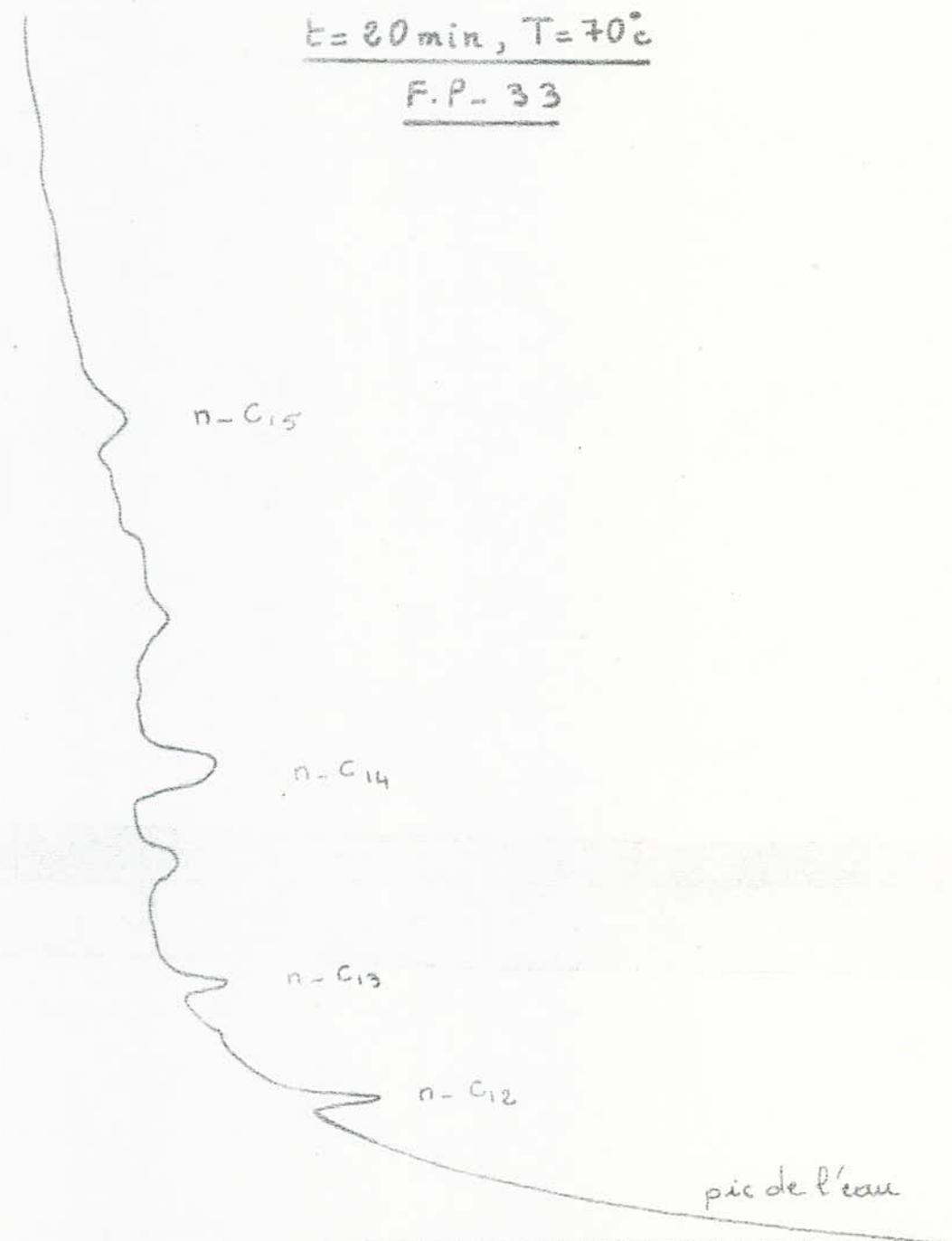
T = 70°c



Phase organique du complexe
débruit

t = 20 min, T = 70°C

F.P. - 33



Injection

Expérience	1	2	3
mélange $C_8 + C_6H_6$	<ul style="list-style-type: none"> • sans activateur et solvant. • 10 g. d'urée • $T = 50, 60, 70^\circ C$ • $t = 1$ heure. 	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant • 30 g. d'urée • $T = 50, 60, 70^\circ C$ • $t = 1$ heure. 	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant • 10 g. d'urée • $T = 50, 60, 70, 80, 100^\circ C$ • $t = 1$ heure.
Résultat	Pas de complexe.	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">Complexe.</div> mais faible récupération.	$50, 60, 70^\circ C$ Pas de complexe. $80^\circ C$ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">Complexe.</div> $100^\circ C$ 1 phase solide.

Expérience	4				5			
mélange $C_8 + C_6H_6$	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant • 10 g d'urée • $T = 50, 60, 70, 80^\circ C$ • $t = 15, 30, 60, 120$ minutes. 				<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant. • 10, 15, 20, 30 grammes d'urée • $T = 80^\circ C$ • $t = 1$ heure. 			
Résultat.	15 min	30	60	120 min	10 g	15 g	20 g	30 g urée
	50, 60, 70° 80°	Pas de complexe.			<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">Complexe.</div>			
% V récupéré	traces	2%	5%	traces	5%	8%	12%	15%

TABLEAU - RÉCAPITULATIF

Expérience.	6
mélange $C_{12} + C_6H_6$	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant. • 10 ml C_{12} • 10 g urée • $T = 50, 70, 80, 90^\circ C$ • $t = 1$ heure.

Résultat.	Complexe				
	$T^\circ C$	$50^\circ C$	$70^\circ C$	$80^\circ C$	$90^\circ C$
	% Vol C_{12} récupéré	15%	35%	40%	40%

Expérience	8
mélange $C_{12} + C_6H_6$	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant. • 10, 15, 20, 30 grammes d'urée. • $T = 80^\circ C$ • $t = 1$ heure.

Résultat		10g	15g	20g	30g d'urée
	% Vol C_{12} récupéré	80%	90%	96%	100%

	7
	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant. • 5 ml C_{12} • 10 g d'urée • $T = 50, 60, 70, 80^\circ C$ • $t = 15, 30, 60, 120$ minutes.

	Complexe.				
	% Vol obtenu	15 min	30 min	60 min	120 min
	$50^\circ C$	20%	20	30	20
	$60^\circ C$	30	30	40	30
	$70^\circ C$	40	44	50	37
	$80^\circ C$	60	70	80	27

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Expérience.	3	12																																			
mélange $C_8 + C_{12} + C_6H_6$	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant • 10 g d'urée. • T = 50, 60, 70, 80°C • t = 15, 30, 60, 120 minutes. 	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant. • 10, 15, 20, 30 grammes d'urée • T = 80°C • t = 1 heure. 																																			
Résultat.	Complexe	Complexe.																																			
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;">% Vol récupéré</th> <th style="width: 15%;">15 min</th> <th style="width: 15%;">30 min</th> <th style="width: 15%;">60 min</th> <th style="width: 15%;">120 min</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>50°C</td> <td>*</td> <td>24%</td> <td>30</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>60°C</td> <td>6</td> <td>32</td> <td>40</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>70°C</td> <td>12</td> <td>36</td> <td>46</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>80°C</td> <td>20</td> <td>40</td> <td>50</td> <td>12</td> </tr> </tbody> </table>	% Vol récupéré	15 min	30 min	60 min	120 min	50°C	*	24%	30	10	60°C	6	32	40	20	70°C	12	36	46	30	80°C	20	40	50	12	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;"></th> <th style="width: 15%;">10 g</th> <th style="width: 15%;">15 g</th> <th style="width: 15%;">20 g</th> <th style="width: 15%;">30 g</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>% Vol récupéré</td> <td>50%</td> <td>60%</td> <td>70%</td> <td>30%</td> </tr> </tbody> </table>		10 g	15 g	20 g	30 g	% Vol récupéré	50%	60%	70%	30%
	% Vol récupéré	15 min	30 min	60 min	120 min																																
50°C	*	24%	30	10																																	
60°C	6	32	40	20																																	
70°C	12	36	46	30																																	
80°C	20	40	50	12																																	
	10 g	15 g	20 g	30 g																																	
% Vol récupéré	50%	60%	70%	30%																																	
	* pas de complexe.																																				

TABLEAU - RECAPITULATIF

Expérience	11	12
mélange $C_{13} + C_6H_6$	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant • 10 g urée • 5 ml C_{13} • $T = 80^\circ C$ • $t = 1$ heure. 	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant • 10 g urée • 3 ml C_{13} • $T = 80^\circ C$ • $t = 1$ heure.
Résultat	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">complexe</div> % Vol C_{13} récupéré : 70%	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">complexe.</div> % Vol C_{13} récupéré : 100%
Expérience	13	14
mélange paraffines + C_6H_6	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant • 10 g urée • 3 ml $C_{12} + 1$ ml C_{13} • $T = 80^\circ C$ • $t = 1$ heure. 	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant • 10 g urée • 1 ml $C_{12} + 1$ ml $C_{13} + 2$ ml C_{14} • $T = 80^\circ C$ • $t = 1$ heure.
Résultat.	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">Complexe</div> % Vol récupéré : 100%	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">Complexe.</div> % Vol récupéré : 92,5%

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Expérience	15	16	17
Fraction simulée F.S.	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant • 10 grammes d'urée. • 5, 10 ml F.S • T = 80°C • t = 1 heure. 	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant • 20, 30, 40 g d'urée. • 5, 10 ml F.S • T = 80°C • t = 1 heure. 	<ul style="list-style-type: none"> • activateur + autre solvant (E.P) • 40 grammes d'urée • 5 ml F.S. • T = 60°C • t = 1 heure
Résultat.	Pas de complexe	Pas de complexe	Pas de complexe.

Expérience 18	Expériences 19, 20
<p>Fraction simulée.</p> <ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant (E.P) • 40 grammes d'urée. • 5 ml F.S • T = 60°C • Analyse d'échantillons toutes les 30 minutes. 	<p>Fraction pétrolière F.P.</p> <ul style="list-style-type: none"> • activateur + solvant (E.P) • 40 grammes d'urée. • 5 ml F.P. • T = 60°C pour exp. 19 • T = 70°C pour exp. 20. • Analyse d'échantillons toutes les 15 min. pour exp 19. • t = 20 min pour exp. 20.
<p>Complexe à t = 4 heures.</p>	<p>Complexe à $\begin{cases} \nearrow t=3 \text{ heure (exp 19)} \\ \searrow t=20 \text{ min (exp 20)} \end{cases}$</p>

CONCLUSION

Lors de ce projet, nous avons pu déterminer les conditions opératoires pour des manipulations bien spécifiques. Nous avons remarqué en particulier que les problèmes n'étaient plus les mêmes selon qu'il s'agissait de mélanges simples ou complexes.

Pour des mélanges simples (deux ou trois alcanes + aromatique) d'une façon générale:

1- La formation du complexe avec le n octane est très difficile même dans les conditions opératoires optimum, 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.

Dans le cas de mélange complexe, telle que la fraction pétrolière nous avons constaté que:

1.- Nous ne pouvons pas former le complexe en appliquant les conditions opératoires optimum trouvées pour des mélanges simples.

2 - En changeant certains paramètres tels que les quantités d'urée et d'activateur, la nature du solvant et la température de formation de complexe, nous pouvons extraire les paraffines mais la cinétique de la réaction reste très faible. Une filtration du complexe à chaud pourrait améliorer le degré de pureté des paraffines obtenues.

Quant à l'analyse quantitative, celle-ci a été faite seulement dans le cas de mélanges simples. Pour la fraction pétrolière, nous nous sommes surtout intéressés aux conditions opératoires permettant d'obtenir le complexe, donc à une analyse surtout qualitative.

Certains procédés industriels citent des réactions de complexation qui mettent 6 à 8 heures pour s'effectuer avec de bons rendements (18). Il reste donc à poursuivre dans cette voie en augmentant le temps de contact et en travaillant avec des paraffines plus longues C_{14} à C_{18} . Il ne faut cependant pas oublier que le but de l'extraction des N-paraffines est de les utiliser comme matière première de détergents, ce qui limite la longueur de la chaîne.

A N N E X E

I - Généralités sur la chromatographie en phase gazeuse .

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

Les échanges de matière ont lieu entre deux phases distinctes dont l'une est stationnaire et à grande surface, l'autre phase mobile est en général un fluide. Dans le cas où la phase stationnaire est solide, le phénomène responsable de la séparation est l'adsorption, dans le cas où elle est liquide, c'est le coefficient de partage.

On appelle coefficient de partage K , le rapport :

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

I / - 1 Principe de la chromatographie en phase gazeuse .

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

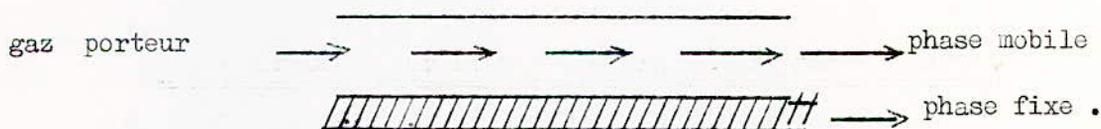


Schéma d'une colonne chromatographique .

Le gaz porteur est en général une substance telle que l'azote ou l'hélium .

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

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

Un détecteur traduit leur passage échelonné sous forme de signaux électriques que l'on enregistre et dont l'importance dépend de la concentration du produit décelé . On obtient de cette façon sur le papier d'enregistrement une série de pics dont l'ensemble constitue un chromatogramme .

Chaque pic sera caractérisé par :

- * t_r : temps de rétention du soluté dans la colonne .
- * t'_r : temps de rétention corrigé du soluté.
- * t_a : temps de rétention de l'air .
- * d_r : distance de rétention du soluté.
- * $d'r = d_r - d_a$: distance de rétention réduite du soluté .
- * h : hauteur du pic .
- * J : demi largeur du pic entre les points d'intersection de celui-ci avec ses tangentes d'inflexion .
- * w : largeur du pic à la base .

Un chromatogramme type est donné par la figure n° 2 .

IV - 2 Appareillage .

Quelque soit le type d'appareil , il se présente toujours selon le même schéma de principe . (figure n°= 3)

Il se compose (25) :

* d'un dispositif d'injection qui a pour rôle de vaporiser l'échantillon introduit à l'aide d'une microseringue .

* d'une colonne de séparation placée dans un four thermostaté . La colonne peut être en métal (acier inoxydable généralement ou cuivre) ou en verre .

* d'un détecteur qui indique la présence et mesure la quantité des constituants sortant de la colonne .

* d'un dispositif de régulation .

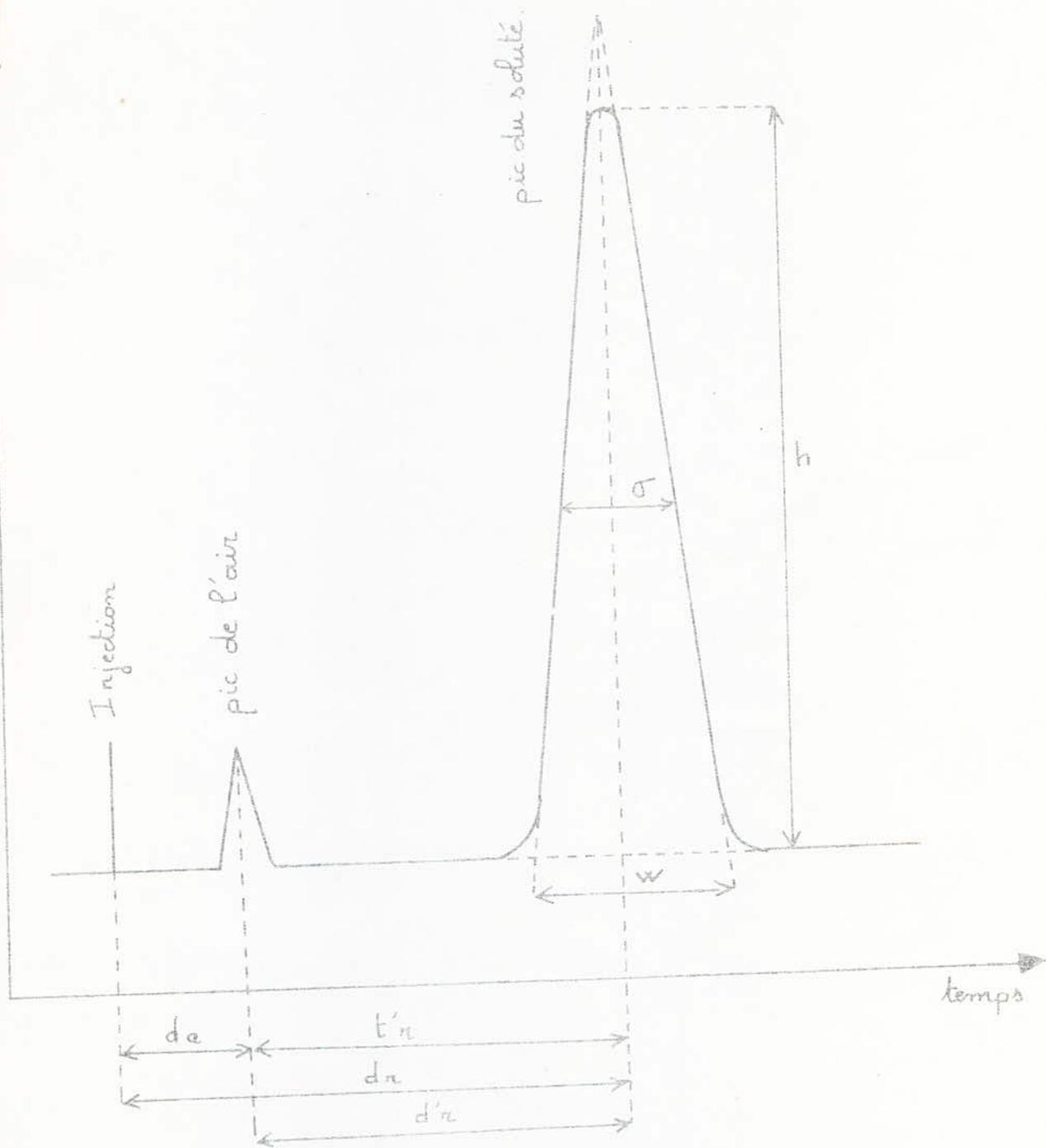
* d'un débitmètre pour la mesure du débit du gaz vecteur .

* Enfin , il est toujours couplé à une bouteille de gaz sous pression.

IV - 3 Exploitation des chromatogrammes .

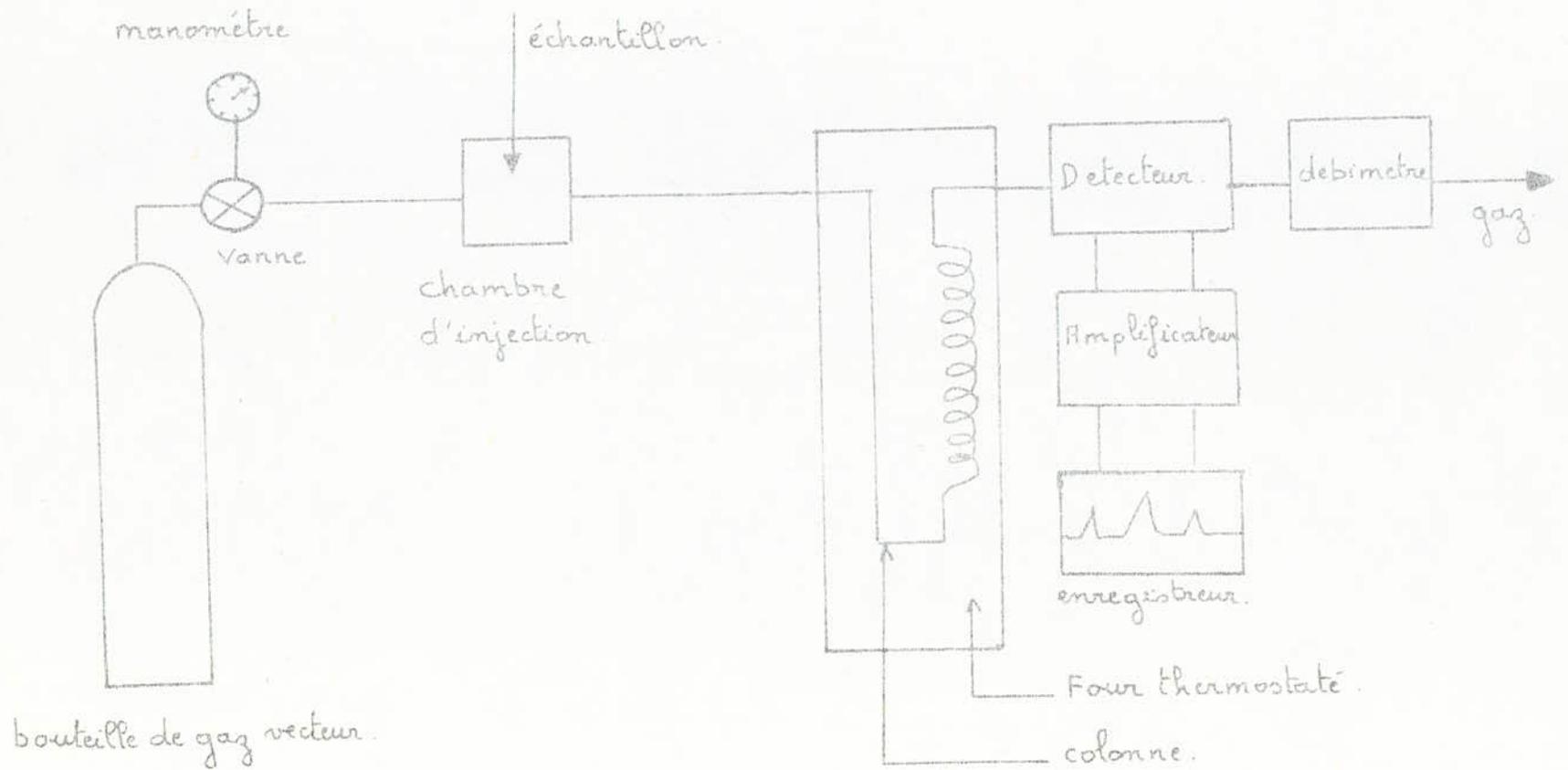
Les constituants sortant de la colonne de chromatographie sont caractérisés par leur temps de rétention ou volume de rétention, celui - ci dépend :

mV



CHROMATOGRAMME - TYPE

Figure n° 2



SCHEMA DE PRINCIPE D'UN CHROMATOGRAPHE

- * de la température de la colonne .
- * de la pression .
- * du débit du gaz vecteur .
- * de la phase stationnaire .
- * et des dimensions de la colonne .

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

$$V_r = t_r \cdot D \quad (a)$$

D représente le débit du gaz vecteur.

et :

$$t_r = d_r : V \quad (b) .$$

V étant la vitesse de déroulement du papier et, d_r , la distance de rétention lu sur le chromatogramme .

L'identification de certains corps qu'on soupçonne présents dans une coupe est relativement possible surtout si l'on dispose d'échantillons purs, il suffira pour cela de comparer les temps de rétention dans les mêmes conditions de travail .

Pour un mélange complexe, telle qu'une coupe pétrolière le problème est plus difficile, l'une des méthodes les plus utilisées est la méthode des indices de KOVATS . Cette méthode est basée sur la propriété fondamentale suivante :

Le logarithme décimal du temps de rétention des n - paraffines est une fonction linéaire du nombre n d'atomes de carbone . Pour un corps inconnu, à partir de son temps de rétention, on détermine de la courbe citée l'indice de KOVATS (n), cet indice nous permettra à son tour d'avoir la température d'ébullition dite de KOVATS à partir de la courbe

$$n = f (T_e)$$

des n - alcanes pris comme référence, et ainsi, en se référant à des tables, on pourra déterminer l'hydrocarbure recherché .

Du point de vue quantitatif, l'aire délimitée par un pic est proportionnelle à la quantité de substance éluee, mesurée en pourcentage poids. Pour des produits de structure chimique très voisine, on peut en première approximation dire que le pourcentage d'un corps A dans un mélange est :

$$\% A = \frac{\text{aire de A}}{\text{aire totale}} \times 100.$$

en supposant que tous les corps donnent la même réponse au détecteur .

Il existe d'autres méthodes d'analyse qualitative et quantitative qui permettent de positionner les familles d'hydrocarbures et de donner dans le cas simples leurs pourcentages dans la fraction .

C'est le cas de la méthode Infra-rouge étudié par KADI (26) et de la méthode par R.M.N. étudiée par MESBOUA (27)

Signalons qu'il existe une méthode d'analyse comparable à la chromatographie en phase gazeuse : c'est la chromatographie en phase liquide, elle n'est applicable en fait qu'à l'identification d'hydrocarbures aromatiques, le détecteur étant à rayon ultra violet . (26) .

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 D- BALLERINI
Procédé de production de proteines esc - méthanol
Revue I.F.P Janvier-Février 1978
P: 111- 117
- 3 D-BALLERINI
Procédé de production de proteines esc- paraffines
Revue I.F.P Janvier-Février 1978
P: 101- 110
- 4 Ch- VERNET
Biosynthèse des proteines à partir du pétrole
Industrie chimique Belge - T.30 , N°3. 1965
P: 213- 226
- 5 R- BOULET, N-GUICHARD-LOUDET, P-MENRION, M.RAYNAL,
J- ROUACHE, A- CORNU et J-ULRICH.
Revue I.F.P Mars 1968
P: 315- 339
- 6 N.L- SOULAGE and A.M - BRIEVA
Journal of chromatography. 1974 .(10)
P: 365-371
- 7 J.V- BRUNNOCK
Analytical chemistry, 30 N° 12 Novembre 1966
P: 1648 - 1652
- 8 A.H- HANNA et B.H - MAHMOUD
Journal of G.C Prakt-chemie Boud 317-Helf 4- 1975
P: 533- 539.
- 9 R-PETIT et R- PALLAUD
Chimie analytique- 46 N°9 Septembre 1974

- 10 J.G-O'CONNOR and M.S-NORRIS
Analytical Chemistry-32 N°6 Mars 1960
P: 701- 706.
- 11 E.M BARALL and F-BAUMANN
Journal of G.C August 1964
P: 256- 260
- 12 J- DAVID
Hydrodéparaffinage des distillats
Pétrole et technique N° 251 1978
P: 29-38
- 13 ASIM.K- MUKHOPADHYAY
Isolation of N- paraffins from Kérosine
Processing-N°10- T.30 Octobre 1974
P: 15-19.
- 14 J.S-SODHI, D-CHANDRA, MOHAN LALL, J.B- GULATI
Availability of Normal paraffins in India
Research and industry-Vol 22. March 1977
P: 1- 8
- 15 P- WUITRIER
" le Pétrole: Raffinage et génie chimique "
Tome 1, 1972
P: 659-660
- 16 WILLIAM-G. DOMASK, KENNETH-A.KOBE
Fundamentally Speaking
Pétroleum Refiner-Vol 34, N°4 April 1955
P:128- 133
- 17 KENNETH-A. KOBE, WILLIAM-G. DOMASK
Extractive crystallization - A new separation process.
Pétroleum Refiner-Vol 31, N°3 March 1952
P: 106- 113
- 18 DANIEL- SWERN
Urée and thiourée complexes in separating organic
compounds.
Industrial and Engineering Chemistry-Vol 47, N°2 February 1955
P: 216- 221.

19 Y-KUMAR, S.K-GHOSH , I.B- GULATI

Méthyl-Isobutyl-Kétone as dewascing solvent fos lube
stocks.

Petroleum and Hydrocarbons-Vol 5, N° 4 January 1971

P: 132- 141

20 HERMANN- FRANZ

Urea dewascing process can yield normal paraffins
Hydrocarbon Processing-Vol 44, N° 9 Septembre 1965

P: 183- 184

21 Dr.INGE.A-HOPPE and Dr.H- FRANZ

Low pour oils made by uréa process.
Pétroleum Refiner-Vol 36-N° 5 May 1977

P: 221- 224

22 P-LEPRINCE, A-CHAUVEL, J.P- CATRY, L- CASTEX.

"Procédés de Péetrochimie " 1971

P: 112- 113

23 H-BRENKEN and F- RICHTER

Uréa dewascing escpands feed choice
Hydrocarbon Processing, January 1979

P: 127- 129

24 LLOYD.C- FETTERLY

How they're applied
Pétroleum Refiner-Vol 34, N° 4 April 1955

P: 134- 137

25 J- TRANCHANT

Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse.
Editeurs: MASSON et C^{ie} - 1964

P: 12, 29

26 Contribution à l'étude des fractions pétrolières par
chromatographie en phase gazeuse.

Projet de fin d'etudes d'Ingenieur genie Chimique
Proposé par S.E- CHITOUR, Etudié par H-KADI 1977/1978.

27 Analyse des fractions pétrolières par chromatographie en phase gazeuse et par R.M.N

Projet de fin d'études d'Ingenieur genie Chimique
Proposé par S.E- CHITOUR, Etudié par N-MESBOUA 1977/1978.

