

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Kasdi Marbah Ouargla**



Faculté des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés

## **Thèse**

Pour obtenir le diplôme de  
Doctorat Es-science

# **Contribution à l'étude de l'extraction par solvant des aromatiques en vue de l'obtention des huiles lubrifiantes**

Présenté publiquement le 10/01/2017

Par : IZZA Hidaya

Devant le jury composé de

Salah DOUNIT	Professeur	U. Ouargla	Président
Mourad KORICHI	Professeur	U. Ouargla	Directeur de thèse
Mohamed lamine SEKIRIFA	MC - A	U. Ouargla	Examineur
Abdelmalek HASSEINE	Professeur	U. Biskra	Examineur
Ghazi OTMANINE	Professeur	U. Boumerdes	Examineur

## Remerciement

Avec l'aide et la grâce de Dieu le miséricordieux le tout puissant s'est achevé ce modeste travail

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur **Korichi Mourad** qui fut pour moi un directeur de thèse attentif et disponible malgré ses nombreuses charges. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris.

Je remercie **Mr Dounit Salah**, professeur à l'université d'Ouargla, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie également l'honorable jury composé de Messieurs : **Pr. Hasseine Abdelmalek**, **Dr. Otmenine Ghazi** et **Dr Sekhrifa Mohamed Amin** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse toute ma gratitude à tous mes ami(e)s et à toutes les personnes qui m'ont aidés dans la réalisation de ce travail. Je remercie Madame **Haloui Nabiha** et **Saidi** pour m'avoir accueilli dans le laboratoire de recherche VPRS et de m'avoir permis de travailler dans des bonnes conditions.

Je tiens à remercier tout les membres du laboratoire Dynamique, Interactions et Réactivité des Systèmes.

Je remercie également le directeur de la raffinerie d'Arzew **Bouaziz Salih** pour m'avoir ouvert les portes de la raffinerie sans aucune limite. En m'offrant son hospitalité, il m'a permis d'effectuer mes recherches dans les meilleures conditions possibles. Je le remercie aussi de m'avoir assuré la prise en charge totale pendant toute la période du stage.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel de l'unité de la zone 7, ainsi que de laboratoire d'analyse pour le climat sympathique dans lequel ils m'ont permis de travailler. Les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec chacun m'ont beaucoup apporté.

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement **Mr. Toumi Mohamed said**, chef de service de laboratoire d'analyse de la raffinerie de Hassi Messaoud, pour l'aide qui m'a apporté durant la réalisation de la thèse.

Je tiens également à remercier **Mr Dahou Abdelkrim** chef de service de laboratoire d'huile du centre de recherche et de développement de Boumerdes (CRD),

Je remercie également le chef du département de génie des procédés **Mr TABCHOUCHE Ahmed** d'avoir mis à ma disposition le matériel du laboratoire de génie des procédés.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille, et en particulier à ma mère. Son confiance, sa tendresse, son amour me portent et me guident tous les jours. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Une pensée

pour terminer ces remerciements pour mon père qui n'a pas vu l'aboutissement de mon travail mais je sais que tu en aurais été très fier de ta fille, que dieu vous accord sa grande miséricorde, son indulgence infini.

## **Résumé**

Une investigation a été effectuée afin d'examiner l'effet de l'addition d'un tensioactif à la fraction d'huile lubrifiante légère (spindle) au cours du procédé d'extraction par solvant. Le pouvoir solvant et la sélectivité peuvent encore être améliorés en utilisant des tensio-actif en tant qu'additif susceptible de faciliter la séparation de phase et d'augmenter le rendement en raffinat. Dans cet étude, nous avons suggéré l'utilisation d'agents tensioactifs anioniques éthoxylés (sodium lauryl sulfate d'éther). Les composés aromatiques dans l'huile lubrifiante ont été extraites à des températures différentes (allant de 333.15 à 343.15K) avec différentes concentrations en tensio-actif (allant de 0.01 à 0.1.%). La température d'extraction et la quantité de tensioactif dans le furfural, ont été systématiquement étudiées pour déterminer leurs valeurs optimales.

Le coefficient de transfert de masse global, pour un système d'extraction liquide-liquide dans une colonne à une seule goutte a été étudié.

Les raffinats obtenus ont été traités avec de l'urée, et les taux de récupération des n-paraffines ont été déterminés afin d'obtenir l'huile lubrifiante à bas point d'écoulement.

Les différents produits obtenus, ont été caractérisés selon des méthodes standard ASTM (American Society for Testing and Materials) .

**Mots-clés:** huile lubrification légère, hydrocarbures aromatiques polycycliques, tensioactifs anioniques éthoxylé, extraction par solvant, ultraviolet absorbance.

## **Abstract**

An investigation was conducted in order to examine the effect of the addition of surfactant to the light lubricating oil fraction (spindle) during the solvent extraction process. The solvent power and selectivity can be further increased by using surfactant as an additive which could facilitate the separation phase and increase the yield of the raffinate. In this study, we suggested the use of ethoxylated anionic surfactants (sodium lauryl ether sulfate). The aromatics in the lube oil were extracted at different temperatures (ranging from 333.15 to 343.15K) with different concentrations of surfactant (ranging from 0.01 to 0.1 wt. %). The extraction temperature and the amount of surfactant in furfural were systematically investigated to determine their optimum values.

Liquid-liquid mass transfer coefficients for single freely drops in the presence of surfactant in an extraction column have been studied.

The different products obtained were characterized by standard methods ASTM (American Society for Testing and Materials).

Raffinates obtained were treated with urea, and the recoveries of the n-paraffins were determined in order to get lube oil at low pour point.

**Keywords:** light lubricating oil, Polycyclic aromatic hydrocarbons, ethoxylated anionic surfactant, solvent extraction, ultraviolet absorbance.

## ملخص

في هذه الدراسة قمنا بي بإجراء استقصاء من أجل دراسة تأثير إضافة خافض التوتر السطحي لزيت التزيت الخفيفة أثناء عملية الاستخراج عن طريق المذيبات. من ناحية أخرى يمكن لقدرة المذيب والانتقائية أن ترتفع باستخدام خافضات التوتر السطحي الأيوني كمادة مضافة من شأنها تسهيل عملية فصل الأطوار ورفع العائد من الجزء المنقى أي المكرر. في هذه الدراسة اقترحنا أيضا استخدام خافضات التوتر السطحي الأيوني المتأكسد أثريا مثل (الصوديوم لوريل إثير سلفات). ثم تم استخلاص المركبات العطرية (الأروماتية) من زيت التزليق عند درجات الحرارة المختلفة  $(343.15 \text{ }^\circ\text{K})$  ومع تراكيز مختلفة لخفاض التوتر السطحي تتراوح بين 0.01% و 0.1% و 343.15

كذلك تم بطريقة منهجية دراسة درجة حرارة الاستخلاص و الكمية الضرورية من مادة التوتر السطحي التي ستضاف إلى الفرفورول لتحديد قيمهم المثلى. من ناحية أخرى تم دراسة معاملات انتقال المادة لنظام استخلاص سائل - سائل في عمود ذات قطرة واحدة حرة بوجود خافض التوتر السطحي. هذا وقد عولجت الأجزاء المنقى أو المكررة باليوريا وكذلك تم تحديد نسبة الاستعادة للبرافينات العادية وذلك من أجل الحصول على زيت التزيت ذات نقطة انسياب جد منخفضة. وأخيرا أجريت الخصائص لمختلف المنتجات المحصل عليها عن طريق اختبارات قياسية التابعة لمقاييس الجمعية الأمريكية للفحوصات والمواد (ASTM).

**كلمات مفاتيحية:** زيت تزيت خفيف، هيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات، خافضات التوتر السطحي الأنيوني المتأكسد أثريا، الاستخلاص بالمذيبات، الامتصاصية فوق البنفسجية

## **Abréviation et nomenclature**

### **Abréviation**

AFNOR	Association Française de Normation
AFS	Anderson -Flory – Schulz
AGMA	American Gear Manufacturers Association
API	American Petroleum Institute (USA)
ARIEL	l'Association Technique de l'Industrie Européenne des Lubrifiants
ASTM	American Society of Testing Materials (USA)
BPD	Barrels per day
BRA	Brut réduit atmosphérique
BS	Bright stock
DAO	Oil desasphalting
E	Extrait
FT	Fischer Tropsch
FIDW	Fushun isodéparaffinage
HC	Hydrocracked
HND	Heavy neutral distillate
HVI	High Viscosity Index
HVO	Heavy vacuum gas oil
LND	Light neutral distillate
ISO	International Standard Organisation
MEK	Methyl ethyl ketone
MLDW	Mobil Lube Dewaxing
MND	Medium neutral distillate
MVO	Medium vacuum gas oil
PONA	Paraffine, oléfine, naphtène, aromatique
R	Raffinat
RSV	Résidu sous vide
SAE	Society of Automotive Engineers (USA)
SPD	Spindle distillate
SPO	Spindle oil
SUS	Saybolt Universal Seconds
UHVI	Ultra High Viscosity Index
VGO	Vacuum Gas Oil
VHVI	Very High Viscosity Index
VI	Viscosity Index
W	Winter
XHVI	Extra High Viscosity Index
SLES	Sodium lauryl ether sulfate

### **Nomenclature**

Mw	Masse moléculaire moyenne
----	---------------------------

SG	Densité (20°C/20°C)
RI	Indice de refraction (20°C)
$m_A$	Coefficient de distribution des aromatiques
$m_B$	Coefficient de distribution des saturés
$a_1$	Coefficient d'absorption à des longueurs d'onde de 197nm
$a_2$	Coefficient d'absorption à des longueurs d'onde de 230nm
$a_3$	Coefficient d'absorption à des longueurs d'onde de 260 nm
$A_1$	Mono-aromatique
$A_2$	hydrocarbure di-aromatique
$A_3$	hydrocarbure polyaromatique
$A_T$	hydrocarbure aromatique total
B	hydrocarbure saturé
$X_{A1}$	Concentration en monoaromatique (%mas.)
$X_{A2}$	Concentration en diaromatique (%mass.)
$X_{A3}$	Concentration en polyaromatique (%mass.)
$X_{AR}$	Concentration en aromatique dans la phase de raffinat (%mass.)
$X_{AE}$	Concentration en aromatique dans la phase d'extrait (%mass.)
$X_{BE}$	Concentration en saturé dans la phase d'extrait (%mass.)
$X_{BR}$	Concentration en saturé dans la phase de raffinat (%mass.)
$K_d$	Coefficient de transfert de masse global pour la phase dispersée.
$a_d$	surface spécifique d'une goutte
$V_d$	volume d'une goutte
$C_d$	la concentration en soluté dans la phase dispersée.
$C_d^*$	la concentration en soluté dans la phase dispersée à l'équilibre avec sa concentration dans la phase continue.
m	coefficient de répartition d'équilibre.
$d_0$	diamètre d'orifice pour la phase dispersée et de 3 mm
$\rho_c$	densité de phase continue ( $\text{kg/m}^3$ )
$\rho_d$	densité de phase dispersée ( $\text{kg/m}^3$ )
$\sigma$	tension superficielle (mN/m)
g	constante de gravité ( $\text{m/s}^2$ )
$d_d$	diamètre de goutte de la phase dispersé (mm)
$C_1$	concentration initial en aromatique de la charge (spindle) ( $\text{mol/m}^3$ )
$C_2$	concentration en aromatique après l'extraction ( $\text{mol/m}^3$ )

$t_d$  temps d'écoulement des gouttelette de la phase dispersée (s)

### **Lettres grecques**

$B$  Selectivity

$\gamma$  Activity coefficient

## Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés caractéristiques des familles chimiques d'hydrocarbures des bases lubrifiantes.....	8
Tableau I.2: Indice de viscosité des familles d'hydrocarbures.....	9
Tableau I.3: Propriétés et caractérisation des produits lourds .....	11
Tableau I.4: Classification des huiles de base selon API/ATIEL.....	20
Tableau I.5: Répartition des huiles de base lubrifiantes par groupe. ....	21
Tableau I.6: Rendement et caractéristiques en produits- Désasphaltage au propane .....	27
Tableau I.7: Rendement et caractéristiques en produits- extraction au furfural.....	29
Tableau I.8:Rendement et caractéristiques en produits – procédé de déparaffinage au MEK .....	30
Tableau I. 9: les réactions chimiques typiques pendant l'hydrogénation.....	34
Tableau I.10: Exemples des propriétés de la voie all hydrogène d'après la source : Hilbert et all (2013) [60] .....	41
Tableau I.11: Comparaison des produits de GTL avec d'autres huiles de base lubrifiantes d'après la source Silvy et al. (2010) [68]. ....	45
Tableau I.12: L'huile de base polyalphaoléfine typique.....	46
Tableau I.13: Effet de la température sur la récupération des n-paraffines .....	59
Tableau II. 1: Les propriétés physiques du furfural et le distillat spindle (SPD). ....	67
Tableau II. 2: les conditions expérimentales .....	67
Tableau III.1: Bilan matière pour une extraction effectuée à 60 °C sans tensioactif .....	86
Tableau III.2: Bilan matière pour une extraction effectuée à 60°C et concentration en tensioactif de 0.01% mass. ....	86
Tableau III.3: Bilan matière pour une extraction effectuée à 60°C et concentration en tensioactif de 0.05% mass. ....	87
Tableau III.4: Bilan matière pour une extraction effectuée à 60°C et concentration en tensioactif de 0.1% mass. ....	87
Tableau III.5: Bilan matière pour une extraction effectuée à 70°C sans tensioactif .....	88
Tableau III.6: Bilan matière pour une extraction effectuée à 70°C et concentration en tensioactif de 0.01% mass. ....	88
Tableau III.7 : Bilan matière pour une extraction à 70°C et concentration en tensioactif 0.05% mass. ....	89

Tableau III.8: Bilan matière pour une extraction effectuée à 70°C et concentration en tensioactif de 0.1% mass. ....	89
Tableau III.9: Rendement en raffinat et extrait à différente température d'extraction et concentration en tensioactif.....	90
Tableau III.10: Propriétés physico-chimiques globales du SPD et des raffinats.....	92
Tableau III.11: Propriétés physico-chimiques globales des extraits.....	92
Tableau III.12: Teneur en soufre .....	100
Tableau III.13: Les valeurs de rendement; compositions monoaromatiques ( $X_{A1}$ ), diaromatiques ( $X_{A2}$ ), les polyaromatiques ( $X_{A3}$ ) et saturés ( $X_{BR}$ ) dans les phases d'extrait et de raffinat obtenus à 60 ° C de la température d'extraction .....	102
Tableau III.14: Les valeurs de rendement; compositions monoaromatiques ( $X_{A1}$ ), diaromatiques ( $X_{A2}$ ), les polyaromatiques ( $X_{A3}$ ) et les saturés ( $X_{BR}$ ) dans les phases d'extrait et de raffinat obtenus à 70 ° C de la température d'extraction .....	102
Tableau III.15: Les valeurs du coefficient de distribution et la sélectivité de l'extraction....	104
Tableau III.16: Pourcentage de résidu Conradson.....	106
Tableau III.17: Concentration massique des aromatiques et des saturés pour différents raffinats et le SPD .....	107
Tableau III. 18: Caractéristiques des raffinats obtenus.....	108
Tableau III. 19: la tension superficielle en fonction de la concentration en SLES.....	108
Tableau III. 20 : Diamètre de la goutte .....	109
Tableau III. 21: Coefficient de transfert de masse global.....	109
Tableau III. 22: Bilan matière du déparaffinage du Spindle (SPD1).....	112
Tableau III. 23: Bilan matière du déparaffinage du Spindle (SPD2).....	112
Tableau III. 24: Bilan matière du déparaffinage du Spindle (SPD3).....	113
Tableau III. 25: Bilan matière du déparaffinage du Spindle (SPD4).....	113
Tableau III. 26: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R1 .....	114
Tableau III. 27: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R3 .....	114
Tableau III. 28: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R5 .....	115
Tableau III. 29: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R8 .....	115
Tableau III. 30: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R2 .....	116
Tableau III. 31: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R4 .....	116
Tableau III. 32: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R6 .....	117

Tableau III. 33: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R8 .....	117
Tableau III. 34: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R2 .....	118
Tableau III. 35 : Bilan matière du déparaffinage du raffinat R4 .....	118
Tableau III. 36: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R7 .....	119
Tableau III. 37: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R8 .....	119
Tableau III. 38: Propriétés physico-chimiques globales du SPD déparaffiné (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10).....	124
Tableau III. 39: Propriétés physico-chimiques globales des raffinats (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 25/10) .....	124
Tableau III. 40: Propriétés physico-chimiques globales des raffinats déparaffinés (pour une charge de 100g et rapport activateur /solvant : 80/50).....	125
Tableau III. 41 : Propriétés physico-chimiques globales des raffinats (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10) .....	125

## Liste des figures

Figure I. 1: Colonne de chromatographie par la méthode «Clay-gel » ASTM D 2007 .....	16
Figure I. 2: Spectres d'absorption UV des hydrocarbures aromatiques .....	18
Figure I. 3: La comparaison des grades de viscosité pour diverses applications.....	23
Figure I. 4: Chaîne de fabrication des huiles de base lubrifiantes .....	25
Figure I. 5: Schéma de l'unité de distillation sous vide.....	26
Figure I. 6: Schéma de l'unité de désasphaltage au propane .....	27
Figure I. 7: Schéma de l'unité d'extraction au furfural .....	28
Figure I. 8: Schéma simplifié de l'unité de déparaffinage.....	30
Figure I. 9: Schéma d'hydrofinishing .....	31
Figure I. 10: Certaines des options de procédés de production des huiles lubrifiantes .....	32
Figure I. 11: Procédé de production des huiles par hydrocraquage.....	35
Figure I.12: Procédé de production extra-haute indice de viscosité des huiles par hydrocraquage et isomérisation des paraffines .....	37
Figure I. 13: Déparaffinage catalytique en présence d'un catalyseur zéolithique .....	39
Figure I.14: Schéma du déparaffinage catalytique ( hydrodéparaffinage) comprenant L'hydrofinition.....	39
Figure I.15: Voie all-hydrogène de la raffinerie de Chevron (California, USA).....	40
Figure I.16 : Production d'huile de base avec sévère hydrocraquage et hydroisomérisation. Voie all hydrogène, Petro-Canada).....	41
Figure I. 17: Production d'huile de base (VHVI) basée sur le résidu de l'hydrocraquage du fuel (SK Corporation, Korea) .....	41
Figure I.18: Production d'huile de base (UHVI) avec la technologie de conversion du gaz vers le liquide.....	42
Figure I.19: Production des lubrifiants à partir du gaz naturel GTL: schéma du procédé général.....	43
Figure I. 20: Formation des produits FT selon le modèle AFS .....	44
Figure I. 21: Oligomères de 1-décène (poly-alpha-oléfines).....	45
Figure I. 22: Arrangement de réseau du système hexagonal du complexe d'urée .....	56
Figure I. 23: Les tailles relatives de l'adduct d'urée et des hydrocarbures spécifiques .....	56
Figure I .24 : Moles d'urée par rapport à la longueur de chaîne de carbone pour les alcanes, les alcènes et les autres molécules à longue chaîne.....	57
Figure I. 25: Gaz chromatographie de la paraffine obtenue par le déparaffinage à l'urée .....	58

Figure I.26: Influence de la longueur de chaîne sur les constantes d'équilibre pour les n-paraffines et l'urée .....	58
Figure I.27: Déparaffinage des distillats paraffiniques par l'urée et le méthyl isobutylcétone: Dépendance du point d'écoulement sur la gamme de distillation et le procédé de déparaffinage.....	61
Figure I.28: Points d'écoulement des fractions de distillation par rapport au point d'ébullition moyenne de distillation avant et après le déparaffinage à l'urée.....	61
Figure I.29: Schéma du procédé de déparaffinage à l'urée (usine d'huile lubrifiante par Standard Oil Whiting, Indiana).....	63
Figure II.1: Extraction à simple contacte.....	65
Figure II.2: Installation de l'extraction .....	68
Figure II.3: Décantation des phases .....	69
Figure II.4 : Schéma du principe de l'extraction à contre-courant [120] .....	74
Figure II.5: Le montage du procédé d'extraction .....	75
Figure II.6: Dispositif de dispersion .....	76
Figure II.7: Installation du déparaffinage .....	80
Figure II.8: Filtration du mélange à l'aide de filtre à vide.....	81
Figure II.9: Le complexe obtenu.....	81
Figure II.10: Lavage de la fraction déparaffinée .....	82
Figure II.11: Récupération du solvant .....	82
Figure II.12: Décomposition du complexe .....	83
Figure II.13: Paraffines obtenues après la décomposition du complexe .....	83
Figure III. 1 : Rendement en raffinat à différente température d'extraction et concentration en tensioactif .....	90
Figure III. 2: L'indice de réfraction à 20°C pour les produits à 60°C .....	93
Figure III. 3: L'indice de réfraction à 20 °C pour les produits à 70 °C .....	93
Figure III. 4: La densité relative pour les produits à 60°C .....	94
Figure III. 5: La densité relative pour les produits à 70°C .....	94
Figure III. 6 : L'indice de viscosité pour les produits à 60°C.....	95
Figure III. 7 : L'indice de viscosité pour les produits à 70°C.....	95
Figure III. 8: le point d'écoulement et le point de trouble pour les raffinats obtenus à 60°C ..	97

Figure III. 9: Le point d'écoulement et le point de trouble pour les raffinats obtenus à 70°C .	98
Figure III. 10: La masse moléculaire des raffinats à différente température d'extraction .....	98
Figure III. 11: La masse moléculaire des extraits à différentes températures d'extraction.....	99
Figure III. 12: Le point d'aniline pour les raffinats obtenus.....	99
Figure III. 13: La teneur en soufre des raffinats et des extraits à 60°C d'extraction .....	100
Figure III. 14: La teneur en soufre pour les raffinats et les extraits à 70°C d'extraction .....	101
Figure III. 15: la répartition des aromatiques et des saturés dans le raffinat et le SPD .....	107
Figure III. 16: La tension superficielle en fonction de la concentration en SLES.....	108
Figure III. 17: Coefficient de transfert de masse global en fonction de la concentration en SLES .....	110
Figure III. 18: Corrélation entre le coefficient de transfert de masse global et la tension superficielle .....	110
Figure III. 19: Rendement en paraffine obtenue en fonction du rapport massique d'urée par rapport à la fraction SPD (70g de la charge et un rapport activateur /solvant : 80/10).....	120
Figure III. 20: Rendement en paraffine obtenue en fonction du rapport massique d'urée par rapport au raffinat (70g de la charge et un rapport activateur /solvant : 25/10)	121
Figure III. 21: Rendement en paraffine obtenue en fonction du rapport massique d'urée par rapport au raffinat (une charge de 100g et rapport activateur /solvant : 80/50)	121
Figure III. 22: Rendement en paraffine obtenue en fonction du rapport massique d'urée par rapport au raffinat (une charge de 70g et rapport activateur /solvant : 80/10) ..	122
Figure III. 23: Corrélation entre la quantité massique de la paraffine et la quantité d'urée ...	123
Figure III. 24: Le point de trouble et d'écoulement du SPD déparaffiné (pour une charge de 70g de et un rapport activateur /solvant : 80/10 .....	126
Figure III. 25: Le point de trouble et d'écoulement des différents raffinats (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 25/10).....	127
Figure III. 26: Le point de trouble et d'écoulement des différents raffinats déparaffinées (pour une charge de 100g et rapport activateur /solvant : 80/50).....	127
Figure III. 27: Le point de trouble et d'écoulement des différents raffinats (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10).....	128
Figure III. 28: Indice de viscosité du SPD déparaffiné (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10) .....	129
Figure III. 29 : Indice de viscosité des raffinats ( pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 25/10) .....	130

Figure III. 30: Indice de viscosité des raffinats déparaffinés (pour une charge de 100g et rapport activateur /solvant : 80/50).....	131
Figure III. 31: Indice de viscosité des raffinats (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10)	131

## Sommaire

Remerciement .....	
Résumé.....	
Abstract.....	
ملخص.....	
Abréviation et nomenclature.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des figures .....	
Introduction.....	1
I.1. Caractéristiques des huiles lubrifiantes .....	4
I. 1.1. Propriétés des huiles lubrifiantes .....	4
I.1.2. Composition chimique des charges huileuses minérales.....	6
I.1.3. Relations structures-propriétés .....	7
I.1.4. Constitution des huiles de base minérales .....	9
I.2. Méthodes analytiques pour la caractérisation des produits lourds .....	10
1.2.1. Les propriétés physico-chimiques globales .....	12
1.2.2. Répartitions massiques par familles chimiques .....	13
1.2.2.1. Méthode n-d-M.....	13
1.2.2.2. La spectroscopie infrarouge (la méthode de Brandes ) .....	14
1.2.2.3. Chromatographie en colonne à pression atmosphérique par la méthode ASTM D 2007.....	15
1.2.2.4. Analyse des hydrocarbures aromatiques par absorption dans l’ultraviolet .....	16
1.2.2.5. Détermination du carbone Conradson .....	18
1.2.3. Les analyses élémentaires .....	19
1.2.3.1. Teneur en soufre .....	19
I.3. Classification des huiles lubrifiantes .....	20
I.3.1. Les spécifications API .....	20
I.3.2. Grades de viscosité .....	21
I.3.2.1. Grades ISO Viscosité .....	21
I.3.2.2. La classification SAE.....	21
I.3.2.3. Les huiles industrielles d’engrenages .....	22
I.3.2.4. Grades de viscosité pour les huiles de base .....	22
I.3.3. Comparaison des grades de viscosité.....	22

I.4. Chaîne de production des huiles de base lubrifiantes.....	24
I.4.1. Chaîne de production des huiles de base conventionnelles .....	24
I.4.1.1. Distillation sous vide du résidu atmosphérique .....	25
I.4.1.2. Désasphaltage de résidu sous vide par le propane .....	26
I.4.1. 3. Extraction des hydrocarbures aromatiques .....	28
I.4.1. 4. Déparaffinage des huiles de base .....	29
I.4.1. 5. Traitement de finition.....	31
I.4.2. Fabrication des huiles lubrifiantes par voie inconventionnelle .....	31
I.4.2.1 Fabrication des huiles de base par hydrotraitement et l'hydrocraquage .....	33
I.4.2. 2. Procédé hybridé des huiles lubrifiantes.....	36
I.4.2.3. Isomérisation des paraffines.....	36
I.4.2.4. Déparaffinage catalytique .....	38
I.4.2.5. Voie All-hydrogène.....	40
I.4.2.6. Technologie de conversion du gaz vers le liquide .....	42
I.4.2.7. Production des huiles lubrifiantes par Poly-alpha-oléfines (PAO) .....	45
I.5. Principes d'extraction par solvant .....	46
I.5.1. Extraction des aromatiques en utilisant un co-solvant.....	47
I.5.2. Aspect théorique de l'extraction .....	49
I.5.2.1. Sélectivité d'un solvant .....	50
I.5.2.2. Pouvoir solvant.....	51
I.5.3. Aspect technologique de l'extraction .....	51
I.5.3.1. Critère d'efficacité .....	51
I.5.3.2. Critère de séparation des phases .....	51
I.5.3.3. Critère de récupération du solvant .....	52
I.5.3.4. Autres facteurs .....	52
I.6. Effet du tensioactif sur l'extraction liquide – liquide.....	52
I.6.1. Effet de tensio-actif sur le transfert de masse dans un système d'extraction liquide-liquide.....	53
I.6.1.1 Modèle d'un calcul de transfert de masse dans une colonne muni d'un dispositif de dispersion à une seule goutte .....	53
I.7. Procédé de déparaffinage à l'urée .....	55
I.7.2. Etude comparative du déparaffinage par des méthodes de solvants et d'urée.....	60
I.7.3. Aspect technologique du procédé .....	62
II.1. Extraction des aromatiques .....	65

II.1.1. Protocole expérimental.....	66
II.1.1.1. Les produits utilisés.....	66
II.1.1.1.1. La charge.....	66
II.1.1.1.2. Le solvant.....	66
II.1.1.1.3. Le surfactant : .....	66
II.1.1.2. Préparation de la solution mère du surfactant à 1% massique.....	66
II.1.1.3. Conditions opératoires .....	66
II.1.1.4. Déroulement de l'expérience .....	68
II.1.1.5. Décantation .....	68
II.1.1.6. Lavage des phases.....	69
II. 1.2. Propriétés et caractérisation des produits obtenus (raffinat et extrait) .....	69
II.1.2.1. Propriétés physico-chimiques globales.....	69
La densité d'une huile est mesurée à 20 °C par rapport à l'eau à 20 °C, voir annexe 2. ..	69
II.1.2.2. Les analyses élémentaires .....	72
II.1.2.3. Répartitions massiques par familles chimiques .....	72
II.2. Influence du tensioactif sur le coefficient de transfert de masse global dans un système d'extraction liquide-liquide.....	74
II.2.1. Extraction à contre-courant des aromatiques .....	74
II.2.2. Protocole expérimental .....	75
II.2.2.1. Conditions opératoires .....	75
II.2.2.2. Déroulement de l'expérience .....	75
II.2.2.4. Lavage des phases.....	76
II.2.3. Caractérisation des raffinats. ....	76
La densité et l'indice de réfraction sont déterminés selon les méthodes décrites précédemment. ....	76
II.2.4. Détermination de la concentration des aromatiques en fonction du nombre de.....	76
II.2.5. Détermination de la tension superficielle .....	76
II.2.6. Détermination de coefficient de transfert de masse global .....	77
II.3. Déparaffinage des raffinats obtenus par absorption à l'urée.....	77
II.3.1. Les paramètres opératoires du procédé de déparaffinage à l'urée .....	77
II.3.1.1. La charge et proportion de l'urée .....	77
II.3.1.2. Activateurs du procédé .....	78
II.3.1.3. Température du procédé .....	78
II.3.1.4. Solvants.....	79

II.3.1.5. Contact et durée du contact.....	79
II.3.2. Les réactifs utilisés .....	79
II.3.3. But de l'expérience.....	79
II.3.4. Description du procédé à l'échelle laboratoire.....	80
II. 3.4.1. Déroulement de l'expérience.....	80
II.3.4.2. Filtration du mélange et lavage de l'adduct.....	80
II.3.4.3. Lavage du filtrat.....	81
II.3.4.4. Récupération du solvant.....	82
II.3.4.5. Décomposition du complexe .....	82
II. 3.5. Propriétés et caractérisation des fractions d'huiles déparaffinées.....	84
II.3.5.1. Propriétés physico-chimiques globales.....	84
III.1 Bilan matière de l'extraction.....	86
III. 1.1. Rendement en raffinat et extrait à différente température et différente concentration en SLES.....	90
III. 1.1.1. Effet de tensioactif sur le rendement en raffinat à 60 °C .....	91
III. 1.1.2. Effet de tensioactif sur le rendement en raffinat à 70 °C .....	91
III. 2. Propriétés et caractérisation des produits obtenus (raffinat et extrait).....	91
III.2.1. Propriétés physico-chimiques globales .....	91
III.2.1.1. L'indice de réfraction .....	93
III.2.1. 2. La densité relative selon l'ASTM- D 1217-93.....	94
III.2.1. 3. L'indice de viscosité.....	95
III.2.1. 4. La couleur .....	96
III.2.1. 4. Le point d'écoulement et le point de trouble.....	97
III.2.1. 5. Répartition de la masse moléculaire moyenne .....	98
III.2.1. 6. Détermination du point d'aniline des raffinats .....	99
III.2.2. Les analyses élémentaires .....	100
III.2.2.1. Teneur en soufre .....	100
III.2.3. Répartitions massiques par familles chimiques .....	101
III.2.3.1. Détermination de la concentration des aromatiques et saturés.....	101
III.2.3.2. Détermination de la sélectivité et le coefficient de distribution .....	104
III.2.3. Teneur en carbone Conradson.....	106
III.3. Influence du tensioactif sur le coefficient de diffusion dans un système d'extraction liquide-liquide.....	106
III.3.1. Détermination de la concentration des aromatiques et des saturés .....	106

III.3.2. Caractérisation des raffinats .....	108
III.3. 3. Détermination de coefficient de transfert de masse global .....	108
III.3.3.1. Tension superficielle .....	108
III.3. 3.2. Diamètre de la goutte.....	109
III.3.3.3. Coefficient de transfert de masse global .....	109
III.4. Déparaffinage des raffinats obtenus .....	111
III.4.1. Variable du procédé .....	111
III.4.2. Bilan matière du déparaffinage .....	111
III.4.3. Corrélation entre la quantité massique de paraffine et la quantité d'urée.....	123
III. 4.4. Propriétés et caractérisation des produits obtenus (raffinat et extrait).....	124
II.4.4.1. Propriétés physico-chimiques globales.....	124
Conclusion .....	133
Bibliographie .....	160

# *Introduction*

## **Introduction**

Dans le procédé de production des huiles de base, l'extraction des hydrocarbures aromatiques de distillats sous vide est nécessaire pour améliorer certaines propriétés des lubrifiants. Le résidu de la distillation atmosphérique du pétrole brut est traité dans une colonne de distillation sous vide pour séparer les différentes coupes recherchées. quatre premières coupes sont couramment obtenues, caractérisées par leur point d'ébullition et de la viscosité, appelées SPD (de distillat de broche), SAE10 (distillat mi visqueux ou), SAE40 (distillat visqueux), et BSD (de bright stock).

Avant d'obtenir l'huile de base, le pétrole brut est passé par plusieurs opérations comme la distillation atmosphérique, distillation sous vide, désasphaltage, extraction des aromatiques, déparaffinage et les traitements des finitions.

Chacun sait que dans un moteur, l'huile, dont la fonction essentielle est d'en assurer la lubrification, se voit soumise à de nombreuses contraintes de plus en plus sévères et ce, en rapport avec le développement actuel des moteurs aux performances améliorées.

Les solutions existantes caractérisées par l'utilisation, notamment du furfural, phénol, N-methylpyrrolidone comme solvants d'extraction d'hydrocarbures d'aromatiques pour la fabrication d'huiles de base minérales, montrent certaines limites quant à la possibilité de conférer au lubrifiant les propriétés d'emploi requises.

Aussi le but du présent travail est :

- D'étudier les perspectives de l'utilisation un surfactant comme additif ajouté au solvant d'extraction permettant :
  - d'une part, effectuer la réduction appropriée des hydrocarbures indésirables dans les charges huileuses minérales,
  - d'autre part, d'opérer dans des conditions plus avantageuses que celles proposées par les traitements existants.
- de tenter d'interpréter et de représenter les phénomènes d'extraction liquide-liquide qui ont lieu dans les opérations de séparation des hydrocarbures du type considéré.

Ce manuscrit est scindé en trois chapitres :

- Chapitre I présente une étude bibliographique sur les procédés de fabrication des huiles lubrifiantes conventionnelles et inconventionnelles, les méthodes d'analyse pour leur caractérisation, un bilan des recherches menées sur leur production.
- Chapitre II décrit les matériels et les méthodes utilisés au cours de la thèse.
- Chapitre III regroupe les résultats de la thèse qui sont également discutés.

*Etude*

*bibliographique*

## **I.1. Caractéristiques des huiles lubrifiantes**

Les huiles lubrifiantes minérales pour moteurs sont constituées :

- d'une ou d'un mélange d'huiles de base, obtenues après traitement de distillats sous-vide huileux,
- de composés chimiques appelés additifs, en teneur globale très variable, qui permettent d'atteindre les spécifications d'emploi des huiles finies.

Les caractéristiques physico-chimiques d'une huile de base à obtenir sont fonction :

- de la nature chimique prépondérante du distillat sous-vide huileux utilisé comme charge (tendance paraffinique, naphtéinique ou mixte),
  - des propriétés, notamment la viscosité, de l'huile finie recherchée,
  - des additifs utilisables, puisque l'efficacité de ces derniers peut varier selon la structure chimique de la charge huileuse ainsi que selon le type de traitement que subit cette dernière.

### **I. 1.1. Propriétés des huiles lubrifiantes**

L'huile, dont le rôle est de lubrifier les pièces mécaniques internes d'un moteur, est soumise à de nombreuses contraintes d'ordre thermique et mécanique. Ces contraintes, en rapport avec les performances des moteurs à combustion, sont d'autant plus fortes que les températures de fonctionnement des internes sont élevées [1-6].

**Viscosité-Température** : l'utilisation d'un moteur dans une très large gamme de températures (démarrage à froid - température de régime du moteur) impose la nécessité d'employer une huile dont la viscosité varie peu avec la température. La variation maximale de viscosité qui en découle est exprimée, d'une façon empirique, par l'indice de viscosité (VI). Celui-ci sera d'autant plus élevé que l'intervalle de variation de la viscosité sera faible.

**Indice de viscosité** : l'huile d'excellente qualité si son VI est égal à 100 et plus et celle d'asphaltiques le plus mauvais.

**Stabilité à l'oxydation (propriétés anti oxydante)** : sous l'action de l'oxygène de l'air et

aux températures de fonctionnement du moteur, l'huile de graissage peut s'altérer et provoquer la formation de produits acides volatils corrosifs et de dépôts de carbone.

Cette oxydation est favorisée par la température et il convient donc d'assurer au lubrifiant une grande résistance vis-à-vis de la thermo-oxydation.

Les hydrocarbures qui s'oxyde difficilement sont les paraffines et les naphthéniques, ceux qui s'oxyde facilement sont les aromatiques, pour cette raison l'huile doit comporter au moins 30% des aromatiques monocycliques et 3 à 5% des aromatiques polycycliques afin de former un écran à l'oxydation ; en plus de cela on ajoute des additifs antioxydants à l'huile de base.

### **Susceptibilité à la carbonisation**

Au cours du fonctionnement du moteur, une partie des hydrocarbures se transforme par polycondensation en carbone (coke). Ce dernier peut accélérer l'usure du moteur en se disposant sur les parois du cylindre etc ...elle est caractérisée par l'indice conradson.

### **Détergence**

Cette propriété est importante pour l'huile pour maintenir le moteur propre en dispersant puis en évacuant les impuretés obtenues par exemple par décomposition thermique des hydrocarbures. Cette propriété n'étant pas innée avec l'huile, elle lui donnée grâce à l'ajout des additifs détergent et dispersants.

### **Onctuosité**

Cette propriété est importante lors du démarrage du moteur ainsi au moment où sont exercées de forte charge sur les pièces frottantes. Donc l'onctuosité caractérise la continuité et la solidité du film graisseux entre les pièces. On améliore cette propriété par des additifs à base de S, Cl, Zn.

### **Point d'éclair**

Cette valeur de température peut être une indication précieuse, soit sur la volatilité propre, soit sur l'existence de matières inflammables qui auraient été incorporées à l'huile au cours de service, le point d'éclair varie de 200 à 300°C.

### **Point de congélation**

La congélation d'huile est due à la formation de structures cristallines des hydrocarbures solides. Ces cristaux retiennent la partie liquide dans ces mailles ce qui gêne l'écoulement d'huile.

### **Couleur**

La coloration anormalement sombre dans une huile lubrifiante est une indication de la présence d'oléfines. Ceux-ci sont indésirables dans les huiles lubrifiantes comme ils sont thermiquement instables. Les huiles lubrifiantes sont souvent filtrées à travers un lit d'argile (généralement de bauxite) pour améliorer la couleur. L'hydrotraitement entraîne toujours des huiles lubrifiantes de bonne couleur .

### **I.1.2. Composition chimique des charges huileuses minérales**

Les charges huileuses minérales, à partir desquelles sont obtenues les huiles de base, sont des mélanges d'hydrocarbures à structures moléculaires complexes : paraffinique, naphtéinique, naphtéino-aromatique et aromatique.

Ces hydrocarbures lourds, contenant de 20 à 40 atomes de carbone, sont à :

- caractère paraffinique : composés saturés à chaîne droite, ramifiée ou non, mais non cycliques ;
- caractère naphtéinique : hydrocarbures présentant un ou plusieurs cycles saturés, substitués par une ou plusieurs chaînes latérales paraffiniques ;
- caractère aromatique : composés non saturés ayant un ou plusieurs cycles aromatiques, condensés ou non, sur lesquels sont fixées une ou plusieurs chaînes latérales paraffiniques ou naphtéino-paraffiniques.

-

### **I.1.3. Relations structures-propriétés**

Les différentes structures hydrocarbonées présentes dans le mélange huileux confèrent à ce dernier des propriétés spécifiques

- Les chaînes paraffiniques linéaires (ou n-paraffines), de poids moléculaire élevé, ont des indices de viscosité (VI) élevés, mais sont solides à température ambiante. Elles présentent par ailleurs une résistance à l'oxydation moyenne.

- Les chaînes paraffiniques ramifiées (ou iso-paraffines) abaissent quant à elles le point de congélation et la viscosité, mais présentent des indices de viscosité moins élevés. Il est à noter par contre que la ramification des chaînes augmente la résistance à l'oxydation.

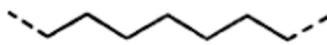
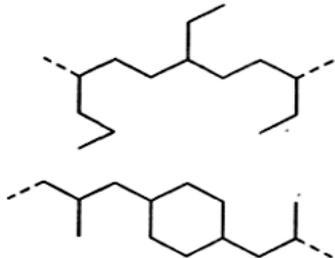
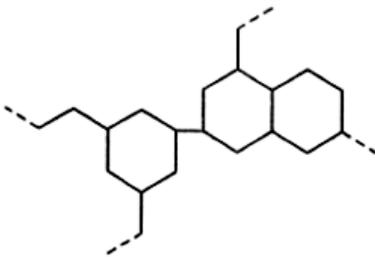
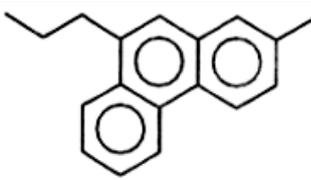
- Les naphténiques diminuent le point de congélation, mais sont caractérisés par des indices de viscosité relativement faibles. Ces hydrocarbures ont une stabilité à l'oxydation voisine de celles des iso-paraffines et présente en outre un pouvoir solvant assez élevé à l'égard des produits issus de l'altération chimique de l'huile.

- Les aromatiques abaissent aussi le point de congélation, mais ont un indice de viscosité très bas, surtout s'ils comportent plusieurs noyaux aromatiques condensés substitués à la chaîne principale. Le caractère prédominant de ces composés reste leur faible résistance à l'oxydation et ce en relation avec leur réactivité.

- Les naphténo-aromatiques se caractérisent quant à eux par une résistance à l'oxydation relativement élevée et une tendance à la formation de dérivés corrosifs limités. L'indice de viscosité de ces composés est relativement faible.

Les relations entre propriétés et structures des hydrocarbures se trouvant dans les coupes des huiles de base sont indiquées dans le tableau I.1.

**Tableau I. 1: Propriétés et caractéristiques des familles chimiques d'hydrocarbures des bases lubrifiantes**

Familles	Structure type	Propriétés principales	
		Favorables	Défavorables
Paraffines en chaîne droite		Indice de viscosité élevé	Point d'écoulement élevé
Paraffines ramifiées et paraffines avec peu de cycles		Indice de viscosité bon à élevé Résistance à l'oxydation bonne	
Naphténiques		Résistance à l'oxydation bonne Bas point d'écoulement	Indice de viscosité faible
Aromatique		Point d'écoulement généralement bas	Indice de viscosité bas Très mauvaise résistance à l'oxydation

Les VI des familles d'hydrocarbures constituant les coupes pétrolières servant à la fabrication des huiles de base issues de procédé d'extraction sont représentés dans le tableau I.2.

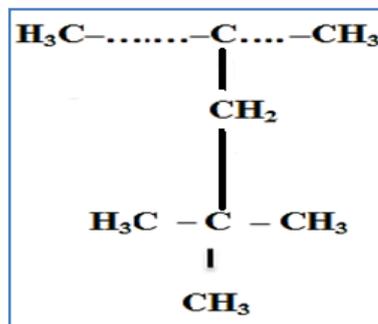
**Tableau I. 2: Indice de viscosité des familles d'hydrocarbures**

Constituants	Indice de viscosité
N- paraffine	175
i-paraffine	155
Mononaphtalène	142
Dinaphtalène +	70
Aromatique	50
Raffinats	105 à 180
Huiles déparaffinées	95 à 105
Distillats	75 à 95

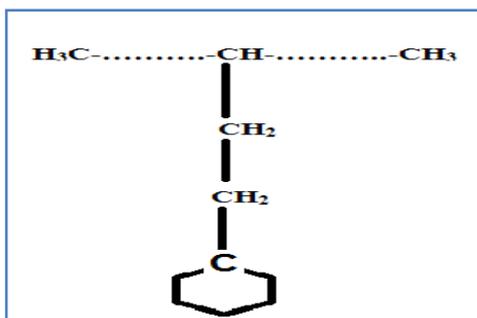
#### I.1.4. Constitution des huiles de base minérales

Les structures hydrocarbonées, présentant les huiles lubrifiantes (indice de viscosité élevé, bas point d'écoulement et grande résistance à l'oxydation notamment) doivent être constituées principalement par :

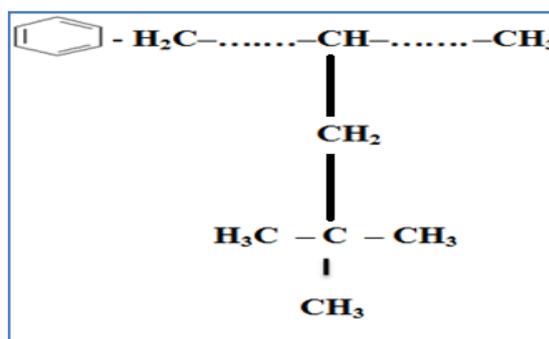
- ✓ Des chaînes paraffiniques ramifiées (iso-paraffines) recherchées pour leur indice de viscosité élevé.



- ✓ Des naphéniques ayant quelques cycles par molécule et une prépondérance d'atomes de carbone sous forme de longue chaîne paraffinique.



- ✓ Des chaînes paraffiniques ramifiées ou non substituées par des cycles benzéniques isolés.



Il y a lieu donc d'opérer une sélection parmi tous les hydrocarbures existant dans la charge huileuse, et ce par des traitements appropriés.

## **I.2. Méthodes analytiques pour la caractérisation des produits lourds**

La caractérisation des produits pétroliers est primordiale pour, d'une part, déterminer s'ils correspondent aux critères de qualité des produits finis et, d'autre part, pour évaluer l'impact des procédés sur les caractéristiques physico-chimiques des produits en vue de leur optimisation. Nous pouvons noter que, dans l'industrie pétrolière, les méthodes d'analyses

sont normalisées. Ces normes peuvent être internationales telles que les normes ASTM ("American Society for Testing and Materials") ou ISO (International Organization for Standardization), française (NF) ou interne (IFP Energies Nouvelles).

La composition d'un mélange complexe d'hydrocarbure peut être déterminée par des méthodes d'essai standard telles que l'ASTM D2007 [7]. Bien que la composition des mélanges de pétrole peut être déterminée expérimentalement, ils sont habituellement calculés par des corrélations [8] qui sont en fonction des propriétés physiques du mélange.

Des corrélations précises ont été proposées pour le calcul de la composition des composés aromatiques, paraffiniques et naphthéniques à partir de l'indice de réfraction (RI), la densité (d) et la viscosité du mélange [9- 11]. La méthode d'essai normalisée ASTM D3238 [7] peut être utilisée pour la caractérisation des mélanges de pétrole telles que des huiles lubrifiantes. Selon ce mode opératoire, avec  $d_{20}$ , RI 20 et le poids moléculaire, le pourcentage de composés aromatiques ( $C_A$ ) dans la fraction peut être prédit.

Les analyses réalisées pour la caractérisation des produits lourds du pétrole peuvent être regroupées en trois grands types :

Les propriétés physico-chimiques globales, les répartitions massiques par familles chimiques et les analyses élémentaires qui sont représentés dans le tableau 1.3

**Tableau I. 3: Propriétés et caractérisation des produits lourds**

Propriétés physico-chimiques globales	Densité Indice de réfraction Viscosité (Pas ou cSt) Point d'écoulement (°C)
Répartitions massiques par familles chimiques	PONA Carbone Conradson (CCR) (%(m/m))
Analyses élémentaires	Teneur en carbone (%(m/m)) Teneur en carbones insaturés (%(m/m)) Teneur en hydrogène (%(m/m)) Teneur en soufre (%(m/m)) Teneur en azote (%(m/m)) Teneur en nickel (%(m/m)) Teneur en vanadium (%(m/m))

### **1.2.1. Les propriétés physico-chimiques globales**

Les propriétés macroscopiques les plus utilisées sont la masse volumique ou densité, l'indice de réfraction et la viscosité. La mesure de la densité est très utilisée dans l'industrie pétrolière car elle donne une indication rapide, fiable et reproductible de la qualité d'une coupe pétrolière. En effet, plus la densité sera faible, plus la coupe aura un caractère paraffinique. Inversement, plus elle sera élevée, plus le caractère aromatique sera prédominant. Ainsi, la densité est fortement corrélée à un grand nombre de propriétés telles que les teneurs en carbones insaturés, en hydrogène, en PONA . . . La masse volumique est déterminée par deux méthodes en fonction de l'état du produit à 70°C (liquide ou solide). Dans les deux cas, le résultat est exprimé en densité  $d_4^{15}$ , qui est le rapport de la masse volumique du produit à 15°C par rapport à celle de l'eau mesurée à 4°C.

L'indice de réfraction est l'une des déterminations les plus précises qui puisse être conduite sur un produit pétrolier. En effet, la reproductibilité sur les produits les plus visqueux est de  $6.10^{-4}$ . Il peut donc servir à la différenciation de deux produits très proches. En revanche, l'indice de réfraction des produits les plus lourds ne peut-être déterminé du fait de leur opacité.

L'indice de réfraction varie de l'ordre de 1.35 à 1.60 pour les hydrocarbures : celui des hydrocarbures aromatiques est supérieur à celui des naphthéniques, lui-même supérieur à celui des paraffiniques. Les lubrifiants ont un indice de réfraction de l'ordre de 1.470 à 1.550. Il est d'autant plus élevé que la masse moléculaire moyenne et la densité de l'huile sont élevées [3-5].

La viscosité désigne la capacité d'un fluide à s'écouler à une température donnée. Beaucoup de produits pétroliers sont utilisés comme lubrifiants et le bon fonctionnement des appareils dépend de l'utilisation d'une huile d'une viscosité appropriée. C'est une des propriétés les plus difficiles à déterminer et aucune méthode n'est vraiment satisfaisante pour tous les intervalles de température et de viscosité. En pratique, la viscosité des produits pétroliers se détermine par deux méthodes : la viscosité dynamique (ou absolue) et la viscosité cinématique. L'analyse de viscosité dynamique est utilisée pour les produits les plus lourds et se mesure en Pascal-seconde (Pas). La viscosité cinématique est définie comme le rapport entre la viscosité dynamique et la masse volumique [1]. Elle s'exprime en  $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$  ou en centistokes (cSt).

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle un produit pétrolier peut encore s'écouler dans des conditions normalisées. Sa connaissance peut être très importante pour caractériser les propriétés à froid des produits pétroliers. Cette propriété est essentielle dans l'industrie automobile ou aéronautique (carburants, lubrifiants) mais également dans les problématiques de transport des produits pétroliers (pipelines) [3-5].

## **1.2.2. Répartitions massiques par familles chimiques**

### **1.2.2.1. Méthode n-d-M**

Par l'accumulation de résultats obtenus à partir d'analyses complexes et diverses de coupe étroites. Waterman a pu établir des corrélations entre indice de réfraction et masse moléculaire d'une part, et les pourcentages en carbones paraffiniques, naphéniques et aromatiques d'autre part. Cette méthode communément appelée n-d-M est principalement utilisée dans le domaine de la distillation sous vide et des huiles [4].

Sur la base des valeurs mesurées pour RI, SG et le soufre, la teneur en hydrocarbures aromatiques, naphéniques et paraffiniques ont été identifiés sur la base de la norme ASTM D-3238 [7], qui est exprimée comme suit:

Tout d'abord, les facteurs V et W doivent être calculées à partir de la densité SG et l'indice de réfraction (RI) en utilisant les équations. (I.1) et (I.2).

$$v = 2.5(RI^{20} - 1.4750) - (SG^{20} - 0.8510) \quad (I.1)$$

$$w = (SG^{20} - 0.8510) - 1.1(RI^{20} - 1.4750) \quad (I.2)$$

Le calcul du pourcentage d'hydrocarbures aromatiques (CA) à partir de v% et le poids moléculaire (Mw) a été effectué en utilisant les équations. (I.3) ou (I.4):

$$C_A \% = 430v + \frac{3660}{M_w} \quad \text{pour positive } v \quad (I.3)$$

$$C_A \% = 670v + \frac{3600}{M_w} \quad \text{pour negative } v \quad (I.4)$$

Le pourcentage massique en hydrocarbures aromatiques et naphthéniques ( $C_R$  %) est calculé d'après  $w$ , la teneur en soufre et la masse moléculaire en utilisant les équations (I.5) ou (I.6).

$$C_R \% = 820w - 3s + \frac{10000}{M_w} \quad \text{pour positive } w \quad (\text{I.5})$$

$$C_R \% = 1400w - 3s + \frac{10600}{M_w} \quad \text{pour negative } w \quad (\text{I.6})$$

D'ou, "s" est la teneur en soufre en % mass.

Les équations (I.7) et (I.8) sont utilisées pour calculer la teneur en hydrocarbures naphtheniques ( $C_N$ %) et paraffiniques ( $C_P$ %) respectivement.

$$C_N \% = C_R \% - C_A \% \quad (\text{I.7})$$

$$C_P \% = 100 - C_R \% \quad (\text{I.8})$$

### **1.2.2.2. La spectroscopie infrarouge (la méthode de Brandes )**

De nombreux analystes ont cherché, par une méthode physique simple, à retrouver les renseignements donnés par la méthode n-d-m.

Si les aromatiques répondent en ultraviolet, cette technique ne permet absolument pas de caractériser les paraffines. Par contre, dans l'infrarouge, on distingue deux bandes d'absorption caractéristiques et assez spécifiques des hydrocarbures aromatiques et paraffiniques; elles sont situées respectivement à  $1600 \text{ cm}^{-1}$  ( $6,27 \mu\text{m}$ ) et à  $720 \text{ cm}^{-1}$  ( $13,85 \mu\text{m}$ ).

La première correspond à la vibration de valence des carbones aromatiques  $\nu$ -(C=C), la seconde à la vibration de déformation du squelette  $\delta$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> avec  $n > 4$ .

La méthode de Brandes donne les pourcentages massiques des carbones saturés et aromatiques à partir de ces deux bandes du spectre IR, le pourcentage des carbones naphthéniques étant obtenu par complément à 100%. Cette méthode a été mise en œuvre, entre autres, par Jenkins et Lepera [12-1 14].

### **1.2.2.3. Chromatographie en colonne à pression atmosphérique par la méthode ASTM D 2007**

Appelée «Clay-gel » est décrite pour la séparation des constituants en trois fractions : les composés très polaire, les hydrocarbures aromatiques et les saturés. La colonne d'absorption est composée de deux sections superposées :

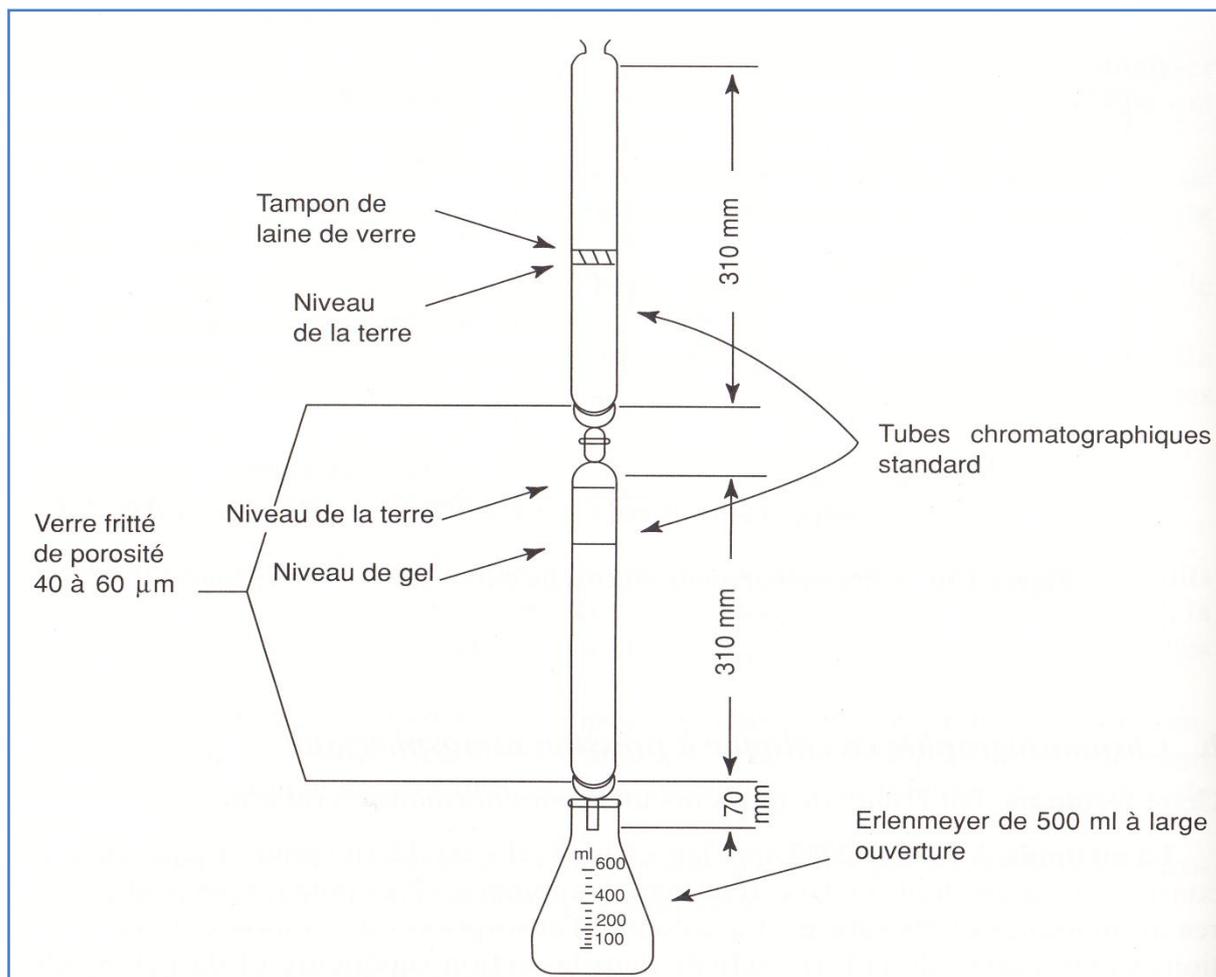
- De la terre activée dans la section supérieure
- De gel de silice avec un peu de terre activée dans la section inférieure selon la figure I.1.

L'échantillon d'huile dilué dans le pentane est déposé au sommet de la colonne.

Le pentane permet de diluer les hydrocarbures saturés (paraffinique et naphténique).

Les aromatiques traversent la section supérieure et restent adsorbés sur le gel de silice dans la section inférieure, tandis que les composés très polaire demeurent adsorbés sur la terre dans la section supérieure. Ceux-ci sont alors désorbés par un mélange de toluène et d'acétone.

Les saturés et les composés polaire sont récupérés après évaporation des solvants et les aromatiques sont déterminés par différence [7].



**Figure I. 1:** Colonne de chromatographie par la méthode «Clay-gel » ASTM D 2007

#### 1.2.2.4. Analyse des hydrocarbures aromatiques par absorption dans l'ultraviolet

##### a. Méthode ASTM D 2008 (absorbance et absorptivité des produits pétroliers)

L'ASTM a proposé sur ce principe, une méthode de détermination des teneurs en composés aromatiques dans les produits pétroliers qui consiste à mesurer l'absorption dans la région 220 à 400 nm (ASTM D 2008) [4, 7].

La mesure est prévue sur les produits purs, mais si la capacité d'absorption de l'échantillon est trop importante, l'échantillon est dilué par un solvant qui n'absorbe pas dans l'UV, afin d'éviter une saturation du signal d'absorption. La mesure de l'absorbance de l'échantillon est réalisée avec des cellules de 0,1 à 1 cm.

## **b. Détermination sélective des aromatiques en fonction du nombre de cycles**

Contrairement aux hydrocarbures paraffiniques et naphténiques, les hydrocarbures aromatiques absorbent les radiations ultraviolettes (180 à 400 nm). La plage des longueurs d'onde d'absorption est en fonction du nombre de cycles contenus dans la molécule :

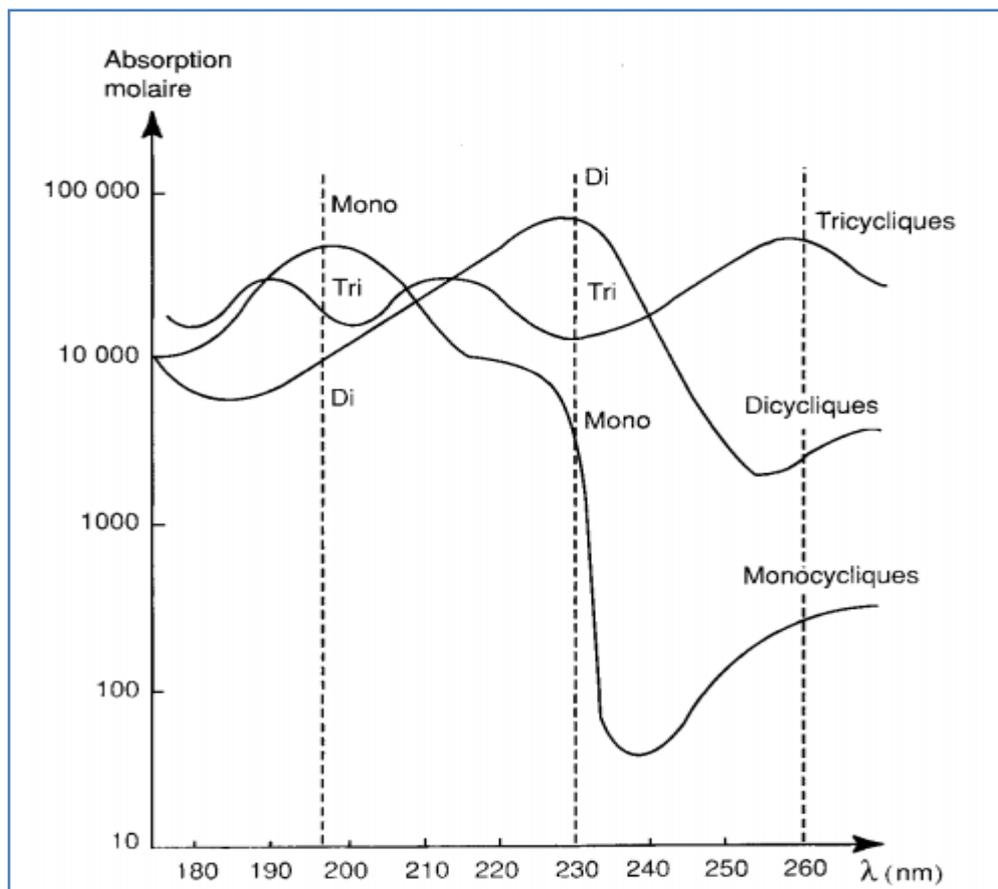
- Les hydrocarbures mono-aromatiques présentent un maximum d'absorption à 197nm.
- Les di aromatiques à 230 nm.
- Les poly aromatiques à environ 260 nm.

Plusieurs pétroliers utilisent la méthode de Burdett [15], plus précise et inspirée de travaux américains, pour déterminer sélectivement la composition de l'huile en hydrocarbures aromatiques mono, di et polycycliques.

A partir de spectres d'absorption UV obtenus pour des hydrocarbures aromatiques choisies, mono, di et polycycliques comme indiquer sur la figure I.2 à leur longueur d'onde caractéristique (197 ,230 et 260 nm), des absorptions molaires moyennes ont été déterminées.

À l'aide de la masse molaire moyenne (M) de l'échantillon étudié, et des coefficients d'absorption  $a_1$   $a_2$  et  $a_3$  mesurés aux trois longueurs d'onde caractéristiques (concentration de 1g/l pour une épaisseur de cellule 1cm), on détermine les pourcentages massiques en aromatiques monocycliques, di cycliques et polycycliques d'après les relations suivantes :

- % monocycliques  $10^{-4} M (20,17a_1-2.59a_2-5.47a_3)$  (I.8)
- % di cycliques  $10^{-4} M (0,68a_1 + 12,83a_2-3a_3)$  (I.9)
- % polycycliques  $10^{-4} M (-0,05 a_1-0.45a_2+17.98a_3)$  (I.10)



**Figure I. 2:** Spectres d'absorption UV des hydrocarbures aromatiques

#### 1.2.2.5. Détermination du carbone Conradson

La détermination du carbone Conradson est très utilisée industriellement. Pour estimer la capacité d'un produit à former du coke. En effet, il est un promoteur de la désactivation des catalyseurs des procédés de conversion. La méthode d'essai est décrite selon la norme ASTM- D 189 [7].

Le résidu de carbone est déterminé en chauffant l'échantillon d'une température inférieure à 100°C jusqu'à 500°C avec un gradient de 10 à 15 °C puis en le maintient à cette température pendant 15 min. Les fractions volatiles formées pendant la combustion sont entraînées par un courant d'azote. Le résidu restant, qui correspond au carbone Conradson, est pesé. Le pourcentage de carbone transformé en coke, appelé Résidu de Carbone Conradson (CCR) est une caractéristique intéressant principalement les huiles compresseurs et les fluides caloporteurs mais qui sert aussi à qualifier les huiles de base.

Les huiles minérales donne un résidu Conradson de l'ordre de :

- ✓ 0.02 à 0,03 pour des 200 et 300 neutral ;
- ✓ 0.1 pour une 600 neutral ;
- ✓ 0.7 pour un bright stock.

### **1.2.3. Les analyses élémentaires**

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur la composition des produits pétroliers, l'analyse des éléments présents (C, H, O, N, S, Ni, V . . .) est effectuée. La présence d'hétéroéléments ou de composés organométalliques affecte la qualité du produit pétrolier et augmente les contraintes lors des procédés de valorisation des produits lourds. En effet, ils sont, avec la formation de coke, les principaux promoteurs de la désactivation des catalyseurs. Connaître leurs teneurs dans les produits pétroliers est donc indispensable afin d'adapter le procédé et de suivre leur élimination.

La détermination du soufre, du nickel, et du vanadium est réalisée par fluorescence X. Le principe de la méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement X primaire, de mesurer les intensités des rayons X secondaires caractéristiques de l'atome concerné et de les comparer à celles obtenues sur des références. Cette méthode s'applique à des teneurs en nickel de 2 à 600 ppm et en vanadium de 2 à 1300 ppm.

#### **1.2.3.1. Teneur en soufre**

Le soufre est l'hétéroatome le plus important qui peut être présenté dans les produits pétroliers ou le pétrole brut autant que sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) et de soufre dissous. Il peut également être présent autant que composés organiques tel que des thiophènes, mercaptans, sulfates alkylés, les sulfures (R--S--R), ou sulfoxydes (R—SO—R'), ou R et R' se rapportent à n'importe quel groupe aliphatique ou aromatique.

Sa présence est indésirable pour des raisons de corrosion, empoisonnant des catalyseurs, la mauvaise odeur, et la pollution atmosphérique. En outre la présence du soufre en huiles de graissage abaisse la résistance à l'oxydation et augmente le dépôt du solide sur les pièces de moteur.

Généralement, le soufre est associé aux composés aromatiques lourds. Par conséquent, la teneur en aromatique augmente dans les fractions à haute point d'ébullition (c-à-d, des résidus et des liquides de charbon), ont une teneur plus élevée en soufre à 2 et de 5% [3].

Plusieurs méthodes pour la détermination des composés soufrés ont été rapportées, dont le titrage colorimétrique, chromatographique, iodométrique, X-spectrométrie de fluorescence et la fluorescence ultraviolet [16].

### **I.3. Classification des huiles lubrifiantes**

#### **I.3.1. Les spécifications API**

American Petroleum Institute (API) et l'Association Technique de l'Industrie Européenne des Lubrifiants (ARIEL) ont classé les huiles de base en fonction de leur composition chimique. Initialement, il y avait quatre groupes; après l'introduction des huiles VHVI en Europe c'est porté à cinq. La raison la plus importante pour ces groupes était la nécessité de réglementer l'interchangeabilité de l'huile de base pour les huiles de moteur.

La classification des huiles de base de pétrole (groupes I à III) comporte trois paramètres: la teneur en acides gras saturés, teneur en soufre, et l'indice de viscosité comme l'indique le tableau I.4. En conséquence, les huiles du groupe I sont des huiles HVI extraits de solvants. Les huiles du groupe II sont hydrogénées ou hydrocraquée (d'ou la teneur en soufre <300 ppm) et produits de Groupe III sont fabriqués par des huiles VHVI, hydrocraquage sévère et ou d'isomérisation de cire (VI> 120, le soufre <300 ppm) [5,17, 18].

**Tableau I. 4: Classification des huiles de base selon API/ATIEL**

Groupe	Sulfure (% mass.)	Saturés (% mass.)	Indice de viscosité
I	> 0.03	< 90	80 – 120
II	≤ 0.03	≥ 90	80 – 120
III	≤ 0.03	≥ 90	>120
IV	Tous les poly-alpha oléfines (PAO)		
V	Toutes les huiles de base non inclus dans les groupes I-IV ou VI		
VI	Tous les poly internes oléfines (PiO)		

Environ 850.000 BPD des huiles lubrifiantes ont été produites dans le monde en 2009. Sur ce total, la répartition de matière de base par groupe est représentée dans le tableau I.5

**Tableau I. 5: Répartition des huiles de base lubrifiantes par groupe.**

Groupe I (solvant d'extraction)	61%
Groupe II (hydrocraquage)	30%
Groupe III (hydrocraquage, autre)	6%
Groupe IV (PAOs)	2%
Groupe V (tous les autres)	1%

La proportion des huiles du groupe I est en baisse depuis des décennies, alors que la demande en lubrifiant a augmenté lentement. En 1990, les huiles du groupe I ont représenté près de 99% de matière de base d'alimentation. Des groupes II et III croient assez rapidement, et cette tendance devrait continuer tant que la demande augmente en huiles lubrifiantes le plus stables et de meilleure qualité.

### **I.3.2. Grades de viscosité**

Pour simplifier la classification des lubrifiants selon leur application, les grades de viscosité ont été introduits qui sont maintenant internationalement acceptés. Des grades de viscosité ISO sont appliqués aux lubrifiants industriels tandis que les classifications SAE sont appliquées aux moteurs automobiles et des huiles pour engrenages.

#### **I.3.2.1. Grades ISO Viscosité**

18 grades de viscosité sont définis dans la norme ISO 3448. Sur la gamme de 2 à 2.500  $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ , ce sont la série de numéro international normalisé E6 arrondi à nombres entiers lorsque les 6 chiffres correspondent à une puissance de dix (la première et quatrième puissance 10 sont réduits).

#### **I.3.2.2. La classification SAE :**

La classification internationale adaptée pour les huiles pour moteurs et les huiles pour transmissions (engrenages d'automobiles) est celle de la SAE américaine (Society of Automotive Engineers), basée sur la viscosité.

Les nombres S.A.E. suivis de la lettre W (Winter) correspondent à des huiles dont le grade est déterminé à basse température et qui présente une viscosité supérieure ou égale à une valeur minimale à 100 °C.

Certaines huiles peuvent être classées avec deux grades SAE dont l'un est obligatoirement affecté de la lettre « W », ce sont des huiles dites multigrades. Les huiles multigrades présentent une variation de la viscosité avec la température plus faible que les huiles mono grades et leur indice de viscosité est généralement supérieur à 100 [5, 19, 20].

#### **I.3.2.3. Les huiles industrielles d'engrenages**

AGMA (American Gear Manufacturers Association) définit 9 gammes de viscosité pour les huiles d'engrenages industrielles.

#### **I.3.2.4. Grades de viscosité pour les huiles de base**

Les huiles de base minérales sont traditionnellement classées selon SUS (Saybolt Universal Seconds). Une huile 150 N de base présente une viscosité de 150 SUS à 100 °F.

#### **I.3.3. Comparaison des grades de viscosité**

La figure I.3 compare les gammes de viscosités pour diverses applications.

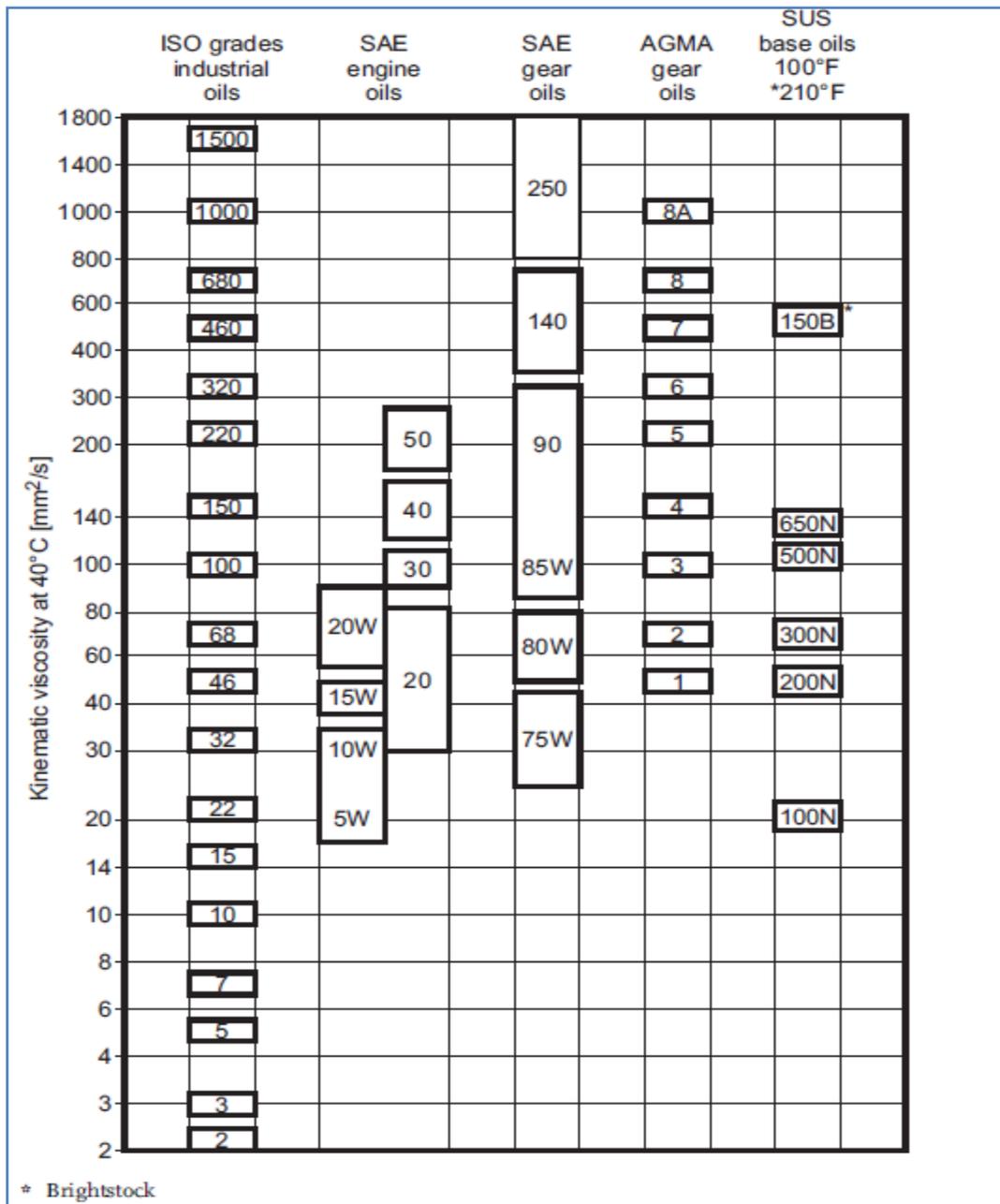


Figure I. 3: La comparaison des grades de viscosité pour diverses applications

#### **I.4. Chaîne de production des huiles de base lubrifiantes**

Il existe deux voies pour la fabrication des huiles de base lubrifiantes. La méthode conventionnelle, largement utilisée, comprend la production de distillats sous-vide et de résidu désasphalté au propane obtenus de bruts sélectionnés et l'extraction au solvant afin de séparer les différentes familles d'hydrocarbures adaptées aux applications de lubrification du moteur. La seconde méthode est beaucoup plus récente et consiste à utiliser un traitement catalytique afin de modifier la structure de quelques hydrocarbures et même, augmenter le rendement en huile lubrifiante. Du point de vue technique, le procédé d'hydrorafinage est identique au procédé d'hydrocraquage. Cependant, il y a quelques notables différences particulièrement en ce qui concerne le catalyseur et les conditions d'opération. Ce procédé peut fabriquer une huile de base avec des caractéristiques structurales différentes et des caractéristiques viscosimétriques très améliorées, bien adaptées pour la production des huiles multigrades, des huiles de turbine et de fluides hydrauliques. Le procédé d'hydrorafinage est un procédé d'hydrocraquage à sévérité moyenne qui donne d'autres produits (principalement des distillats), ayant des caractéristiques qui sont améliorées en fonction de la sévérité du traitement. Ce procédé s'opère sous haute pression et par conséquent, demande un investissement sensiblement plus important.

##### **I.4.1. Chaîne de production des huiles de base conventionnelles**

Les traitements d'obtention des huiles de base minérales sont nombreux et variés. L'un des modes de fabrication consiste en une série des procédés de sélection par type de moléculaire des hydrocarbures constituant les fractions huileuses [5, 6, 17, 21-28].

Caractérisé par la mise en œuvre d'une extraction des hydrocarbures aromatiques au moyen d'un solvant sélectif, il regroupe les étapes suivantes:

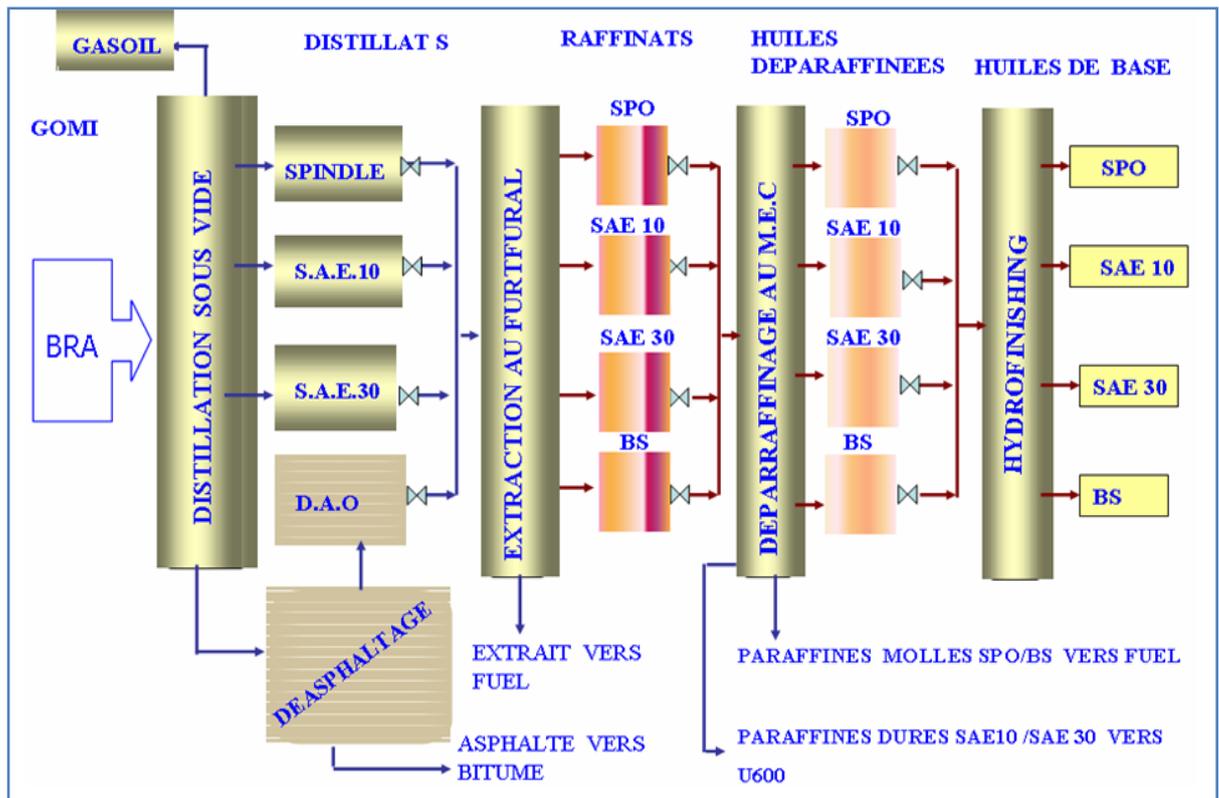


Figure I. 4: Chaîne de fabrication des huiles de base lubrifiantes

#### I.4.1.1. Distillation sous vide du résidu atmosphérique

La distillation sous vide a pour but d'extraire du résidu atmosphérique issu du fond de la colonne de distillation atmosphérique des coupes de distillats destinées à alimenter des unités de conversion afin de produire des produits à haute valeur.

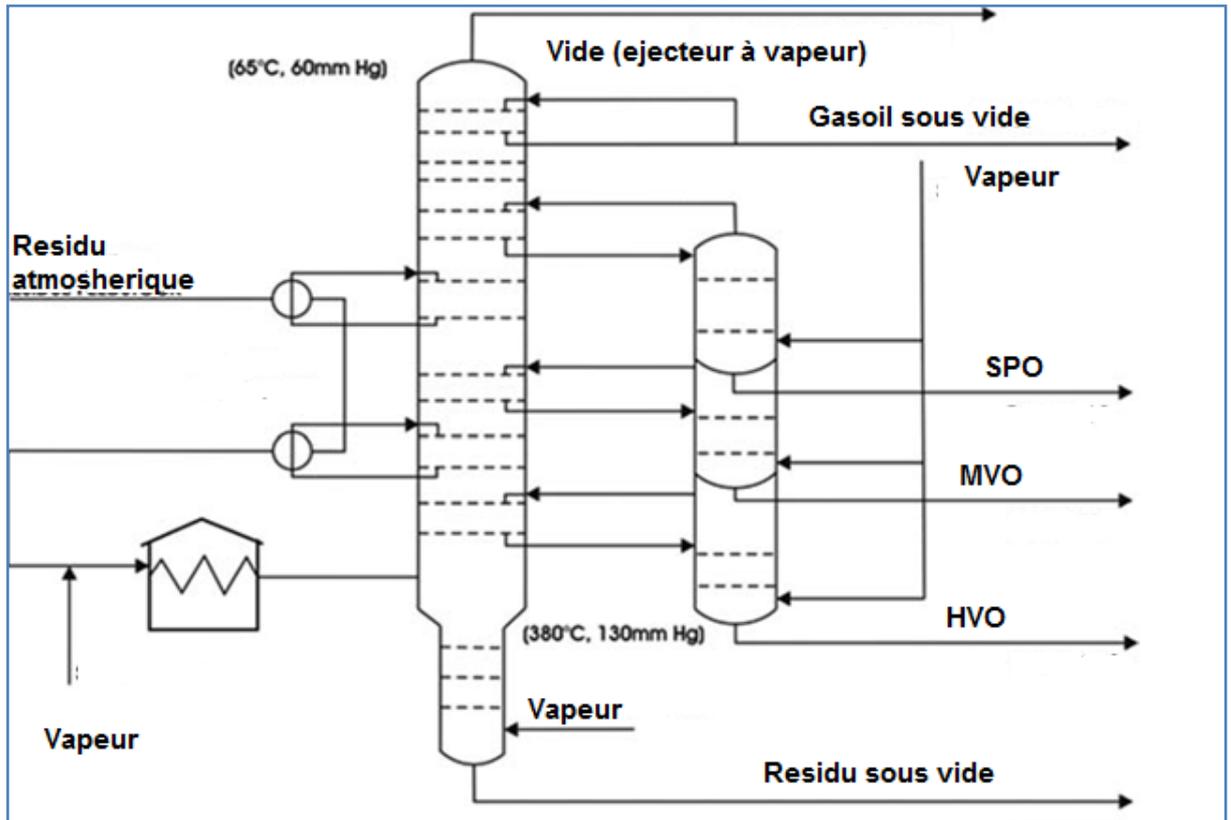
Le résidu, quant à lui, peut constituer une charge pour la fabrication des bitumes. Enfin, la distillation sous vide de brut permet, dans des cas particuliers, d'obtenir des bases d'huiles pour la fabrication des lubrifiants.

La distillation sous vide est réservée au fractionnement des produits dont la température d'ébullition serait trop élevée à une pression supérieure à la pression atmosphérique et conduirait au craquage de la charge. Le schéma simplifié d'une unité de distillation sous vide est représenté en figure I.5.

**Les distillats obtenus sont :**

- ✓ Spindle ou huile légère (SPO).
- ✓ SAE10 ou huile mi-visqueuse (MVO).

- ✓ SAE30 ou huile visqueuse (VO).
- ✓ RSV ou résidu sous vide qui est un résidu noir recueilli dans le fond de la colonne qui présente une charge pour la fabrication d'une huile lubrifiante très visqueuse appelée Bright stock (BS).



**Figure I. 5: Schéma de l'unité de distillation sous vide**

#### **I.4.1.2. Désasphaltage de résidu sous vide par le propane**

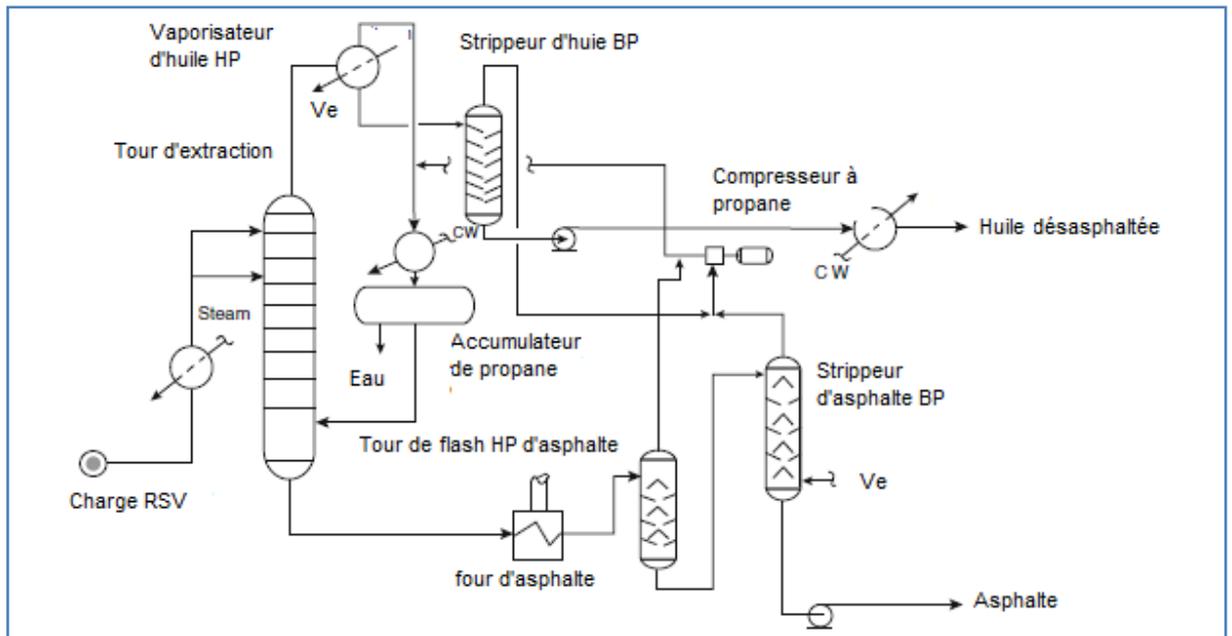
Le but de l'unité de désasphaltage est de séparer les asphaltènes et les résines contenus dans le résidu sous vide, cette opération fournit un brai asphaltique précipité par le propane et une phase huileuse claire, bien désasphaltée et épaisse dissoute dans le même solvant.

Le résidu sous vide provenant de l'unité précédente est introduit dans la colonne d'extraction rencontre un courant ascendant de propane liquide qui dissout les fractions huileuses.

L'asphalte, insoluble et de forte densité, décante dans le fond de l'extracteur est soutiré continuellement. A la partie supérieure de l'extraction sort la solution diluée d'huile dans le

propane. L'huile visqueuse brute (DAO) obtenue dans cette unité est ensuite soumise aux étapes ultérieures du raffinage. Le schéma simplifié d'une unité de désasphaltage est représenté en figure I.6.

Un exemple des données caractéristiques sur le désasphaltage du residu de brut Aramco pour l'huile de lubrification avec un traitement de propane de 600% de volume par rapport à l'alimentation sont indiqués dans le tableau I.6 .



**Figure I. 6: Schéma de l'unité de désasphaltage au propane**

**Tableau I. 6: Rendement et caractéristiques en produits- Désasphaltage au propane**

	La charge	Huile désasphaltée	Asphalte
Rendement vol%	100	52	48
Densité °API	11	21	1.5
Viscosité, SSU à 210°F	1150	175	-
Viscosité, SSU à 275°F	-	-	250
Carbone coradson mas%	10	2.7	-
Couleur TR dilué	-	9	-
Point de ramollissement R et B °F	-	-	135

### I.4.1. 3. Extraction des hydrocarbures aromatiques

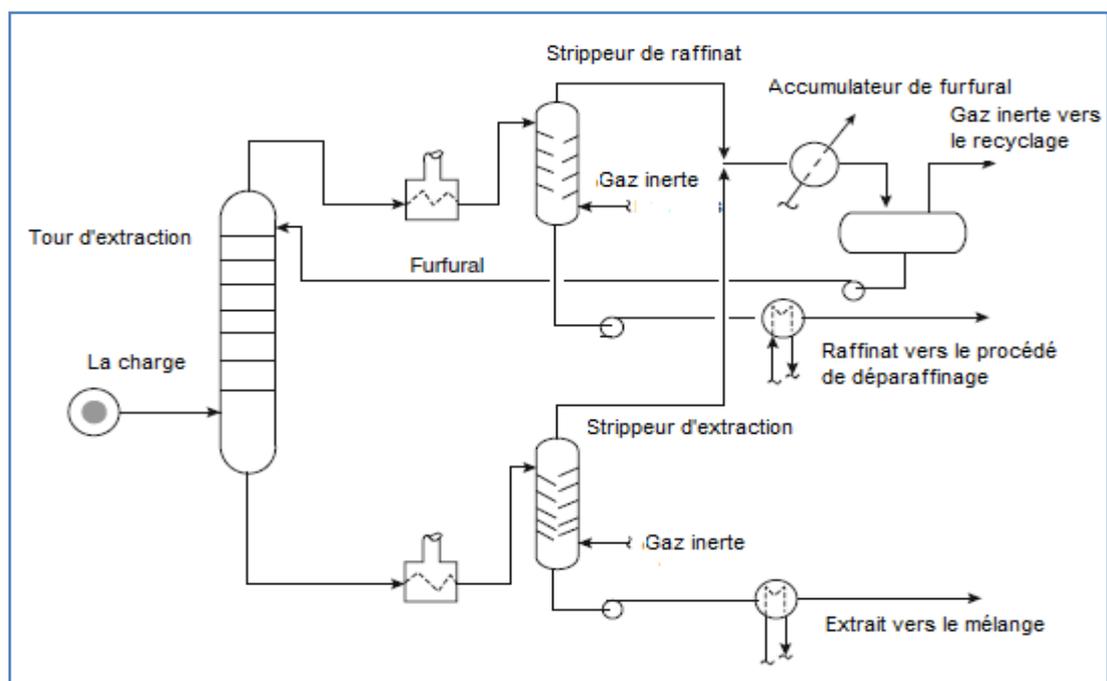
Les bases visqueuses alimentant les unités de fabrication des huiles de base proviennent soit de la distillation sous vide, soit du désasphaltage au propane.

Ces bases sont appelées «distillât» lorsqu'elles proviennent de la distillation sous vide et «huile désasphaltée», lorsqu'elles proviennent de l'unité de désasphaltage au propane.

Le but de ce procédé est d'améliorer l'indice de viscosité en se débarrassant des composés instables à l'oxygène et l'élimination des produits aromatiques indésirables qui altèrent certaines propriétés. Cette élimination est réalisée par l'emploi de divers solvants sélectifs doués de pouvoir solvant différent à l'égard des différentes familles hydrocarbures.

On distingue deux phases dont la première est un extrait riche en aromatiques et la deuxième est le raffinat riche en paraffinique (huile épurée). Le furfural est un aldéhyde hétérocyclique qui est le plus utilisé pour effectuer la séparation de ces groupes de constituants.

Le schéma simplifié d'une unité d'extraction au furfural est représenté en figure I.7.



**Figure I. 7: Schéma de l'unité d'extraction au furfural**

Quelques données sur ce procédé sont indiquées dans le tableau I.7.

**Tableau I. 7: Rendement et caractéristiques en produits- extraction au furfural**

L'huile non traitée	Charge A	Charge B
Indice de viscosité	70	89
Densité API	25	28
Viscosité, SSU à 210°F	55	44
L'huile traitée		
Rendement vol%	69	55
Indice de viscosité (l'huile déparaffinée)	102	113

**I.4.1. 4. Déparaffinage des huiles de base**

À la sortie de l'unité d'extraction au solvant, la future huile de base, qui est appelée à ce stade de la fabrication «raffinat», a été débarrassée de la majorité de ses molécules aromatiques. Son indice de viscosité ou (VI) a été ajusté à la valeur requise.

Les molécules paraffiniques à chaîne droite ou peu ramifiée ont tendance à cristalliser dès la température ambiante. Or, à basse température, l'huile doit rester fluide dans le carter des moteurs à des températures aussi basses que -20°C. Elle ne doit donc pas, en se refroidissant, se prendre en masse par cristallisation, empêchant ainsi son écoulement.

Il est donc indispensable d'éliminer les molécules paraffiniques à point de cristallisation élevé de la majorité des huiles de base.

L'objectif de l'unité de déparaffinage est d'abaisser le point de trouble (cloud point) et le point d'écoulement (pour point) des huiles de base à la sortie de l'unité d'extraction, en éliminant les molécules paraffiniques à point de cristallisation élevé.

Pour ce faire, la méthode utilisée consiste à cristalliser par refroidissement les paraffines (phase solide), puis à les séparer de l'huile (phase liquide) par filtration.

Le procédé utilise la différence de solubilité de l'huile et de paraffine dans un solvant composé de toluène et de méthyle éthylique cétone (MEK, toluène) tel que le MEK cristallise la paraffine et le toluène dissout l'huile.

La charge mélangée au solvant est refroidie à une température laissant les paraffines en forme de cristaux insolubles, celles-ci sont séparées en continu par des filtres rotatifs.

Le schéma simplifié d'une unité de déparaffinage est représenté en figure I.8. Le tableau I.8 énumère quelques rendements typiques et les propriétés du produit de déparaffinage au MEK

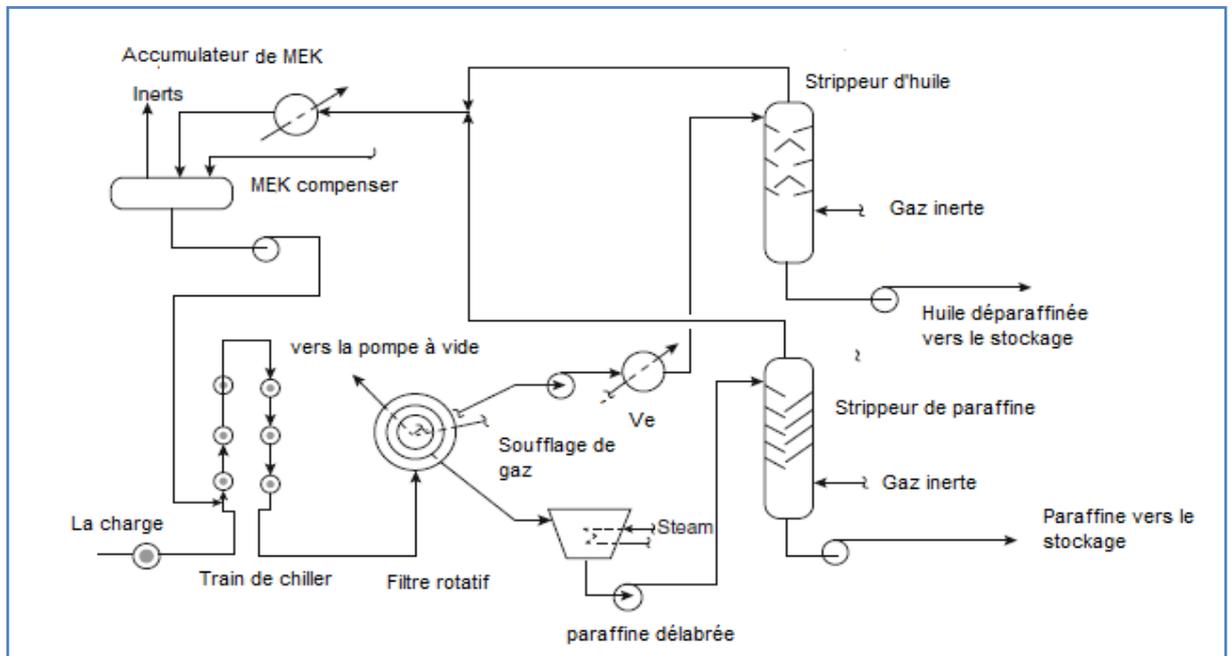


Figure I. 8: Schéma simplifié de l'unité de déparaffinage

Tableau I. 8: Rendement et caractéristiques en produits – procédé de déparaffinage au MEK

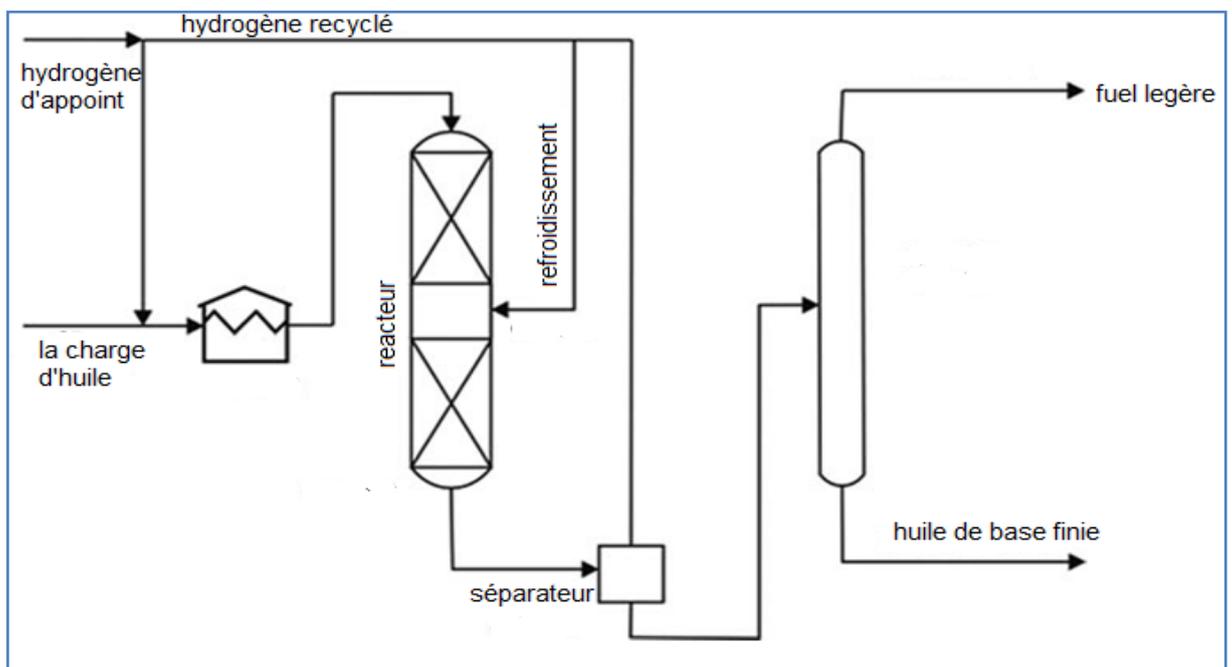
La charge d'alimentation	Charge A	Charge B	Charge C
Viscosité, SSU à 210°F	41	58	126
Point d'écoulement, °F	95	110	125
Point d'éclaire, °F	400	450	540
Produits			
Huile déparaffinée, vol%	70	77	80
Point d'écoulement, °F	15	15	10
Point de trouble, °F	20	18	12
Paraffine molle			
Rendement, vol%	30	23	20
Teneur en huile	25	20	15

### **I.4.1. 5. Traitement de finition**

le traitement consiste à faire passer l'huile et l'hydrogène injectés à travers un lit catalytique sous des conditions modérées de température et de pression, la réaction de décoloration et d'amélioration de la résistance à l'oxydation prend place dans le but de :

- ✓ Stabiliser la couleur due à l'élimination des insaturés, du soufre et de l'azote.
- ✓ Assurer la résistance à l'oxydation aux températures élevées aussi il permet d'atténuer l'odeur.
- ✓ Éliminer les traces d'humidité (H<sub>2</sub>O) et minimiser la teneur en impureté.

Le schéma simplifié d'une unité d'hydrofinishing est représenté en figure I.9.



**Figure I. 7: Schéma d'hydrofinishing**

### **I.4.2. Fabrication des huiles lubrifiantes par voie inconventionnelle**

Avec la demande en huiles lubrifiantes de haute pureté et un indice de viscosité VI supérieure, la voie d'hydrotraitement à été mis au point dans les années 1960. Il y a plusieurs lieux qui emploient cette voie pour produire des huiles de base du groupe II, II + et III. Ces mêmes procédés sont également employés dans la conversion de la charge brute GTL en huiles de base [5, 24, 26].

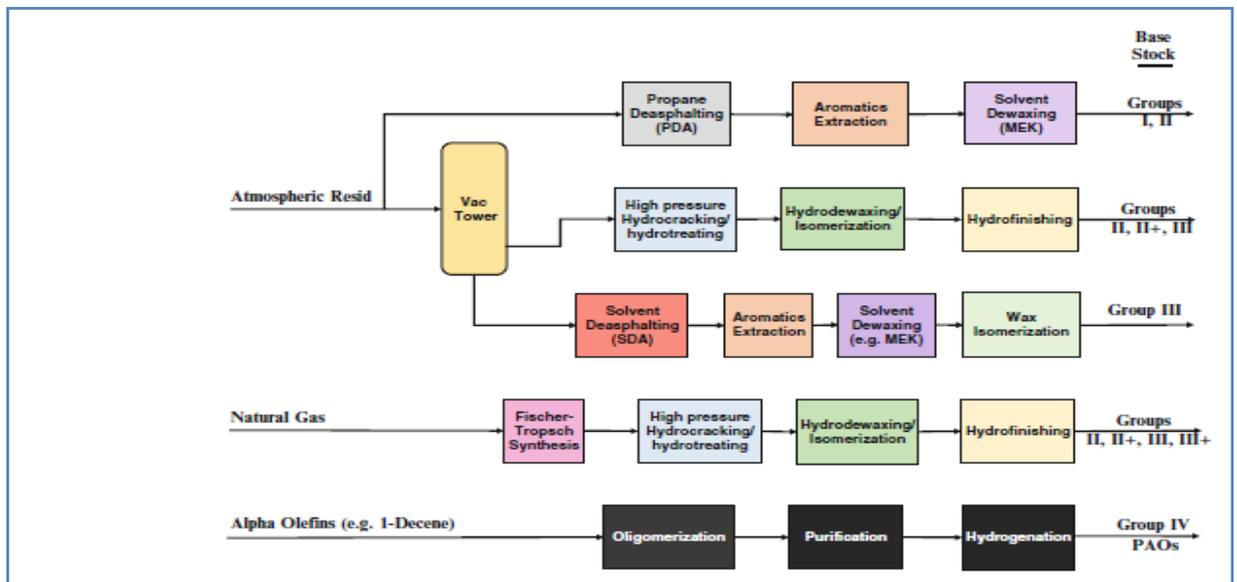
Les principaux objectifs de la partie d'hydrotraitement / hydrocraquage de la voie hydro sont:

- Éliminer le soufre, l'azote, des oléfines, des métaux et d'autres contaminants dans la charge via hydrotraitement. Ceci améliore la stabilité de l'huile de base résultante.
- Saturer les aromatiques complètement que possible.
- Augmenter le rendement du produit par l'hydrocraquage modéré de l'alimentation en gazole lourd sous vide.

Il a été noté que les procédés impliqués dans la voie hydro sont propriétaires. Les principaux fournisseurs de ces technologies (tout ou partie) comprennent:

- ExxonMobil
- Chevron Lummus Global (CLG)
- Shell Oil Company
- UOP, A Honeywell Company

La figure 1.10 fournit des diagrammes de bloc de flux pour les voies générales de raffinage vers des charges d'huiles lubrifiantes qui répondent aux exigences primaires des groupes des huiles de base.



**Figure I. 8: Certaines des options des procédés de production des huiles lubrifiantes**

#### **I.4.2.1 Fabrication des huiles de base par hydrotraitement et l'hydrocraquage**

Le raffinage traditionnel au solvant est la séparation des composés indésirables de distillats sous vide. Dans la fabrication des huiles de base lubrifiantes, les procédés d'hydrogénation et l'hydrocraquage influent de manière significative sur les structures chimiques des molécules d'huile minérale. D'un côté, des molécules instables chimiquement sont stabilisées par l'élimination des composés hétéroatomes (soufre, l'oxygène, de l'azote) et d'autre part, l'hydrogénation sévère peut convertir les composés aromatiques en structures saturées paraffiniques ou naphthéniques. En plus de procédé d'hydrogénation, d'hydrocraquage réduit de plus grosses molécules en plus petites. Les structures moléculaires élevées peuvent être reformée à partir de petits fragments.

Les principaux critères du procédé, sont la température, la pression, le catalyseur, la vitesse spatiale.

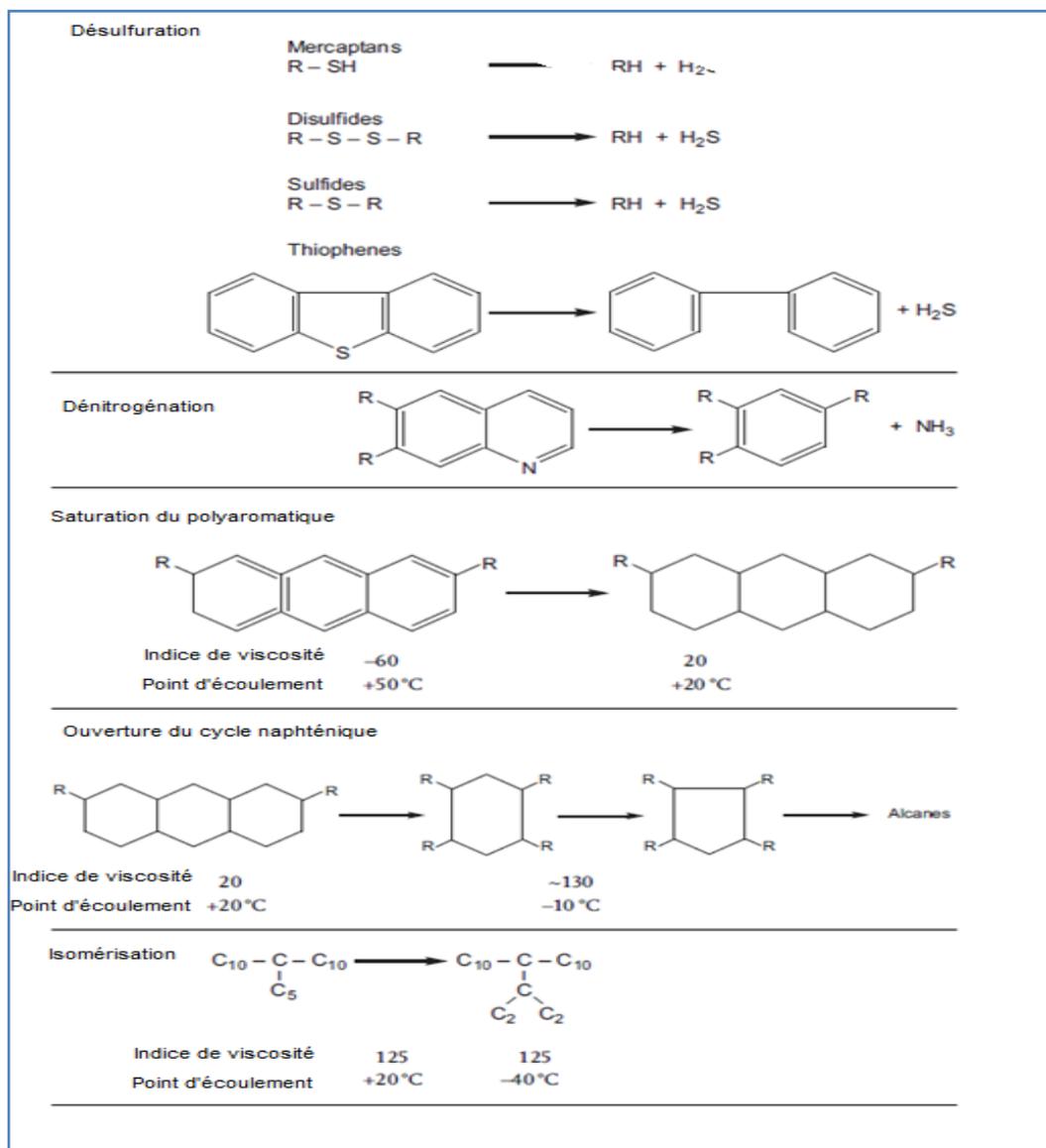
Il est clair que les huiles de base lubrifiantes peuvent être beaucoup plus facilement adaptées en utilisant ces procédés, ce qui est aussi possible avec une simple extraction au solvant. L'avenir de la production d'huile de base lubrifiante réside donc avec l'hydrogénation et l'hydrocraquage. La première étape est consacrée à l'hydrotraitement afin d'éliminer les impuretés (hétéroéléments, métaux. . .) et notamment l'azote. L'hydrodésazotation est une opération indispensable en amont de l'étape d'hydrocraquage, car elle permet de préserver les catalyseurs acides des effets d'empoisonnement. En effet, ces catalyseurs sont très sensibles à la présence des composés basiques azotés qui s'adsorbent et abaissent très fortement leur activité.

L'intérêt d'intégrer ce procédé dans le raffinage des huiles lubrifiantes, est de minimiser la dépendance sur la qualité du pétrole brut. Bien que les limites économiques de traitement au solvant soient déterminées par le rendement (extrait et les quantités de paraffines), la modification des paramètres du procédé d'hydrocraquage peut compenser les variations des qualités de pétrole brut.

Les principaux éléments du procédé d'hydrocraquage de lubrifiant sont le craquage des composés de bas VI et la saturation des aromatiques. L'hydrocraquage est une future méthode importante pour la production d'huile de base minérale qui peut être effectuée dans deux types de raffinerie. Le premier est une raffinerie d'huile de lubrification qui exploite un

hydrocraqueur avec l'objectif principal de la production d'huiles lubrifiantes et le second est une raffinerie qui exploite un hydrocraqueur de carburant pour convertir le gazole sous vide en haute qualité carburants. Les résidus d'hydrocraquage de fuel sont d'excellentes charges d'alimentation pour la fabrication des huiles de base lubrifiantes. La sévérité a un effet plus important sur la qualité de produit d'huile de base. La haute sévérité (par exemple les produits légers 80%) génère un haut VI et de l'huile à faible évaporation. Les huiles de base hydrocraquées diffèrent des huiles traitées au solvant par leur très faible contenu en aromatiques et leur pureté chimique, à savoir des traces d'hétéroatomes tels que le soufre, l'azote ou l'oxygène [29]. Le tableau 1.9 représente les réactions chimiques typiques pendant l'hydrogénation.

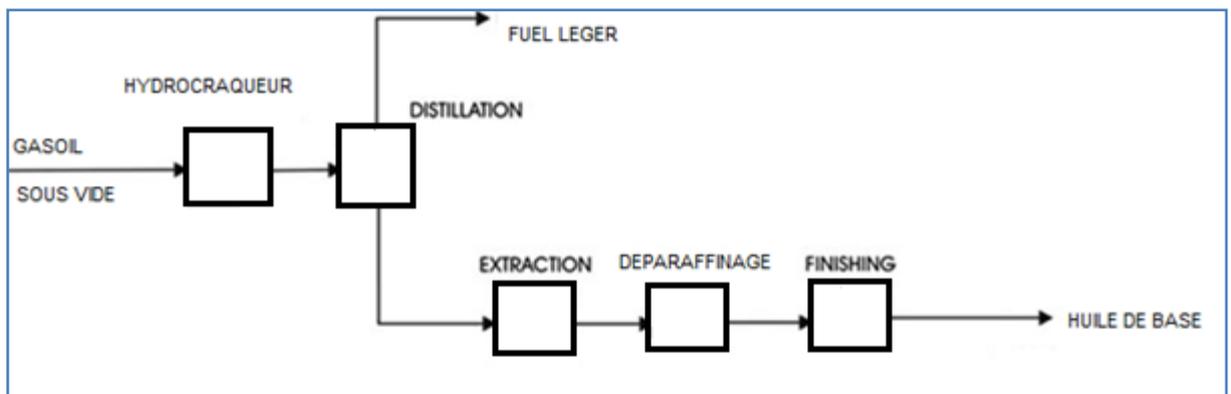
**Tableau I. 9: les réactions chimiques typiques pendant l'hydrogénation**



Depuis 1995, plus de la moitié de toutes les nouvelles unités de fabrication des huiles de base ont été construites ou sont prévues pour l'utilisation la technologie d'hydrocraquage. Dans l'unité d'hydrocraquage qui fonctionne à environ 50% de distillat sous vide, la sévérité génère autant de produits légers de haute qualité que les huiles de base lubrifiantes.

Pour augmenter VI de 100 à 125, la sévérité de l'hydrocraquage doit être augmentée aussi bien jusqu'à la perte de la moitié du rendement en huile de base [30].

Pendant le procédé d'hydrocraquage, surtout si les gazoles sous vide sont sévèrement traités pour produire des huiles de très haute indice viscosité (VHVI), les hydrocarbures aromatiques polycycliques peuvent être formés de même avec des structures saturées (les aromatiques en naphènes ou des paraffines et isoparaffines) sous certaines conditions de traitement. Ceux-ci doivent être éliminés par hydrogénation ultérieure à haute pression ou par extraction si des procédés hybridés sont utilisés [31]. Cette hydrogénation ultérieure peut également être opérée de sorte qu'il produit également dans l'augmentation significative en VI [32]. La figure I.11 montre le procédé de production des huiles par hydrocraquage.



**Figure I. 9: Procédé de production des huiles par hydrocraquage**

Afin de convertir les huiles lourdes vers des distillats moyens, l'hydrocraquage peut être effectué dans un réacteur à lit garni (plusieurs lits de catalyseur) sous régime d'écoulement goutte à goutte à température et pression élevée et dans une atmosphère riche en hydrogène [33], Puisque les réactions d'hydrocraquage impliquent à la fois la fission et l'hydrogénation, elle nécessite des catalyseurs à double fonction [34] consistant en une hydrogénation des composés dispersés sur un support acide poreux pour fournir une activité de craquage. Un catalyseur typique est constitué de silice-alumine (ou de la zéolite  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  basse ou haute) avec des éléments métalliques de base tels que Ni, Pt, Pd, W et Mo. La

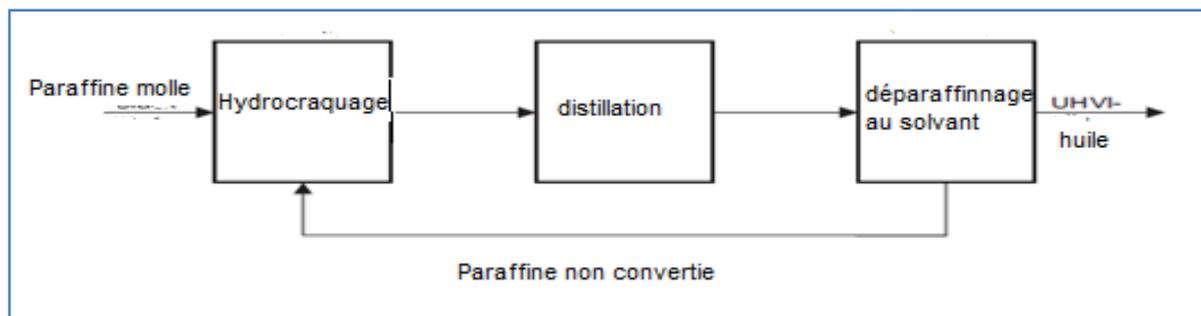
partie de silice-alumine favorise une activité de craquage tandis que les métaux assurent l'hydrogénation [35-39].

#### **I.4.2. 2. Procédé hybridé des huiles lubrifiantes**

La combinaison de traitement au solvant traditionnel avec le procédé d'hydrotraitement et l'hydrocraquage sévère est connue comme la transformation hybridée. D'une part, ces procédés devraient représenter une extension des opérations de raffineries existantes, et de l'autre, exploiter les propriétés favorables du procédé d'hydrogène. Pour créer une VI plus élevée ( $> 105$ ) et de réduire la teneur en soufre, l'hydrotraitement peut succéder l'extraction par solvant (par exemple dans la fabrication d'huiles de turbines). La combinaison d'une extraction au furfural avec l'hydrocraquage peut produire des huiles hydrocraquées de faible conversion dans de petits réacteurs. La faible consommation d'hydrogène ajoute à l'économie de ces procédés, étant donné que l'usine d'extraction existe et l'unité d'hydrocraquage peut être intégrée dans l'infrastructure d'une raffinerie d'huile de lubrification. Comme montré à la figure I.11 ci-dessus.

#### **I.4.2.3. Isomérisation des paraffines**

Les huiles de très haute indice de viscosité VHVI ont été fabriquées à partir d'une cire depuis le début des années soixante-dix. La charge était les coupes de paraffines provenant du procédé d'extraction par solvant. L'isomérisation dans le procédé d'hydrocraquage a conduit à la conversion des chaînes longues de n-paraffines ou des composés paraffiniques moins ramifiés en produits isomérisés avec des bonnes caractéristiques à basse température et haute indice de viscosité, en présence des catalyseurs convenables. Sachant que l'alimentation d'entrée est déjà aromatique et naphthénique, les catalyseurs peuvent être entièrement optimisés pour la conversion de la matière paraffinique. Aux pertes de rendement relativement élevés, le procédé produit des huiles de haute qualité mais sont relativement coûteuses (Shell XHVI, Exxon Exxonmobil MWI-2 catalyseur). La figure I.12 illustre la fabrication des huiles XHVI (extra haute indice de viscosité) par isomérisation et hydrocraquage des paraffines, le déparaffinage au solvant y compris.



**Figure I. 10: Procédé de production extra-haute indice de viscosité des huiles par hydrocraquage et isomérisation des paraffines**

Les paraffines normales sont des composés indésirables dans une huile de base lubrifiante en raison de leurs points d'écoulement élevés, tandis que les paraffines ramifiées et monocycliques avec des chaînes latérales alkylées sont acceptables, car ils ont de bas points d'écoulement ainsi que les viscosités et les indices de viscosité sont élevés [40, 42]. Sur cette base, Chevron a développé un procédé d'hydroisomérisation pour le déparaffinage en 1992. Par rapport au déparaffinage au solvant et au déparaffinage catalytique, le déparaffinage par l'hydroisomérisation a amélioré le rendement en huile avec un VI équivalent [43]. En Chine, Sinopec et Petrochina ont utilisé la technologie de Chevron pour la production des huiles de base de qualité supérieure au cours de la dernière décennie. Fushun de Sinopec de l'institut de Recherche de Pétrole et de la Pétrochimie (FRIPP) a également développé une série de catalyseurs FIDW (Fushun isodéparaffinage) pour son propre procédé d'hydroisomérisation, qui a été utilisé dans plusieurs raffineries. Dans ce procédé, le fond d'hydrocraquage, le gazole sous vide hydrotraité et le résidu sous vide désasphalté (DAO) peuvent être utilisés comme matières premières pour la production ultérieure des huiles de base lubrifiantes à haute V I (VI > 95).

Concernant l'hydroisomérisation des paraffines normales à longue chaîne, Girgis et Tsao ont déterminé la voie de la réaction et la cinétique d'hydroisomérisation / hydrocraquage de n-hexadécane en présence d'un catalyseur contenant une double fonction à base du platine comme des catalyseurs zéolite, un catalyseur silice-alumine, et un catalyseur MCM-41. Ils ont utilisé un schéma classique de réaction bifonctionnel pour expliquer les changements dans les voies de la réaction sur la base des différences en concentrations relatives de platine métallique et des sites acides [44]. Certains chercheurs ont appliqué les mécanismes de la bouche des pores et Key-Lock pour expliquer la formation de la ramification de la longue n-

alkanes en monométhyl et de diméthyl sur un catalyseur bifonctionnel Pt / H-ZSM-22 [45-47].

Cependant, pour les matières premières industrielles de l'hydroisomérisation sont toujours plus complexes que les modèles de composés tels que les n-paraffines pures à longue chaîne. ZSM-48 zéolite est un catalyseur efficace pour le déparaffinage par hydroisomérisation [48-49].

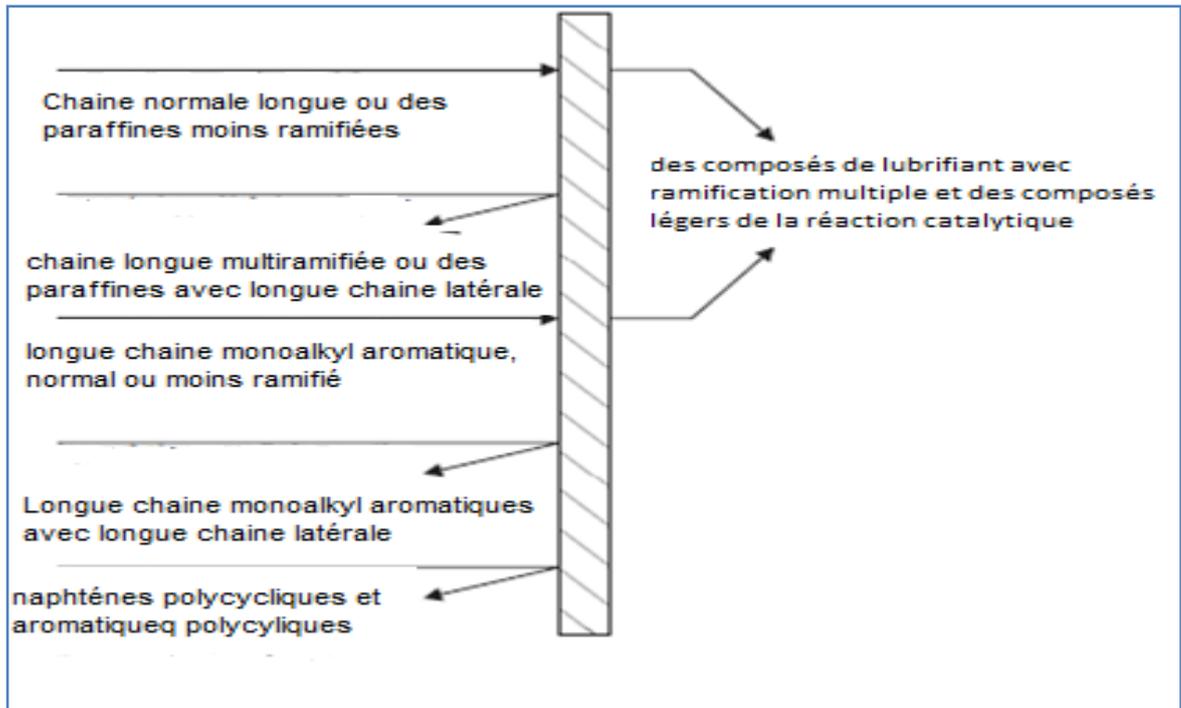
#### **I.4.2.4. Déparaffinage catalytique**

L'étape la plus complexe du traitement de l'huile de base traditionnel est le déparaffinage au solvant. De plus des dépenses capitales élevées ainsi que le cout d'opération. Ces dernières années, plusieurs méthodes ont été développées afin d'enlever les paraffines de longue chaîne ou de courte chaîne non ramifiés, paraffines moins ramifiés et quelque d'autre composés de pétrole par des réactions catalytique et de l'hydrogénation pour convertir ces composés afin d'améliorer les caractéristiques de l'huile de base à basse température [50]. Les premières technologies ont été basées sur le craquage catalytique de ces substances. En 1979, Mobil a introduit le Mobil Lube Dewaxing Proccédé (MLDW).

Dans le développement de nouveaux catalyseurs de déparaffinage, il est important de parvenir un équilibre exact entre l'activité d'hydrogénation et l'activité acide. L'accroissement des propriétés d'hydrogénation conduit généralement à une réduction de l'isomérisation et donc une détérioration en point d'écoulement. L'augmentation de l'activité acide fait augmenter le craquage et donc des pertes en rendement. Le soufre et l'azote dans la charge jouent un rôle important. L'azote est préjudiciable à l'activité de l'acide et le soufre est un poison pour les catalyseurs pour des composés en métal d'hydrogénation [51]. Les tamis moléculaires -zéolithes sont des meilleurs catalyseurs de ce nouveau procédé de déparaffinage [52, 53].

Dans la raffinerie des huiles hautement paraffiniques, il est nécessaire de produire des paraffines solides pour leur différentes applications. Le déparaffinage au solvant est parmi des procédés.

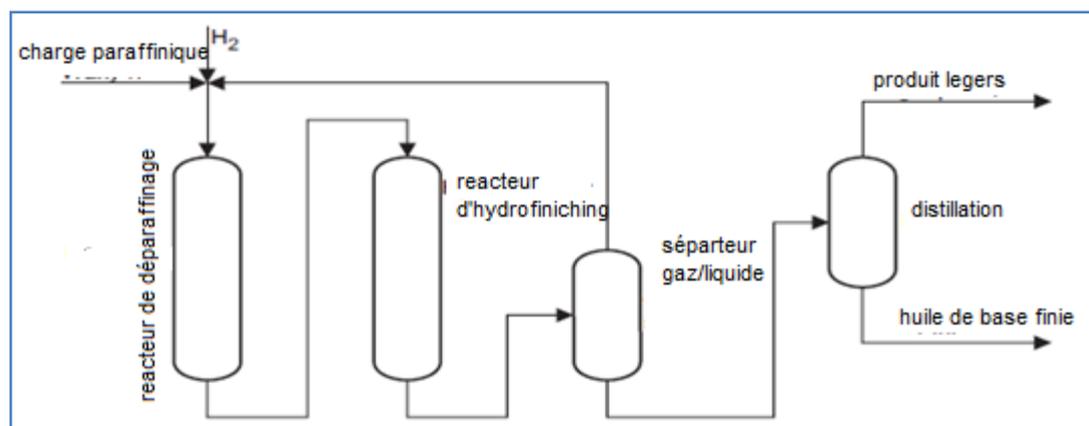
Nigmatullin et al ont développé un nouveau schéma du procédé basé sur le déparaffinage partiel au solvant du raffinat, le produit obtenu a été servie comme charge pour le déparaffinage catalytique [54]. La figure I.13 illustre cette procédure catalytique.



**Figure I. 11: Déparaffinage catalytique en présence d'un catalyseur zéolithique**

Bien que les hydrocarbures paraffiniques avec des ramifications élevées ou les naphténiqes et les aromatiques polycycliques ne sont pas affectés par les zéolites, la longue chaîne des molécules non ramifiés ou moins sont sollicitées par des catalyseurs [55,56].

Figure I.14 montre le schéma pour le déparaffinage catalytique (hydro déparaffinage) y compris un réacteur d'hydrofinition.

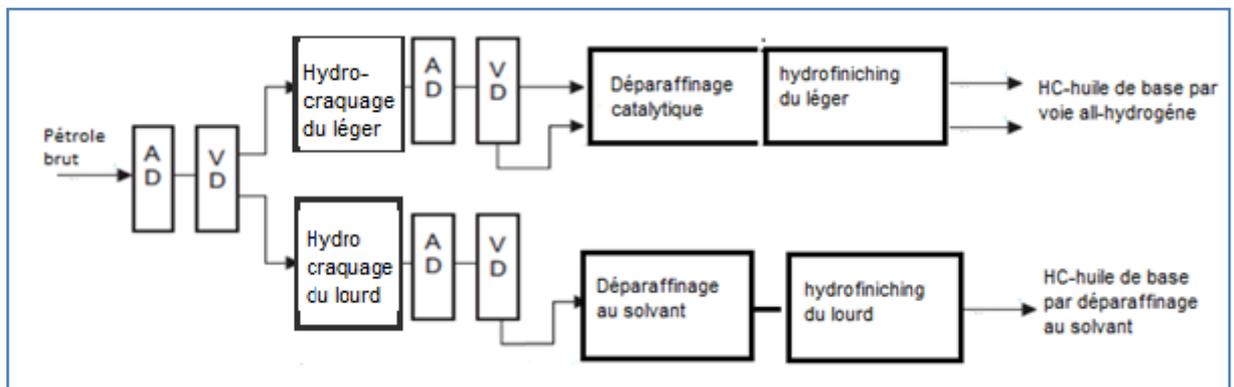


**Figure I. 12: Schéma du déparaffinage catalytique ( hydrodéparraffinage) comprenant L'hydrofinition**

#### **I.4.2.5. Voie All-hydrogène**

La production des huiles de base par hydrocraquage catalytique et le déparaffinage exempt de solvant est appelé la voie all-hydrogène. La figure I.15 montre un schéma pour une telle raffinerie utilisée pour la fabrication des huiles VHVI. Selon la sévérité de l'hydrocraqueur, les huiles HVI groupe II ou du groupe III peuvent être produites. La première implantation de la raffinerie pour les huiles HC-I est de Chevron à Richmond, en Californie et la raffinerie de Conoco-Pennzoil à Lake Charles (Excel Paralubes) [57]. Certains HC-I raffineries ont été préparés pour produire des huiles HC-2 par voie all-hydrogène par l'augmentation de la sévérité de l'hydrocraquage. La figure I.16 [58] montre le schéma du procédé d'hydrocraquage d'une raffinerie implantée par Petro-Canadas.

Le premier hydrocraqueur de combustibles pour la production des huiles de base en utilisant la voie all- l'hydrogène a été réalisé par le SK Corporation (Ulsan, Corée) en 1995. Par le recyclage du fond de l'hydrocraqueur et l'intégration spéciale de l'hydrocraqueur de carburant dans le procédé de l'huile de lubrification, SK a également développé une méthode spécifique (processus UCO, figure I.17) [59].



**Figure I. 13: Voie all-hydrogène de la raffinerie de Chevron (California, USA)**

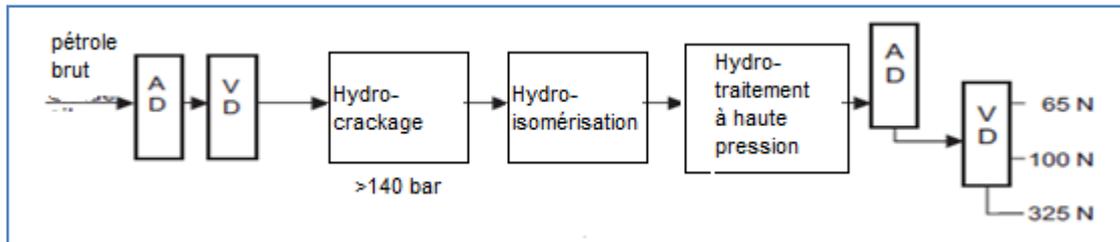


Figure I.114 : Production d'huile de base avec sévère hydrocraquage et hydroisomérisation. Voie all hydrogène, Petro-Canada)

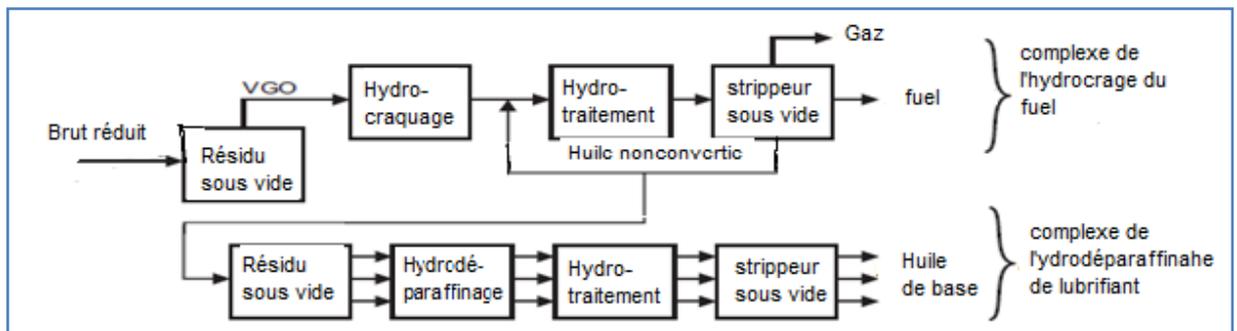


Figure I.17: Production d'huile de base (VHVI) basée sur le résidu de l'hydrocraquage du fuel (SK Corporation, Korea)

Le tableau I.10 présente des propriétés typiques des divers stades de la voie d'hydroprocessing des huiles de base. L'huile de base obtenue peut être soit du groupe II / II + ou du groupe III / III + en fonction de la sévérité des conditions du procédé. Il y a forcément un équilibre entre le rendement et la qualité du produit qui doit être considéré.

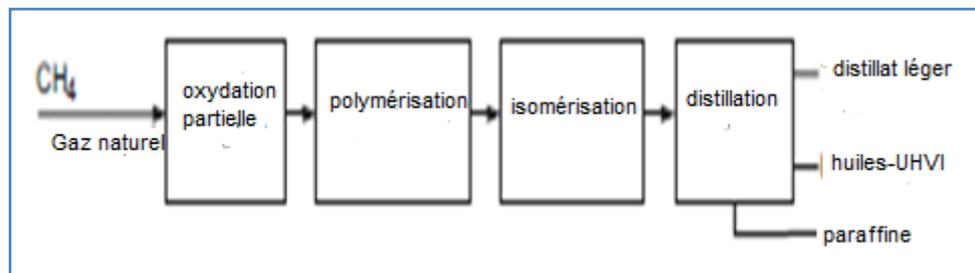
Tableau I. 10: Exemples des propriétés de la voie all hydrogène d'après la source : Hilbert et all (2013) [60]

	Charge VGO	Après l'hydrocra- Quage	Après hydro- dépaffinage	Après hydrofini- ching	Produit groupe II	Produit groupe III
Indice de viscosité	70-85	<130	>120	>120	100-103	>120
Soufre wppm	2-3	<10	<5	<1	<1	<1
Aromatiques %mass.	40-60	<10	<2	<1	<1	<1
Point d'écoulement	+25 à +50	+30 à +40	< - 15	< - 15	-13 à - 15	<-15
Couleur	L3 à L4	L 0.5 à L2	+20	+30	L 0.5	+30

#### **I.4.2.6. Technologie de conversion du gaz vers le liquide**

En conséquence des efforts pour accroître la valeur du gaz naturel dans des endroits favorables sur le plan logistique, la liquéfaction chimique du gaz naturel (également la voie de la réaction chimique) a été développée sur la base du procédé Fischer-Tropsch. Ce procédé produit un liquide de haute qualité et la cire de paraffine. Les huiles UHVI de haute qualité peuvent alors être obtenues à partir de gaz naturel par oxydation partielle, la polymérisation, et l'isomérisation, comme le montre le schéma de la figure I.18 [61].

La technologie de Fischer-Tropsch a attiré une attention considérable dans les dernières années. L'objectif de cette attention est la meilleure utilisation du gaz naturel. Le gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>) est obtenu à partir de la réaction du méthane, de l'oxygène et de la vapeur d'eau et ce, son tour, est transformée en hydrocarbures liquides et solides dans le réacteur de Fischer-Tropsch. Les cires hydrocarbonées solides (> 99%) sont des paraffines de l'hydrocraquage et l'hydroisomérisation et qui sont iso-déparaffinées en huiles de base de haute pureté. Shell a utilisé ces cires de son usine Bintulu en Malaisie pour produire des huiles XHVI.

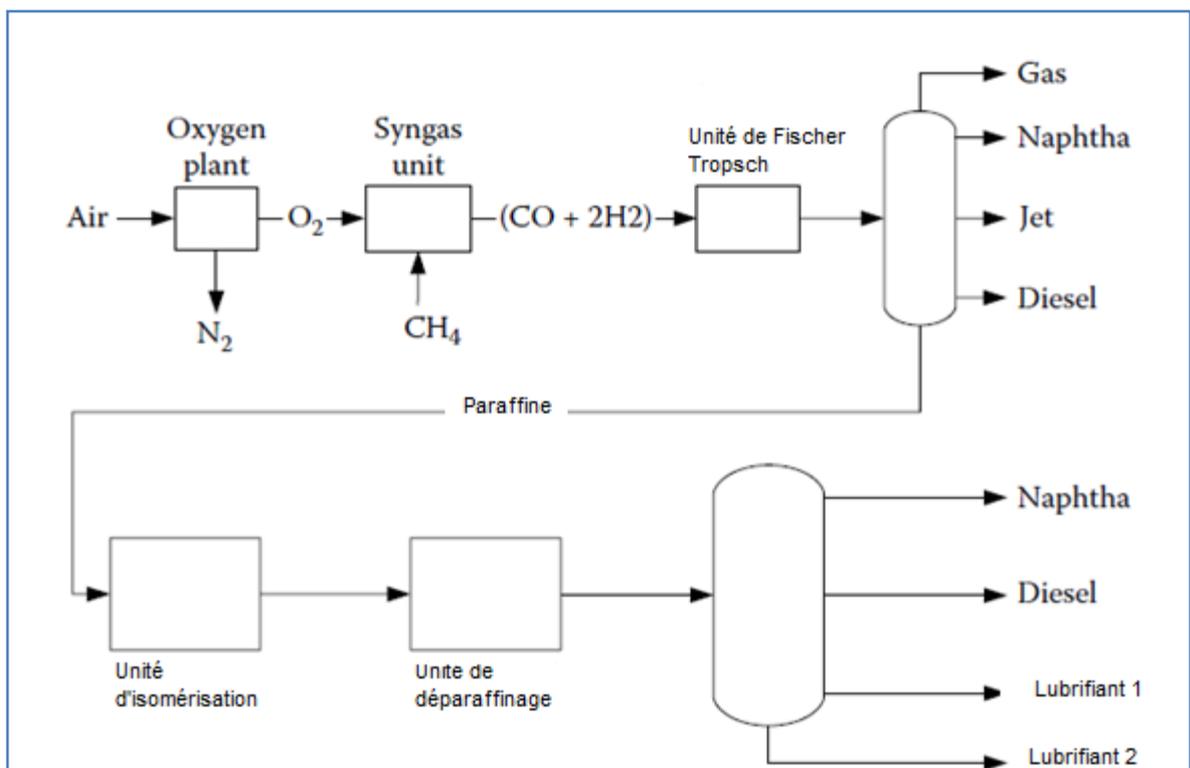


**Figure I. 15: Production d'huile de base (UHVI) avec la technologie de conversion du gaz vers le liquide**

Les huiles de base GTL auront des caractéristiques de haute gamme, y compris l'indice de viscosité très élevée, essentiellement pas de soufre et d'azote, de très faibles pertes par évaporation, et presque pas de contenu aromatique. Ils seront très probablement être classés dans le groupe III + des huiles de base, en raison de leurs caractéristiques qui peuvent varier entre de l'huile de base de VHVI (Groupe III) et polyalphaoléfinés (groupe IV).

Outre le gaz naturel, tout le carbone contenant des matériaux peut, en principe, être utilisé pour la production des produits liquides et de cire de paraffine par la technologie de Fischer-Tropsch.

En raison de la disponibilité limitée de pétrole brut, la gazéification et la liquéfaction du charbon, la biomasse, et même des sables bitumineux [62] sont d'un intérêt croissant. La figure I.19 montre un schéma de procédé général de production des lubrifiants à partir du gaz naturel GTL.



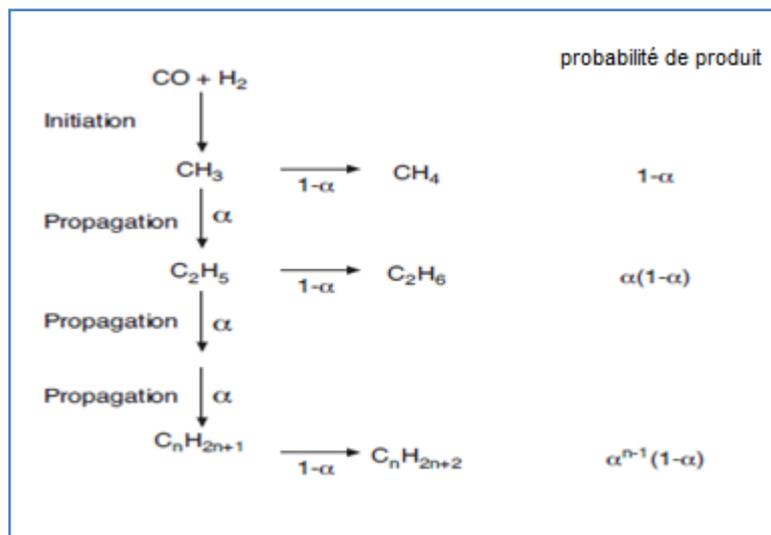
**Figure I. 16: Production des lubrifiants à partir du gaz naturel GTL: schéma du procédé général**

Ces dernières années, la production des coupes hydrocarbonées à partir des différentes sources par le procédé de Fischer-Tropsch a connu un sensible regain d'intérêt. Les coupes hydrocarbonées paraffiniques produites par la réaction de Fischer-Tropsch peuvent être valorisées en base de carburants (distillats moyens) ou éventuellement en base d'huiles de haute qualité. Dans chaque cas, cette étape de valorisation implique l'utilisation des catalyseurs bifonctionnels d'hydrocraquage, pour la production de carburants, ou d'hydroisomérisation sélective, pour la production des huiles de base. Les deux types de catalyseurs sont constitués d'une fonction hydro/déshydrogénante et d'une fonction acide;

cependant, selon l'application visée, la fonction acide doit respecter des critères sensiblement différents [63].

Alternativement, les cires produites par l'unité de Fischer-Tropsch peuvent être mis à niveau vers l'huile de base lubrifiante, le déparaffinage par voie catalytique pour les huiles de base lubrifiantes devient une option privilégiée par rapport au déparaffinage classique au solvant. La voie de déparaffinage catalytique implique l'hydroisomérisation sélective de la partie la plus lourde des hydrocarbures de Fischer-Tropsch. L'amélioration de deux types implique l'utilisation des catalyseurs bifonctionnels [64, 65].

Quelles que soient les catalyseurs et les conditions de la réaction, la réaction de Fischer Tropsch produit des hydrocarbures aliphatiques à chaînes normales avec une large gamme de nombre de carbone. La distribution en nombre de carbone des produits suit le modèle de polymérisation de Anderson -Flory - Schulz (AFS) [66, 67]. Selon le modèle AFS, la distribution en nombre de carbone des produits est en fonction des  $\alpha$  de probabilité de croissance de chaîne à la surface du catalyseur comme la montre la figure I.20.



**Figure I.20 : Formation des produits FT selon le modèle AFS**

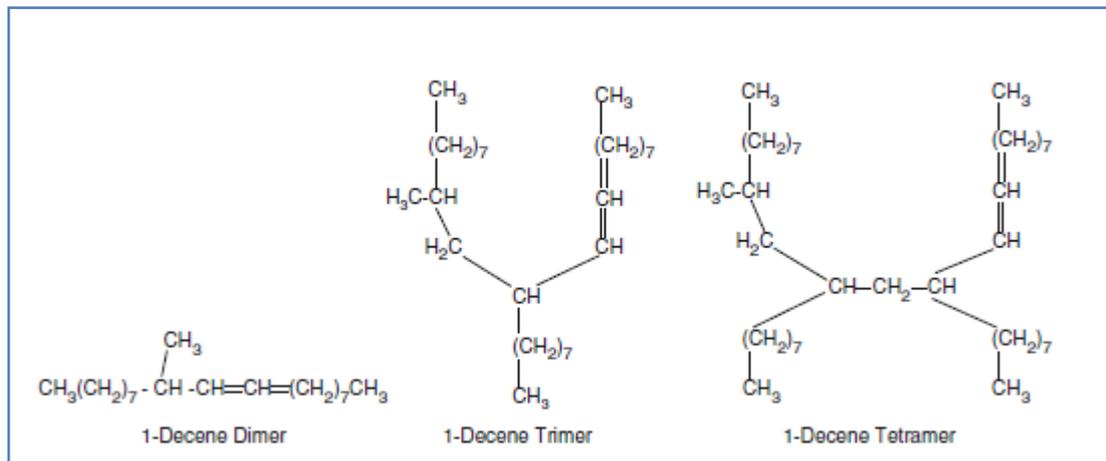
Certaines propriétés des huiles de base lubrifiantes de GTL sont comparées avec les charges typiques de Groupe III et de Groupe IV comme indiqué dans le tableau I.11. La voie GTL vers les huiles est actuellement dans la production par le Shell Oil Company. Licencié pour les technologies comprennent Shell et ExxonMobil.

**Tableau I. 11: Comparaison des produits de GTL avec d'autres huiles de base lubrifiantes d'après la source Silvy et al. (2010) [68].**

Propriété	Typique groupe III	GTL huile de base	Typique groupe IV
Indice de viscosité	120	140 - 155	120 – 140
Viscosité cSt à 100 °C	4.2	4.0 - 9	4
Volatilité mass. %	15	<10	12.7
Point d'écoulement	-15	-21	-64
Soufre wppm	< 300	<1	<1

#### I.4.2.7. Production des huiles lubrifiantes par Poly-alpha-oléfines (PAO)

Poly-alpha-oléfines (poly- $\alpha$ -oléfines ou PAO), appliquées aux huiles de base lubrifiantes sont produites par oligomérisation catalytique des oléfines primaires ou alpha, comme 1-décène. Les réactions sont effectuées dans un réacteur continu à cuve agitée. Les dimères, trimères, tétramères, etc. résultant, doivent avoir des indices de viscosité au voisinage de 140 ou plus et une bonne gamme de viscosité pour les huiles de base lubrifiantes. A titre d'exemple, les oligomères issues des réactions de 1-décène sont représentées dans la figure. I.21. On note que les oligomères contiennent des doubles liaisons restantes qui nécessitent une étape d'hydrogénation finale pour les stabiliser [69,70].



**Figure I. 21: Oligomères de 1-décène (poly-alpha-oléfines)**

Les propriétés PAO des huiles de base lubrifiantes typiques sont reportées dans le tableau I.12, d'après la source silvy et al (2010) [68].

**Tableau I. 12: L'huile de base polyalphaoléfine typique**

Propriété	Typique groupe IV PAO
Indice de viscosité	120-140
Viscosité cSt à 100 °C	4.0
Volatilité	12.7
Point d'écoulement	-64
Soufre wppm	< 1

**I.5. Principes d'extraction par solvant**

Dans le procédé de fabrication des huiles de base lubrifiantes, l'élimination des hydrocarbures aromatiques à partir de distillats sous vide est nécessaire, afin d'améliorer les différentes propriétés lubrifiantes. Le résidu de la distillation atmosphérique du pétrole brut est transféré dans une colonne de distillation sous vide, puis séparé en différentes coupes d'huiles lubrifiantes, qui sont caractérisées par leur point d'ébullition et de viscosité.

L'extraction par solvant, est une méthode efficace pour la réduction de la teneur en aromatiques dans l'huile lubrifiante. Pendant de nombreuses années, plusieurs travaux ont été axés sur la recherche des solvants sélectifs pour l'extraction des aromatiques [70-79].

Minimisation des propriétés, telles que la teneur en aromatiques, point d'écoulement et amélioration de l'indice de viscosité, est la raison la plus importante pour la sélection d'un bon solvant d'extraction.

Le traitement par solvant est la méthode la plus couramment utilisée dans le raffinage de l'huile de lubrification. Ce procédé donne des produits qui répondent aux exigences d'un lubrifiant moderne. Bien qu'aucun, des solvants qui ont été proposés et utilisés commercialement, ne répond à toutes les exigences des extractions idéales. Les principaux solvants utilisés aujourd'hui sont: N - méthyl - 2 - pyrrolidone et de furfural avec du phénol et du dioxyde de soufre liquide qui sont utilisés dans une moindre mesure.

Le furfural est l'un des solvants le plus largement utilisé, en raison de sa sélectivité envers des composés aromatiques qui est suffisamment élevée et elle diminue faiblement lorsque la température augmente [22-26].

La conception et la simulation des procédés d'extraction aux solvants sont basées sur des méthodes empiriques [80]. Cette approche est limitée parce que les informations

expérimentales ne sont pas généralement disponibles, et un modèle plus rigoureux est nécessaire pour simuler l'évolution des conditions d'exploitation et la qualité de la charge à traiter. Pour décrire correctement le procédé d'extraction, un modèle thermodynamique cohérent doit être établi, basé sur l'équilibre liquide-liquide (LLE) [81- 83].

Coto et al [84] ont rapporté l'équilibre du système aromatiques-furfural-saturés. Ils ont étudié l'extraction des composés aromatiques de l'huile lubrifiante avec du furfural à des températures et des rapports solvant / d'alimentation différentes. Cette méthode est basée sur les propriétés de pseudo-composants. Dont ils ont conclu que cette méthode peut être utilisée avec succès pour prédire les propriétés des différents mélanges (alimentation, raffinats et extraits) de distillats sous vide léger (SPD).

### **I.5.1. Extraction des aromatiques en utilisant un co-solvant**

L'utilisation d'un deuxième solvant dans l'extraction liquide-liquide est une tâche commune de l'extraction. Deuxième solvant pourrait augmenter le rendement d'extraction de deux façons:

- 1) agissant en parallèle avec le solvant principal;
- 2) agissant contre le solvant principal.

Dans le cas (1), deuxième solvant est sélectif pour extraire, et augmenter le rendement de l'extraction en formant un complexe d'extrait de solvant. Dans le cas (2), deuxième solvant est sélectif pour le raffinat. Dans ce cas, le second solvant augmente le rendement de l'extraction par la formation d'un complexe de raffinat-solvant, et le mélange atteint l'état d'équilibre dans un temps plus court.

Cependant, par utilisation du deuxième solvant, la pureté de l'extrait peut être augmentée. Pour cette raison le second solvant doit avoir une solubilité élevée dans les phases d'extrait ou de raffinat.

Abdul-Halim et al [85], ont amélioré l'indice de viscosité d'une fraction d'huile lubrifiante (SAE - 30), en éliminant les matières indésirables qui réduisent l'indice de viscosité de la fraction d'huile lubrifiante, le premier solvant est le furfural et le second est le NMP (N-méthyl, 2, pyrrolidone). Pour une extraction effectuée dans une gamme de température comprise entre 70 et 110 ° C pour le furfural et le NMP, ainsi la proportion du solvant par rapport à l'huile allant de 1: 1 à 5: 1 (%mas.) de furfural et de 0,5: 1 à 2: 1 (%mas.) pour le

NMP, les résultats montrent que l'indice de viscosité de la fraction d'huile lubrifiante augmente avec l'augmentation de la température d'extraction et la proportion du solvant par rapport à l'huile, et il atteint 83 pour une extraction au NMP effectuée à une température de 110 ° C et le rapport solvant/ huile 2: 1, tandis que l'indice de viscosité atteint à 80 pour une extraction au furfural dans les mêmes paramètres de fonctionnement.

Sharif et al [86] ont étudié le système d'extraction à pression atmosphérique et à des températures différentes pour améliorer les propriétés et d'augmenter la productivité d'huile provenant de haut de la colonne d'extraction (raffinat), à partir d'un distillat sous vide de la raffinerie Al Daura lubrification. Ils ont utilisé deux différents types de solvants (furfural et NMP). Les meilleurs résultats obtenus pour la spécification et la productivité du mélange de (80% du furfural avec 20% de NMP et jusqu'à 60% de furfural à 40% NMP), dont l'indice de viscosité a augmenté de 114 et l'indice de réfraction a diminué, de même que le taux de production a augmenté également.

Lukic et al [87] et Li et SenGupta [88] ont montré que l'utilisation des composés d'hydrocarbures légers peuvent augmenter le rendement d'extraction en aromatique. Fakhr Hoseini et al [89] ont suggéré que le n-hexane peut être utilisé comme co-solvant pour l'extraction des aromatiques de l'huile lubrifiante. Ils ont constaté que l'utilisation de co-solvant peut augmenter le pouvoir solvant et la sélectivité du furfural vers des composés aromatiques.

Les procédés industriels sont des procédés les plus consommateurs d'énergie dans le monde. La modification de ces procédés nous aide à contrôler la consommation d'énergie et par conséquent minimiser ces pertes. Pour cette raison Hatamipour et al [90] ont utilisé un nouveau mélange de solvants (furfural + un co-solvant comme le pentane 2,2,4 tri-méthyle). Ils ont constaté que l'énergie consommée lors de l'extraction avec du nouveau mélange de solvants est beaucoup plus faible que le solvant d'origine, sachant que le produit obtenu ayant la même qualité.

Fakhr Hoseini et al [91] ont utilisé le 2, 2, 4-tri pentane de méthyle comme co-solvant avec du furfural pour l'extraction des hydrocarbures aromatiques à partir de coupe d'huile de lubrification.

Les paramètres générales d'interactions binaires sont calculés et présentés pour estimer les produits d'équilibre liquide-liquide entre 50 et 70 °C. En outre, un modèle généralisé est

présenté pour le calcul de l'indice de réfraction et de la densité de la fraction d'huile lubrifiante.

Raman et al. [92] ont suggéré d'utiliser un amide N-diméthyl comme un co-solvant pour NMP afin d'augmenter le rendement en raffinat de plus de 6% en poids par rapport à celui obtenu par extraction au NMP seul. Ce co-solvant est choisi dans un groupe constitué par le formamide, le N-méthyl formamide, l'acétamide, le propionamide.

Certaines études sur l'utilisation de tensio-actif en tant qu'additif dans l'extraction liquide-liquide dans le domaine de la production d'huile de lubrification sont disponibles. Par exemple, Costandi et al [93] ont découvert un procédé d'extraction au furfural pour améliorer l'huile de base lubrifiante. Quand les tensioactifs sont ajoutés au furfural ceux-ci peuvent faciliter la séparation de phase et la sélectivité du procédé d'extraction. Par conséquent, le rendement en raffinat augmente tout en conservant sa qualité qui est mesurée par l'indice de réfraction.

Il a été proposé une grande variété de tensioactifs. Pour une classe de tensioactif telle que le sel d'acide sulfonique, le métal peut être pris parmi les groupes IA, IIA et IIB de la classification périodique, comme le sodium, le calcium, le baryum et le zinc. L'alkyle contient 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 20 atomes de carbone. Les tensioactifs les plus couramment utilisés ont la formule suivante:  $R-COOH-CH_2CH_2SO_3Na$ .

Avec l'utilisation le dodécylbenzènesulfonate de sodium, les résultats montrent que, quand une extraction est effectuée à 150 ° C et en ajoutant 0,04 % en poids de tensio-actif au furfural, la productibilité de l'extraction est plus efficace que le furfural seul. Cela a abouti à une amélioration du rendement de plus de 4 % vol. du raffinat et en même indice de réfraction.

### **I.5.2. Aspect théorique de l'extraction**

Ce mode de séparation est basé sur la distribution différente des hydrocarbures entre deux phases immiscibles. Il consiste à additionner à un mélange homogène liquide, appelé charge, et dont on veut extraire un ou plusieurs constituants (solutés), un autre liquide ou solvant. Cette opération se réalise en deux étapes :

- Mise en contact de la charge et du solvant par brassage de ces deux liquides, permettant ainsi le transfert du soluté.
- Séparation des deux phases obtenues après décantation.
  - La phase riche en solvant ou extrait contenant les composants à éliminer.
  - La phase pauvre en solvant et riche en diluant ou raffinat.

La distribution des divers constituants de la charge résulte de la propriété de certains solvants polaires d'être :

- Capables d'interactions fortes avec les composés polarisables que sont les aromatiques, et permettant ainsi de les dissoudre.
  - Peu miscibles avec le diluant, constitué par les hydrocarbures saturés, composés apolaires.
- Afin de pouvoir estimer l'efficacité d'un agent de séparation à effectuer une telle opération, l'on définit deux propriétés du solvant:
- La sélectivité.
  - Le pouvoir solvant ou capacité.

#### **I.5.2.1. Sélectivité d'un solvant**

La sélectivité, premier critère de caractérisation du solvant, traduit la facilité que possède ce dernier à dissoudre un constituant d'un mélange homogène préférentiellement à un autre.

Elle est définie comme le rapport du coefficient de partage (ou distribution) d'un hydrocarbure aromatique  $m_A$  à celui d'un hydrocarbure saturé  $m_B$  :

$$\beta = \frac{m_A}{m_B} \quad (\text{I.11})$$

Avec

$$m_A = \frac{X_{AE}}{X_{AR}} = \frac{\text{fraction en phase extrait de l'hydrocarbure aromatique}}{\text{fraction en phase raffinat de l'hydrocarbure aromatique}} \quad (\text{I.12})$$

Avec

$$m_B = \frac{X_{BE}}{X_{BR}} = \frac{\text{fraction en phase extrait de l'hydrocarbure saturé}}{\text{fraction en phase raffinat de l'hydrocarbure saturé}} \quad (\text{I.13})$$

$$\beta = \frac{\frac{X_{AE}}{X_{AR}}}{\frac{X_{BE}}{X_{BR}}} = \left(\frac{X_{AE}}{X_{BE}}\right) \times \left(\frac{X_{BR}}{X_{AR}}\right) = \left(\frac{Y_B}{Y_A}\right) \times \left(\frac{Y_A}{Y_B}\right)_R \quad (I. 14)$$

### I.5.2.2. Pouvoir solvant

Pour caractériser le pouvoir solvant ou capacité, on retient généralement le coefficient de distribution de l'hydrocarbure aromatique :

$$K = m_A = \frac{\text{fraction poids de l' aromatique dans l' extrait E: } X_{AE}}{\text{fraction poids de l' aromatique dans le raffinat R: } X_{AR}} \quad (I. 15)$$

A dilution infinie, on exprime le pouvoir solvant par l'inverse du coefficient d'activité de l'aromatique :

$$K^\infty = 1/\gamma_A^\infty \quad (I. 16)$$

Cette caractéristique détermine la quantité du solvant à mettre en œuvre et, par suite conditionne le dimensionnement de l'unité. [94, 73]

### I.5.3. Aspect technologique de l'extraction

La distribution d'un soluté entre le solvant et le diluant ayant été caractérisée par la sélectivité et le pouvoir solvant, les autres critères du choix d'un solvant sont ceux ayant liés à l'efficacité de l'extracteur, à la séparation des phases en équilibre et à la récupération du solvant.

#### I.5.3.1. Critère d'efficacité

Viscosité : la viscosité du solvant est un facteur affectant l'efficacité des extracteurs ; le mélange est d'autant plus difficile à se faire que la viscosité des milieux traités est grande.

#### I.5.3.2. Critère de séparation des phases

Densité : le solvant doit présenter une densité aussi différente que possible de celle de la charge afin que l'écoulement à contre- courant et la décantation puissent s'opérer facilement.

### **I.5.3.3. Critère de récupération du solvant**

Dans le cas d'une récupération du solvant par distillation, et de façon, d'une part, à éviter notamment la formation d'azéotropes, et d'autre part, à permettre une régénération économique, la différence des points d'ébullition de la charge et du solvant doit être aussi grande que possible. Le solvant doit, de même, présenter une grande stabilité thermique afin d'éviter toute décomposition en cas de surchauffe.

### **I.5.3.4. Autres facteurs**

Le solvant doit être chimiquement stable dans les conditions où se déroule l'extraction, peu toxique, sans action corrosive, liquide au stockage, peu coûteux et d'un approvisionnement facile.

## **I.6. Effet du tensioactif sur l'extraction liquide – liquide**

Pour pouvoir dimensionner les différents équipements utilisés dans le domaine des séparations, il est nécessaire de connaître la cinétique de transfert de matière.

Dans le cas d'une opération de contact par étages (plateaux ou mélangeurs-décanteurs), cette cinétique conditionne l'efficacité de chacun des étages et par conséquent le nombre d'étages réels nécessaires pour réaliser une opération de séparation donnée.

Si le contact entre les deux phases est réalisé dans une colonne à contact continu, t'elle que par exemple une colonne à garnissage, la hauteur de la colonne dépend également du coefficient de transfert entre les phases en contact.

D'une manière générale, les phénomènes de transfert de matière sont complexes et la prévision des grandeurs caractéristiques, à ces différents niveaux, est, au moins pour une part, de nature empirique.

L'extraction liquide-liquide est un procédé de séparation importante. Elle est largement utilisée dans l'industrie. Le taux de transfert de soluté dans un processus d'échange dépend de trois facteurs : La surface de contact, l'efficacité de la force d'entraînement, et le coefficient de transfert [95]. Pour un procédé d'extraction, l'efficacité de transfert de masse est déterminée par le coefficient de transfert de masse et la surface interfaciale [96].

Le tensio-actif est une substance qui abaisse sensiblement la tension superficielle d'un liquide lorsqu'il est ajouté en faible quantité. Si la faible quantité d'agent tensio-actif est ajoutée au système d'extraction, le coefficient de transfert de masse et la surface interfaciale à la fois peuvent être affecté. Des nombreux chercheurs ont étudié l'effet du surfactant sur le coefficient de transfert de masse d'un système d'extraction [97-100]. Dont ils ont constaté que les tensioactifs provoquent une diminution de la vitesse de transfert de masse. Les résultats indiquent que les tensioactifs réduisent souvent le coefficient de transférer de masse, mais augmente la zone de transfert de masse par unité de volume. Dans des études effectuées sur l'extraction, la diminution du coefficient de transfert de masse par l'agent tensio-actif a été attribuée soit à la diminution de la mobilité interfaciale et la circulation interne ou à l'action de blocage des molécules de tensioactifs à l'interface. En général, le coefficient a considérablement diminué à faible concentration en tensioactif, mais peut être à peu près constant (ou légèrement augmenté) au niveau de la concentration plus élevé de l'agent tensio-actif.

Par conséquent, de nos jours, l'étude des comportements de ces effets est devenue l'un des principaux et les grands facteurs dans la recherche concernant les procédés d'extraction.

### **I.6.1. Effet de tensio-actif sur le transfert de masse dans un système d'extraction liquide-liquide**

#### **I.6.1.1 Modèle d'un calcul de transfert de masse dans une colonne muni d'un dispositif de dispersion à une seule goutte**

Dans le cas d'une extraction à contre-courant et dont la phase dispersée est muni d'une seule orifice, le transfert de masse à l'équilibre de la phase dispersée en une seule goutte est déterminé par l'équation suivante :

$$K_d a_d (C_d - C_d^*) = - \frac{d}{dt} (V_d C_d) \quad (I. 17)$$

Où

$K_d$ : le coefficient de transfert de masse global pour la phase dispersée.

$a_d$  et  $V_d$  : sont la surface spécifique et le volume d'une goutte respectivement.

$C_d$  : la concentration en soluté dans la phase dispersée.

$C_d^*$  : la concentration en soluté dans la phase dispersée à l'équilibre avec sa concentration dans la phase continue.

Si la concentration de soluté dans la phase continue est symbolisée par  $C_c$  ; puis  $C_d^*$  et  $C_c$  peuvent être corrélés par l'expression suivante :

$$C_d^* = mC_c \quad (I.18)$$

Où

$m$  : est le coefficient de répartition d'équilibre.

En considérant pour la phase continue ne contient pas de soluté et l'intégration de l'équation (1.7), le résultat suivant a été obtenu [94,101].

$$K_d = \frac{V_d}{a_d t_d} \ln\left(\frac{C_{d1}}{C_{d2}}\right) \quad (I.19)$$

Avec l'hypothèse que la goutte est sphérique, sa superficie et le volume sont :

$$a_d = \pi d_d^2 \quad (I.20)$$

$$V_d = \left(\frac{\pi}{6}\right) d_d^3 \quad (I.21)$$

En substituant les équations (I.20) et (I.21) dans l'équation (I.19) donne:

$$k_d = \left(\frac{d_d}{6 t_d}\right) \ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) \quad (I.22)$$

$t_d$  ; temps d'écoulement de la gouttelette de la phase dispersée.

Dans cet étude, le diamètre de goutte ( $d_d$ ) est calculé à partir de l'équation suivante:[102]

$$d_d = \left[ \frac{6 d_0 \sigma g_c}{g(\rho_d - \rho_c)} \right]^{1/3} \quad (I.23)$$

$C_1$  et  $C_2$  sont les concentrations mesurées de soluté dans la solution d'alimentation et de raffinat, respectivement. Connaissant les valeurs de  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $d_d$  et  $t_d$  le coefficient de transfert de masse global ( $K_d$ ) peut donc être calculé en utilisant l'équation (I.22). La valeur du  $K_d$  sous la forme du groupe sans dimension peut alors être formulée comme une fonction de nombre de goutte de Reynolds, le nombre de Weber, et le rapport du diamètre de la goutte à la hauteur de la colonne, comme l'indique l'équation suivante:

$$\left(\frac{K_d d_d}{D_{ad}}\right) = C_1 \left(\frac{\rho_d V_{dd}}{\mu_d}\right)^{C_2} \left(\frac{\rho_d V_{dd}}{\sigma}\right)^{C_3} \left(\frac{d_d}{H}\right)^{C_4} \quad (I.24)$$

$$Sh_d = C_1 Re_d^{c_2} We^{c_3} \left[ \frac{d_d}{H} \right]^{c_4} \quad (I.25)$$

$D_{ad}$  dans l'équation. (I.24), qui est le coefficient de diffusion, a été prédit à l'aide de la corrélation [103].

$$D_{ad} = \frac{1.17 \times 10^{-16} (T)(\phi M_d)^{\frac{1}{2}}}{\mu_d V_a^{0.6}} \quad (I.26)$$

Les constantes  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , et  $C_4$  dans l'équation (I.19). Ont été évaluées à l'aide de la régression des multiples dimensions.

## **I.7. Procédé de déparaffinage à l'urée**

### **I.7.1. Mécanisme de formation du complexe**

Le déparaffinage des huiles lubrifiantes paraffiniques est une étape essentielle dans la production d'un lubrifiant qui restera fluide et permettre aux machines de fonctionner à basse températures en hiver.

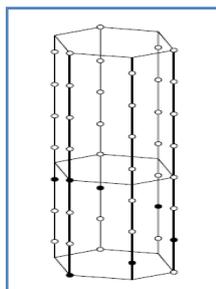
En 1940, Friederich Bengen [105], un chercheur chimiste allemand, a accidentellement trouvé que l'urée et les molécules organiques à chaîne droite telles que des n-paraffines forment des complexes moléculaires insolubles connus sous le nom d'adduct à la température ambiante. Ces complexes peuvent plus tard être thermiquement décomposés pour régénérer la n-paraffine et l'urée. Cette découverte a menée au développement d'un nouveau procédé commercial pour le déparaffinage des huiles lubrifiantes, avec un certain nombre d'usines étant construites pendant les années 1950. Malheureusement l'expérience a prouvé que la technologie est limitée pour des charges légères.

Ce type d'adduct a été nommé plus tard un clathrate (du latin clathratus) ce qui signifie délimitée par les barres d'une grille dans laquelle une matière, dans le cas d'urée, forme un réseau qui piège et retient un second type de molécule [106].

Selon les roentgénogrammes obtenus, les cristaux de l'urée pure sont caractérisés par une structure tétragonal. Avec cela, les molécules de l'urée sont orientées de façon que dans le cristal il n'y ait ni canaux ni espaces libres dans lesquelles les molécules des corps pourraient se placer. Les cristaux du complexe ont une structure hexagonale qui est caractérisée par la présence des canaux. Le diamètre de canal est de  $5.5\text{Å}$  à  $4.4\text{Å}$ , ce qui est assez grand pour

recevoir les n-paraffines mais insuffisant pour les isoparaffines (6.0 Å) ou les aromatiques (5.9 Å). Ainsi pour former le complexe d'urée il faut d'abord transformer le réseau cristallin tétragonal de l'urée en réseau cristallin hexagonal [107].

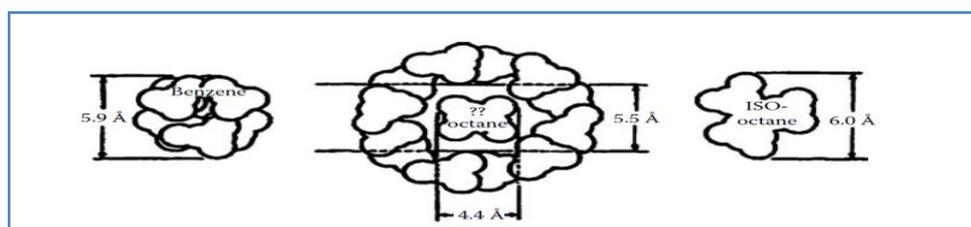
La figure I.22 illustre la forme en spirale des molécules d'urée en supposant d'être enrouler autour de la molécule d'adduct, en utilisant cette dernière comme un mandrin.



**Figure I. 17: Arrangement de réseau du système hexagonal du complexe d'urée**

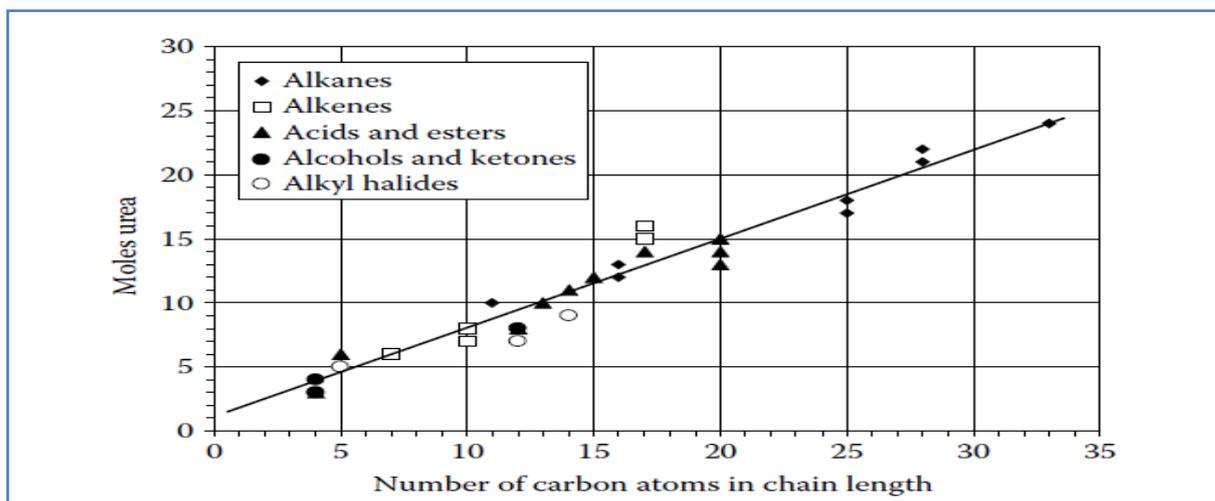
Il est à noter que cette cage forme uniquement lorsque le n-alcanes ou des molécules similaires et de l'urée coexistent en solution [108]. La figure 1.23 montre la relation entre la taille de canal de l'urée et de la section transversale des certaines molécules similaires.

Le rapport du nombre de molécules d'urée à celles de paraffine absorbée a été trouvé d'être d'environ 0.7 molécules d'urée par atome de carbone, qui est la pente de la ligne dans la figure 1.24. Par conséquent, la cage devient plus longue, de même que la molécule à l'intérieur, mais les extrémités des structures moléculaires ne modifient pas le nombre de molécules d'urée nécessaires [109].



**Figure I. 18: Les tailles relatives de l'adduct d'urée et des hydrocarbures spécifiques**

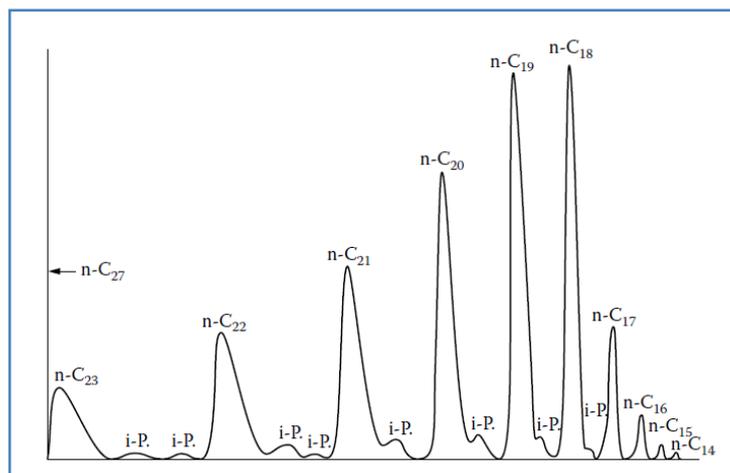
D'après les exemples de la figure I.24, on peut constater que ces clathrates d'urée ne sont pas limités de n-alcanes, mais sont également formées avec des oléfines à chaîne droite, des alcools, des esters, les cétones, les halogénures, etc.



**Figure I.24 : Moles d'urée par rapport à la longueur de chaîne de carbone pour les alcanes, les alcènes et les autres molécules à longue chaîne**

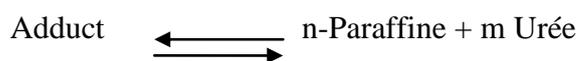
Pour les n-paraffines, la molécule la plus courte qui forme avec l'urée un adduct à 25 °C est le n-heptane, le temps nécessaire à la réaction augmente avec l'augmentation du poids moléculaire de l'hydrocarbure.

La ramification de la chaîne paraffinique peut empêcher la formation d'adduct, (par exemple, le tridécanne 7-méthyle, une paraffine en C<sub>13</sub> avec un seul groupe méthyle unique dans le milieu, ne forme pas un adduct). Pas plus que 3-ethyltétracosane, où un groupe éthyle est fixé dans la 3<sup>ème</sup> position d'une molécule de chaîne de 24 carbone, en dépit de laisser une chaîne linéaire non substitué de 21 carbone disponible pour former l'adduct. Cependant, si la chaîne droite est assez longue et le substituant est de la taille "droite", la formation d'adduct de l'urée peut avoir lieu (par exemple, 1-phényleicosane, 1-cyclohexyleicosane, et 1-cyclopentyl heneicosane avec des longueurs de chaîne n-20 et 21 atomes de carbone, tous forment de l'adduct, mais phényleicosane-2, 2-cyclohexyleicosane ne le font pas). Pour les isoparaffines avec des longueurs de chaîne supérieures à C<sub>13</sub>, où la branche est un seul groupe méthyle, peuvent former des adducts comme on le voit par l'apparition de petits pics correspondant aux isoparaffines dans les chromatogrammes de gaz des paraffines isolées comme l'indique la figure I.25 [107].



**Figure I. 19: Gaz chromatographie de la paraffine obtenue par le déparaffinage à l'urée**

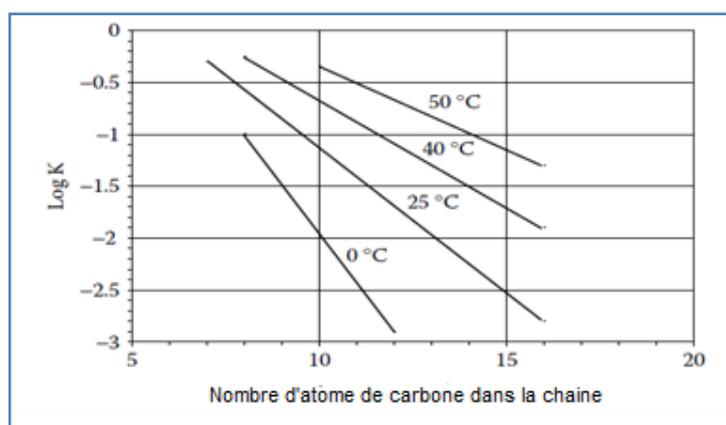
La formation et la décomposition de l'adduct sont des réactions équilibrées. L'équilibre de la réaction dépend principalement de la concentration d'urée et la température [109].



D'ou

$$m = 0.65n + 1.5 \quad \text{pour } (6 < n < 17) \quad (\text{I. 27})$$

Dont n est le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne.



**Figure I.26 : Influence de la longueur de chaîne sur les constantes d'équilibre pour les n-paraffines et l'urée**

$1/K$  est une mesure de la stabilité des adducts [109]. La formation d'adduct est favorisée par des valeurs de  $m$  (excès d'urée) et  $n$  (longueur de chaîne) plus élevés, de sorte que la longueur de chaîne est plus longue. La figure I.26 montre l'influence de la longueur de la chaîne et de la température sur les constantes d'équilibre pour les  $n$ -paraffines (ce sont toutes inférieures à la gamme des lubrifiants) [108, 110]. Ces auteurs ont également constaté que des relations linéaires existent entre la longueur de la chaîne, les constantes d'équilibre, et les enthalpies de la formation d'adducts:

$$\log K = 2.20 - 0.403m \quad \text{à } 25^{\circ}\text{C} \quad (I.28)$$

Et

$$\Delta H = -6.5 + 2.37m \quad \text{Kcal/mole} \quad (I.29)$$

L'exothermicité de la formation d'adduct signifie que les adducts isolés peuvent être facilement décomposés de nouveau en  $n$ -paraffines et de l'urée en augmentant la température [108, 111]. Kobe et damasse [112] ont examiné la théorie et les applications de cette technologie. La formation d'adducts est favorisée pour les paraffines de poids moléculaires supérieur qui a été également démontré dans le développement de méthodes analytiques par Marquart et al [109], où l'utilisation de l'urée a été explorée comme un moyen de déterminer le taux de  $n$ -paraffine dans les distillats lourds.

**Tableau I. 13: Effet de la température sur la récupération des  $n$ -paraffines**

Nombre de carbone	Teneur en $n$ -paraffine									
	8	9	10	12	14	17	21	30	32	
Pourcentage du Mélange	0.50	0.48	0.51	0.53	0.55	0.54	0.56	0.25	0.34	
Température °C de déparaffinage à 25°C	0.04	0.06	0.07	0.38	0.43	0.52	0.58	0.25	0.32	
à 0 °C	0.08	0.12	0.28	0.50	0.54	0.54	0.58	0.23	0.32	

Dans ce travail, les récupérations de  $n$ -paraffines ont été mesurées à partir des mélanges de  $n$ -paraffines dans un gazole lourd déparaffiné. Les taux de  $n$ -paraffines ont été

créés par l'ajout d'une grande pureté de n-paraffines (tableau I.13). Ces mélanges ont été ensuite traités avec de l'urée à la fois à 0 ° C et 25 ° C, les adducts ont été filtrés et décomposés, ainsi que les taux de récupération des n-paraffines ont été déterminés.

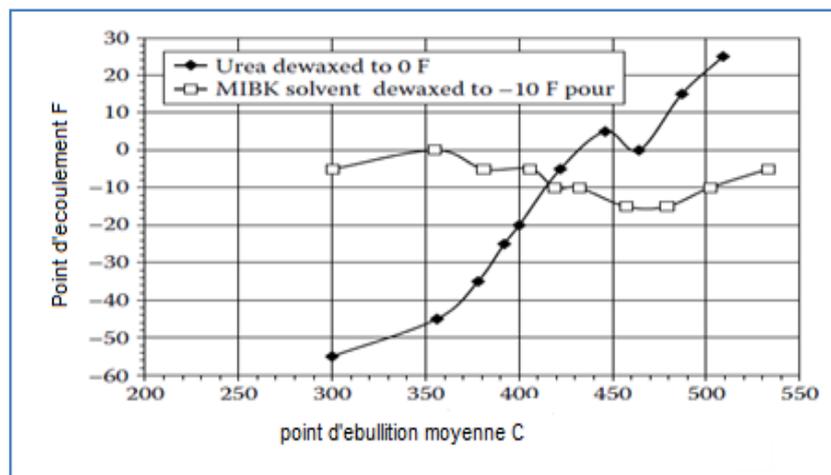
Les résultats montrent que pour les n-paraffines d'une longueur de chaîne supérieure à C<sub>17</sub>, la température de la formation d'adducts est sans importance et les récupérations sont à 100% ou proche de cela. Au-dessous de C<sub>14</sub>, le déparaffinage à basse température donne des meilleures récupérations en paraffines. Cependant, ces derniers, les récupérations sont loin d'être complète. En termes d'application à la lubrification des matières premières pétrolières, ces résultats ne sont pas importants pour des viscosités de 100 N et plus, car ils commencent à environ de C<sub>20</sub>. Pour les charges plus légères, des températures proches de 0 ° C seraient bénéfique [113].

### **I.7.2. Etude comparative du déparaffinage par des méthodes de solvants et d'urée**

Le déparaffinage à l'urée devrait avoir un plus grand d'effet sur le point d'écoulement de coupes de viscosité plus faible car la formation d'adduct est sélectif pour les n-paraffines. Cette teneur en n-paraffine augmente à mesure que la viscosité diminue. Qui a été confirmé par le travail de Maréchal et de Radzitzky [114], quand ils ont déparaffinés un distillat paraffinique de Moyen-Orient pour une fraction de 255 à 550 ° C, par des méthodes de solvants et d'urée pour des points d'écoulement de 10°F et 0°F respectivement.

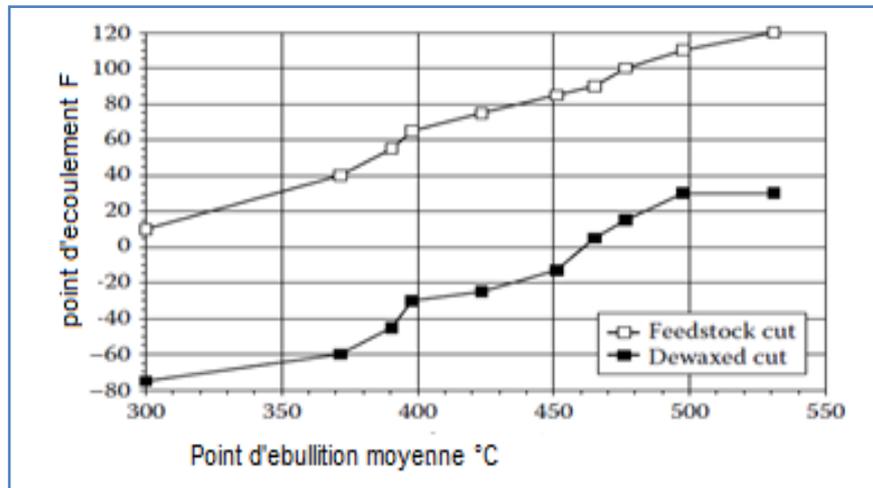
Les huiles déparaffinées ont été ensuite fractionnées sous vide en 10 coupes chacune sur lesquelles les points d'écoulement et l'indice de viscosité ont été mesurées.

D'après le graphe qui représente les points d'écoulement par rapport au points de coupes d'ébullitions moyennes (Figure I.27), on peut constater que le déparaffinage à l'urée a le plus grand effet sur le point d'écoulement pour les fractions de point d'ébullition inférieur, le bas point d'écoulement est très inférieur au-dessus de 400 ° C (750 ° F), où la teneur en n-paraffine diminue. D'autre part, le déparaffinage au solvant avec le méthyl isobutyl cétone, donne un meilleur résultat en point d'écoulement, il est plus efficace au point d'ébullition supérieur. Le déparaffinage au solvant est plus sélectif pour le nombre de carbone supérieur en n-paraffines et il élimine également les isoparaffines et des structures plus complexes en cycloparaffiniques.



**Figure I. 20: Déparaffinage des distillats paraffiniques par l'urée et le méthyl isobutylcétone: Dépendance du point d'écoulement sur la gamme de distillation et le procédé de déparaffinage**

Pour les fractions à plus bas point d'ébullition, l'indice de viscosité diminue fortement en raison de l'élimination des n-paraffines et au-dessus de 375 ° C, VI des fractions sont similaires.



**Figure I. 21: Points d'écoulement des fractions de distillation par rapport au point d'ébullition moyenne de distillation avant et après le déparaffinage à l'urée**

La figure 1.28 montre l'effet de fractionnement des coupes individuelles de distillats lubrifiants paraffiniques puis le déparaffinage de chaque fraction en utilisant l'urée. Le point d'écoulement des fractions paraffiniques (non déparaffinées) augmente presque linéairement avec le point d'ébullition moyen, et la même chose ceux des coupes déparaffinées par l'urée,

mais la courbe de celui-ci se trouve à environ inférieure de 60 ° F à 70 ° F. Un examen plus approfondi montre que le fractionnement suivi d'un déparaffinage donne des points d'écoulement plus faible (d'environ 20 ° F) pour les fractions avec des points mi-ébullition à moins de 450 ° C.

En conclusion, l'urée est beaucoup plus efficace dans la réduction de point d'écoulement ou le point de congélation des fractions de faible viscosité (faible point d'ébullition) que le déparaffinage au solvant.

### **1.7.3. Aspect technologique du procédé**

Dans le procédé Edeleanu comme la montre la figure I.29, la charge paraffinique est mélangée dans plusieurs réacteurs avec de l'urée et du chlorure de méthylène recyclé et frais d'où sa vaporisation contrôle l'exothermicité de la réaction avec de l'urée. Avant la filtration, l'adduct formé passe à travers une série de chicanes pour favoriser une réaction complète. Après le lavage, l'adduct est filtré pour se séparer d'huile, l'huile déparaffinée passe à travers le stripper (pour éliminer le chlorure de méthylène) et ensuite vers le stockage de produit. Le courant d'adduct séparé de filtre est décomposé par de la vapeur à 75 ° C, puis envoyé dans un séparateur, la phase organique passe à travers le stripper d'où on élimine le solvant pour donner les n-paraffines [115,116, 117].

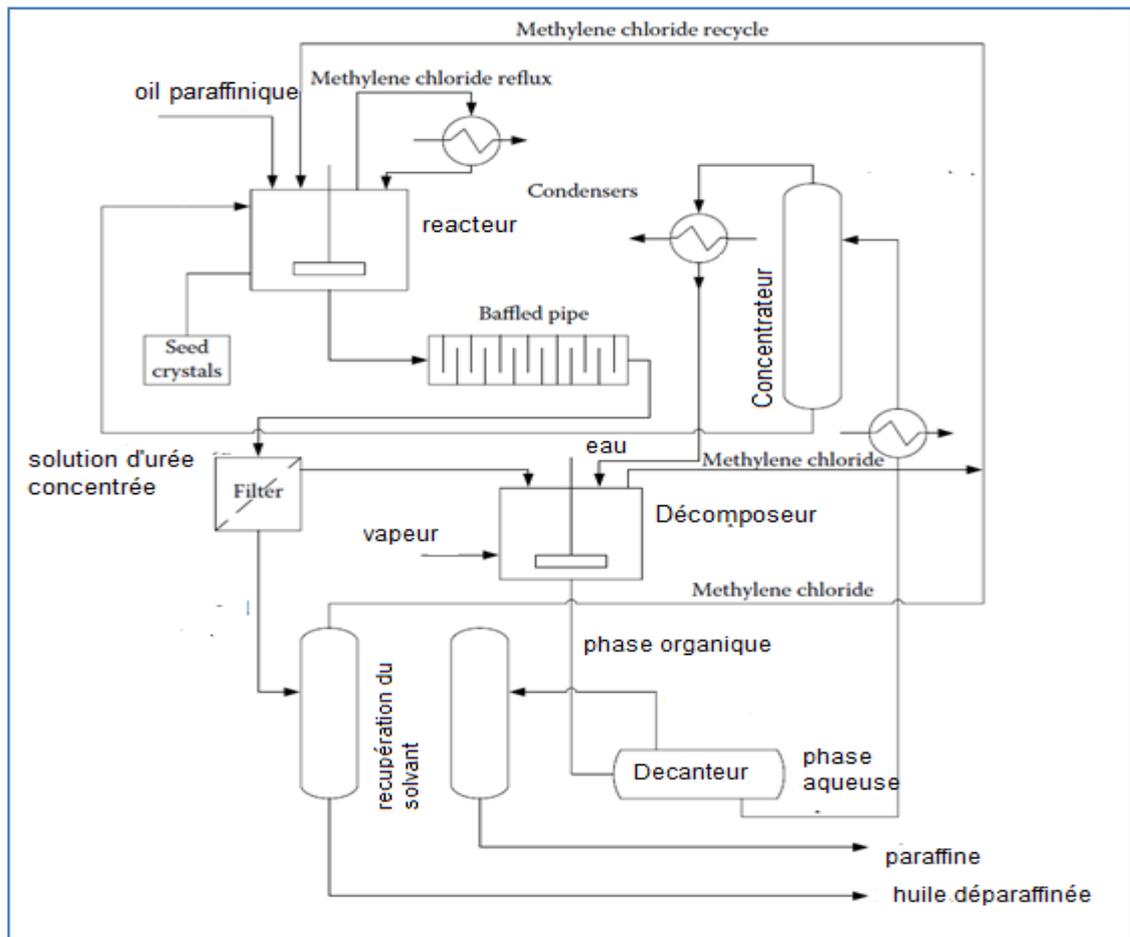


Figure I. 29: Schéma du procédé de déparaffinage à l'urée (usine d'huile lubrifiante par Standard Oil Whiting, Indiana)

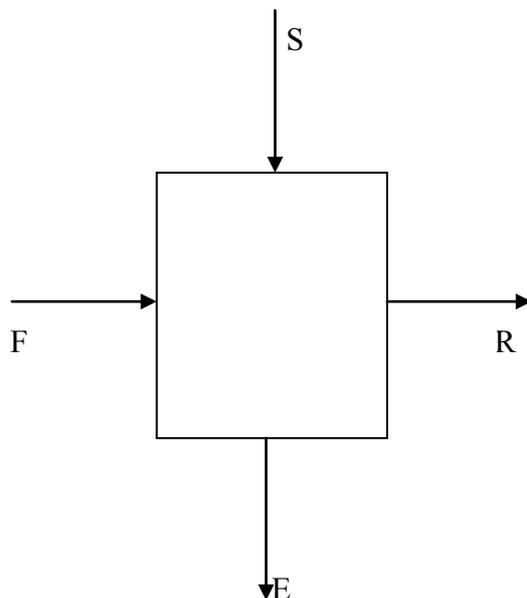
*Matériels  
et méthodes*

## II.1. Extraction des aromatiques

De façon à évaluer la qualité de l'extraction (en tenant compte de l'influence des divers paramètres : taux de solvant, température, concentration en tensioactif), estimer le rendement en huiles lubrifiantes et connaître les caractéristiques de ces dernières, une extraction à simple contact a été entreprise au laboratoire en utilisant un distillat huileux et une solution de solvant avec différentes concentrations en tensioactif.

On a suggéré l'utilisation de l'agent tensioactif éthoxylé anionique (sodium lauryl sulfate d'éther ou SLES) en tant qu'additif qui a été ajouté à différentes concentrations en furfural pour améliorer à la fois le rendement en raffinat de l'huile de base lubrifiante (distillat spindle), et la sélectivité du furfural vers les composés aromatiques.

L'extraction en mélangeur-décanteur, mise en œuvre au laboratoire, est à simple contact à un seul étage, s'effectue en deux étapes :



**Le solvant (S) est ajouté au mélange liquide homogène à séparer (F). Les deux liquides sont brassés jusqu'à l'obtention de l'équilibre ;**

- Après décantation, les phases raffinat (R) et extrait (E) séparées par une interface, sont soutirées.

**Figure II. 1: Extraction à simple contact**

## **II.1.1. Protocole expérimental**

### **II.1.1.1. Les produits utilisés**

#### **II.1.1.1. 1. La charge**

Le distillat spindle (SPD) a été fourni par la raffinerie d'Arzew. La charge pour l'unité de distillation sous vide est un résidu atmosphérique produit à partir de pétrole brut léger de Hassi Messaoud. Les propriétés physiques sont indiquées dans le tableau II.1.

#### **II.1.1. 2.2. Le solvant**

L'extraction est effectuée en utilisant le furfural, fréquemment utilisé dans l'industrie et qui représente une bonne sélectivité vers les aromatiques, ainsi que son bon pouvoir solvant. Il a été également fourni par la raffinerie d'Arzew.

#### **II.1.1.1. 3. Le surfactant :**

Le surfactant (SLES)  $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_2SO_4Na$  sous le nom commercial : Galaxy LES 70 avec une matière active de 70%, fourni par Galaxy Surfactants Ltd. Les caractéristiques de ce produit sont indiquées dans la fiche technique, voir annexe 1.

#### **II.1.1.2. Préparation de la solution mère du surfactant à 1% massique**

- On pèse 1 g de tensioactifs à l'aide d'une balance sensible
- On met cette quantité dans un bécher et on ajoute 10 ml de du solvant furfural à 3% mass d'eau
- On fait l'agitation de la solution jusqu'à la dissolution de surfactant
- On place la solution dans une fiole jaugée de 100 ml à l'aide d'un entonnoir
- Le volume est complété de la solution à 100 ml à l'aide d'une pissette d'eau distillée
- La solution mère est diluée pour préparer les concentrations désirées : 0.01%; 0.05%; 0.1% [118].

#### **II.1.1.3. Conditions opératoires**

- Taux de solvant par rapport à l'huile égale à 1
- Température d'extraction : 60 ; 70 °C

- Concentration en tensioactif dans la solution du furfural : 0 ; 0.01% ; 0.05% ; 0.1%

Les conditions expérimentales sont illustrées dans le tableau II.2

**Tableau II. 1: Les propriétés physiques du furfural et le distillat spindle (SPD)**

	Furfural	SPD
Densité SG (20°C/20°C)	1.1598	0.8696
Viscosité (cSt)		
25°C	1.49	
37.78°C	-	10.49
98.89°C	-	2.36
Masse moléculaire moyenne Mw	96.08	259.12
Point d'écoulement °C	-	9
Indice de réfraction RI ( 20 °C)	1.5261	1.4913
point de d'éclair °C	61.7	172
Teneur en soufre, mass. %	-	0.21
Couleur	-	< 1.5
analyse UV spectrophotomètre		
Mono aromatiques	-	14.60
Di aromatiques	-	5.16
Poly aromatiques	-	3.48
Total aromatiques	-	23.24
Saturés	-	76.76

**Tableau II. 2: les conditions expérimentales**

N°	SPD	furfural %	[SLES]	T°C
1	100	100	0	60
2	100	100	0.01	60
3	100	100	0.05	60
4	100	100	0.1	60
5	100	100	0.0	70
6	100	100	0.01	70
7	100	100	0.05	70
8	100	100	0.1	70

#### II.1.1.4. Déroulement de l'expérience

Différentes conditions d'extraction avec le furfural sont rapportées dans la littérature. De Lucas et al. [77] a utilisé 2 heures avec agitation de 280 tr / min et 15 minutes pour la décantation. Coto et al. [84] a utilisé 1 h et une agitation de 430 tr / min avec une décantation d'une heure.

L'extraction est effectuée dans un contacteur cylindrique en verre, d'une capacité de 1000ml, la température est réglée par la circulation de l'eau dans un bain thermostat transparent de SCHOTT-CT52, le thermostat devra garder la température de mesure constante  $\pm 0,01$  °C. Une agitation de (400 tr/min), est maintenue pendant 1 heure. Le montage de l'installation est présenté dans la figure ci-après :

- 1) Moteur électrique de type YELLOW OST 20 basic
- 2) Support.
- 3) Mélangeur à hélice.
- 4) Régulateur de température précision  $\pm 0,01$  de type SCHOTT CT52.
- 5) Extracteur.
- 6) Chauffage
- 7) Bain thermostat.

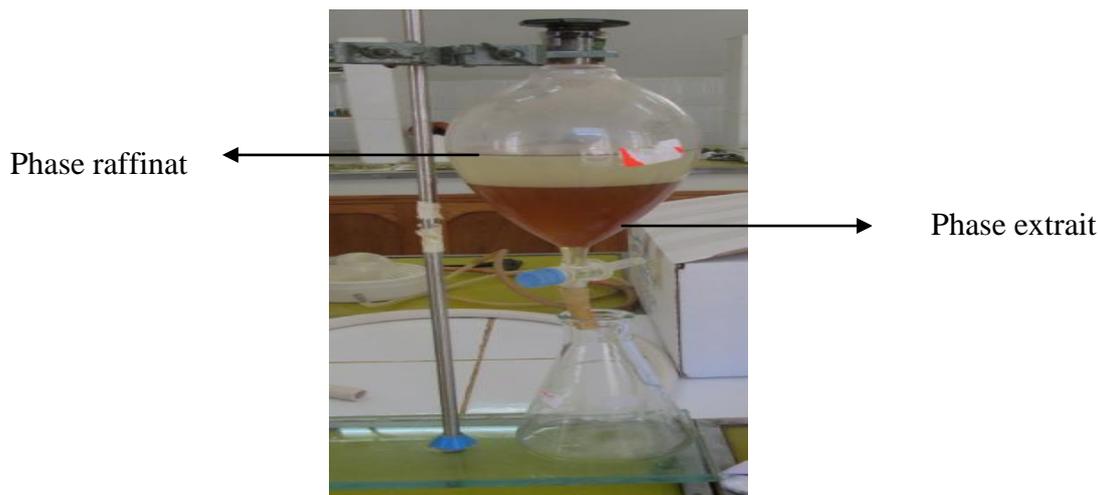


**Figure II. 2: Installation de l'extraction**

#### II.1.1.5. Décantation

La décantation s'effectue au cours d'une heure de temps afin d'atteindre l'équilibre. Après cela on sépare la couche inférieure (phase d'extrait) dans un matras et la couche supérieure (phase de raffinat) dans l'autre matras. Toutes les deux solutions sont pesées.

La séparation de solvant à partir de chaque solution est effectuée soit par distillation sous vide ou par le lavage.



**Figure II. 3: Décantation des phases**

#### **II.1.1.6. Lavage des phases**

On lave les raffinats et les extraits obtenus avec de l'eau distillée chauffée à une température de 60 °C afin de débarrasser du solvant. L'opération est répétée six fois. Les produits lavés sont déshydratés par le dichlorure de calcium [79].

Les raffinats et les extraits obtenus ont été pesés, la différence entre les masses des solutions et des produits déterminés donne les quantités de solvant évacuées de chaque phase.

### **II. 1.2. Propriétés et caractérisation des produits obtenus (raffinat et extrait)**

#### **II.1.2.1. Propriétés physico-chimiques globales**

##### **II.1.2.1.1. Détermination de la densité relative selon l'ASTM- D 1217-93**

Pour la mesure de densité on utilise un pycnomètre de capacité de 25,138ml qui est spécifique pour les fractions pétrolières [7].

La densité d'une huile est mesurée à 20 °C par rapport à l'eau à 20 °C, voir annexe 2.

##### **II.1.2.1.2. Détermination de l'indice de réfraction selon l'ASTM- D 1218**

La méthode ASTM D 1218 [7] a pour objet la détermination d'indice de réfraction et de la dispersion de réfraction d'hydrocarbures clairs, dont l'indice de couleur ASTM n'est pas

supérieur à 4. Elle se limite à la détermination d'indices de réfraction compris entre 1.33 et 1.50 pour des températures d'essai de 20 à 30°C. Le réfractomètre utilisé est de type d'Abbe.

#### **II.1.2.1.3. Détermination de la viscosité cinématique à (37.78 et 98.89 °C) et à (40 et 100 °C) selon ASTM-D 445**

La norme ASTM en D445 [7] décrit une méthode de viscosité cinématique des produits pétroliers liquides clairs et opaques.

Elle consiste à mesurer le temps mis par un volume déterminé de liquide pour s'écouler dans les conditions normalisées, par un capillaire calibré à température fixée.

La viscosité cinématique est calculée à partir du temps d'écoulement par la formule :

$$\text{Viscosité cinématique (en cSt)} = C * t \quad (\text{II.1})$$

C = constante du viscosimètre qui dépend de la taille du capillaire du viscosimètre utilisé.

t = temps d'écoulement en secondes.

On utilise comme appareil le viscosimètre Ubbelohde à niveau suspendu présenté en annexe 3.

#### **II.1.2.1.4. Détermination de l'indice de viscosité**

De manière pratique, on détermine l'indice de viscosité (VI) à partir des mesures de viscosités cinématiques effectuées respectivement à 40 et à 100 °C en utilisant la formule de calcul spécifique suivante :

$$VI = \frac{L-U}{L-H} 100 \quad (\text{II.2})$$

On recherche dans les tables les huiles-étalons ayant la même viscosité V que l'échantillon à 100°C et on relève simultanément leur viscosité L et H voir annexe 4.

L = Huile de référence naphthéno-aromatique Gulf Coast dont l'indice de viscosité VI=100.

H = Huile de référence paraffinique Pennsylvanie dont l'indice de viscosité VI=100.

U = La viscosité cinématique à 40°C.

#### **II.1.2.1.5. Détermination de la masse moléculaire moyenne selon ASTM-D 2502**

La méthode ASTM-D 2502 [7] est une méthode d'estimation de la masse moléculaire moyenne en masse d'huiles à partir des mesures de leur viscosité à 37.78 et 98.89 °C. Elle est applicable aux huiles ayant une masse moléculaire comprise entre 250 et 700g/mol.

La masse moléculaire moyenne est obtenue par un abaque voir annexe 6 reliant la viscosité à 98.89°C et un paramètre H, déterminé à partir de la viscosité à 37.78°C qui est représenté dans l'annexe 5.

Exemple:

Viscosité mesurée, cSt:

100 ° F (37,78 ° C) = 10.1663

210 ° F (98,89 ° C) = 2.4625

On lit la valeur de H en fonction de la viscosité mesurée à 100 ° F qui correspond à 10.1663, H= 166.

En utilisant H = 166 et la valeur de la viscosité mesurée à 210 ° F qui correspond à 2.4625, en conjonction avec le graphique, donne le poids moléculaire  $M_w = 276$ .

#### **II.1.2.1.6. Mesure le point d'écoulement et point de trouble**

La norme ASTM en D97 [7] décrit une méthode de point d'écoulement des produits pétroliers. Le point d'écoulement s'effectue dans un réfrigérant, représenté en annexe 7.

La norme ASTM D2500 [7] décrit une méthode pour le point de trouble. Ce dernier est la température d'apparition des cristaux des paraffines ou d'autres produits insolubles par l'abaissement de température.

#### **II.1.2.1.7. Mesure de Couleur**

Couleur ASTM D1500 [7] présente une norme internationale prescrit une méthode de détermination visuelle de la couleur de certains produits pétroliers, tels que les huiles

lubrifiantes, les combustibles de chauffage, les combustibles pour moteurs diesels et les cires de pétroles. Elle est limitée aux produits qui ne contiennent pas de colorants artificiels.

La détermination de la couleur des produits pétroliers s'effectue à l'aide d'un colorimètre comparative. On compare par transparence un échantillon du liquide à des étalons de verre coloré. L'échelle varie de 0.5 à 8 par pas de 0.5 allant du plus clair au plus foncé, comme il est indiqué en annexe 8.

#### **II.1.2.1.8. Détermination le point d'aniline des raffinats selon l'ASTM-D611**

Le point d'aniline d'une fraction pétrolière est défini comme la température minimale à laquelle les volumes égaux d'aniline et du pétrole sont complètement miscibles [7]. C'est pour indiquer le taux d'aromaticité de la fraction après avoir subi un traitement, voir annexe 9.

#### **II.1.2.2. Les analyses élémentaires**

##### **II.1.2.2.1. Détermination de la teneur en soufre**

L'ASTM D 1662 [7] présente une norme internationale qui prescrit une méthode permettant de déterminer la teneur en soufre. La méthode est décrite en annexe 10.

##### **II.1.2.3. Répartitions massiques par familles chimiques**

###### **II.1.2.3.1. Détermination de l'indice de Conradson**

L'ASTM D 189 [7] présente une norme internationale qui prescrit une méthode permettant de déterminer la quantité du résidu de carbone, entre 0.01 % (m/m) et 30.0 % (m/m), restant après évaporation et pyrolyse d'une huile. Elle est destinée à donner une certaine indication de la tendance relative du produit à former du coke. La méthode s'applique d'une manière générale à des produits pétroliers relativement non volatils, qui se décomposent partiellement lors d'une distillation à la pression atmosphérique [119]. Les produits pétroliers contenant des constituants formant des cendres qui donnent un résidu de carbone trop élevé. La méthode est décrite en annexe 11.

### **II.1.2.3.2. Détermination sélective des aromatiques en fonction du nombre de cycles par spectroscopie d'absorption en ultra- violet.**

Pour déterminer sélectivement la composition d'huile en hydrocarbures aromatiques (mono, di, poly), on a utilisé la méthode de Burdett.

Les aromatiques (Mono, Di, Poly) ont été dosés par spectroscopie d'absorption en ultra- violet. Cette méthode tient compte du fait que, parmi les hydrocarbures, seuls les aromatiques donnent une absorption en ultra- violet avec un maximum d'absorption qui se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand le nombre de noyaux condensés croit :

- Mono aromatiques : 197 nm
- Diaromatiques : 230 nm
- Tri et polyaromatiques : 260 nm

En déterminant les coefficients d'absorption  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  mesurés aux trois longueurs d'onde caractéristiques (concentration de 1 g/L pour une épaisseur de cellule 1 cm). L'échantillon d'huile est dilué par le cyclohexane avec un facteur de dilution de 25.

On détermine les pourcentages massiques en aromatiques (Mono, Di, Poly) d'après les relations (I.8, I.9, I.10).

#### **II.1.2.3.2.1. Mode d'analyse par spectrophotométrie UV/visible**

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est de type (spectroScan 80DV-UV/Vis) et il est de Gamme spectrale de 190 à 1100 nm. Nous avons réalisé les mesures dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm. L'analyse est effectuée dans le domaine de l'UV.

#### **II.1.2.3.2.2. Détermination de la sélectivité**

La sélectivité est le rapport du coefficient de partage (ou distribution) d'un hydrocarbure aromatique à celui d'un hydrocarbure saturé, elle est donnée par la formule (I.14).

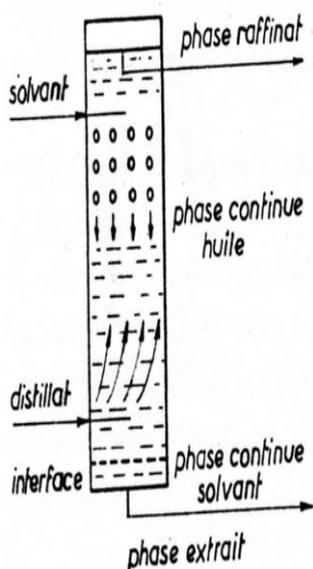
## II.2. Influence du tensioactif sur le coefficient de transfert de masse global dans un système d'extraction liquide-liquide

Dans le but d'étudier l'influence du tensioactif sur le coefficient de diffusion (en tenant compte de l'influence des divers paramétrés : taux de solvant, température, concentration en tensioactif, tension superficielle, diamètre de goutte). Une extraction à contre-courant a été entreprise au laboratoire.

L'appareil pour l'extraction muni d'un dispositif de dispersion à une seule goutte est utilisé dans cet étude.

### II.2.1. Extraction à contre-courant des aromatiques

L'extraction mise en œuvre au laboratoire, est une extraction progressive à contre-courant.



**Figure II. 4 : Schéma du principe de l'extraction à contre-courant [120]**

Dans notre cas, le solvant choisi comme une seule phase dispersée et de densité plus grande que le distillat. Le solvant et le distillat sont introduits chacun à une extrémité de la colonne ; celle-ci est complètement remplie de liquide jusqu'à un niveau situé au-dessus de l'arrivée du solvant phase extrait. Le distillat monte sous forme liquide et rencontre les gouttelettes de solvant qui descendent et finissent par se rassembler ou coalescer en une phase continue qu'on soutire comme phase extrait. Le raffinat est recueilli par débordement. Comme dans les décanteurs, une interface marque la séparation entre la phase continue huile et la phase continue solvant [120].

## II.2.2. Protocole expérimental

### II.2.2.1. Conditions opératoires

- Taux de solvant par rapport à l'huile SPD égale à 1.
- Température d'extraction: 95°C.
- Concentration en tensioactif dans la solution du furfural : 0%; 0.01% ; 0.05% ; 0.1%.

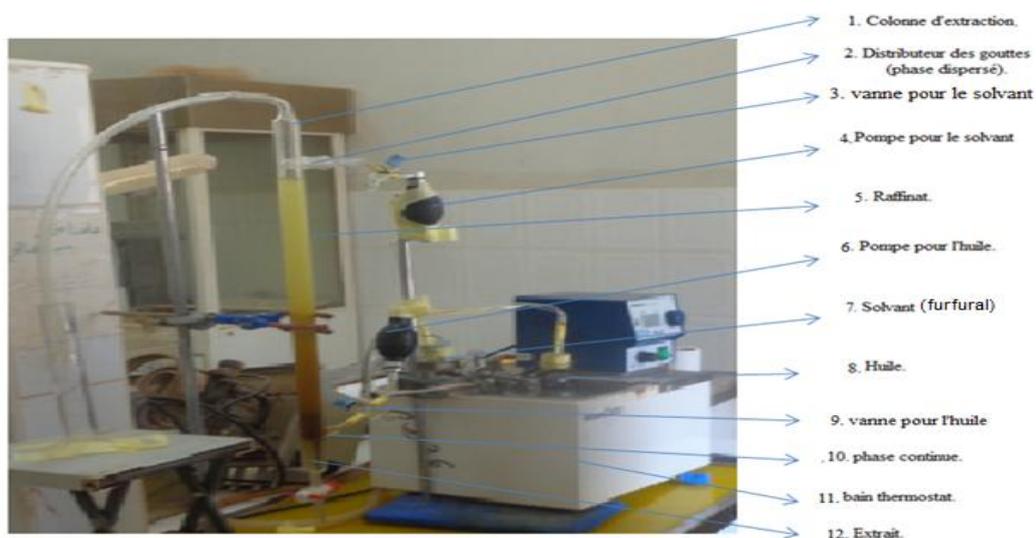
### II.2.2.2. Déroulement de l'expérience

L'extraction est effectuée dans une colonne en verre, d'une capacité de 125ml avec un diamètre de 17mm, la température est réglée par la circulation de l'huile et le solvant dans un bain thermostat, le thermostat devra garder la température de mesure constante à 95 °C.

Le contre - courant s'effectue par gravité, c'est à dire par différence de densité entre les phases.

La phase continue est pompée en bas de la colonne, et la phase dispersée est pompée en haut de la colonne, le temps d'écoulement de la gouttelette qui représente la phase dispersée est mesuré par un chronomètre jusqu'à l'épuisement de la charge. Le réglage de débit est assuré par deux vannes pour chaque alimentation.

Le montage de l'installation est présenté dans la figure ci-après :



**Figure II. 5: Le montage du procédé d'extraction**

### **II.2.2.3. Dispositif de dispersion avec un seul orifice**

La colonne est munie d'un dispositif de dispersion pour améliorer le contact, avec un diamètre de 3mm, comme la montre la figure ci-dessous :



**Figure II. 6: Dispositif de dispersion**

### **II.2.2.4 Lavage des phases**

On lave les raffinats obtenus avec de l'eau distillée chauffée à une température de 90°C afin de débarrasser du solvant. L'opération est répétée six fois.

Les produits lavés sont déshydratés par le dichlorure de calcium [79].

### **II.2.3. Caractérisation des raffinats.**

La densité et l'indice de réfraction sont déterminés selon les méthodes décrites précédemment.

### **II.2.4. Détermination de la concentration des aromatiques en fonction du nombre de cycles.**

Pour déterminer sélectivement la composition de l'huile en hydrocarbures aromatiques (mono, di, poly), on a utilisé la méthode de Burdet, selon la méthode décrite précédemment.

### **II.2.5. Détermination de la tension superficielle**

On utilise différentes méthodes de mesure des tensions superficielles, parmi la méthode le tensiomètre de Lecomte du Noüy [121].

Après avoir préparé des solutions des surfactants à différentes concentrations dans le solvant (0, 0.01, 0.05, 0.1% mass.)

- On trouve la valeur de la tension superficielle de chaque solution à l'aide d'un tensiomètre.
- On commence les mesures par la solution la plus diluée.
- On répète les mesures trois fois pour chaque solution [121].

La méthode est décrite en annexe 12

### **II.2.6. Détermination de coefficient de transfert de masse global**

Avant de calculer le coefficient de transfert de masse global, il faut déterminer le diamètre des gouttes.

Le diamètre des gouttes est calculé par la relation donnée (I.23).

Le coefficient de transfert de masse global est calculé par la relation donnée (I.22).

### **II.3. Déparaffinage des raffinats obtenus par absorption à l'urée**

Les huiles lubrifiantes de haute qualité se fabriquent à partir du pétrole brut paraffiniques et les distillats obtenus généralement ont des points de congélation très élevés.

On voit qu'il sera nécessaire d'éliminer du distillat tous les hydrocarbures à points de congélation supérieur à une température assez basse qu'on sera fixée à l'avance (-20 °C par exemple) afin que les huiles doivent être utilisable en toute saison, c'est-à-dire encore bien fluide en hiver par des températures inférieures à -10 °C ou -15°C. Le déparaffinage par l'urée est appliqué pour éliminer les paraffines de kérosène du gasoil et de l'huile légère. Au cours du déparaffinage on obtient des produits pétroliers ayant le bas point de congélation et la paraffine molle, qui sert de la production de la matière première pour la fabrication des acides et des alcools gras, des détergents, des protéines (allumine) etc [122].

#### **II.3.1. Les paramètres opératoires du procédé de déparaffinage à l'urée**

##### **II.3.1.1. La charge et proportion de l'urée**

Pour le déparaffinage par l'urée on utilise les fractions ayant le point d'ébullition supérieure à 150 °C pour avoir dans la charge des hydrocarbures C<sub>9</sub>+ et par conséquent obtenir le complexe stable à 20 °C.

Au cours du déparaffinage des produits pétroliers, on peut appliquer l'urée en état cristallin, en forme des solutions saturées dans les fractions d'essence, les alcools, les cétones, l'eau et en forme de suspension (pulpe).

### **II.3.1.2. Activateurs du procédé**

Afin d'augmenter au cours du déparaffinage la vitesse de la formation du complexe et le rendement en paraffine et, par conséquent, diminuer la température de congélation du produit déparaffiné, on utilise l'addition d'un activateur dans le réacteur.

En qualité d'activateur, les alcools : méthanol, éthanol, n-butanol etc ; les cétones ; acétone, méthyléthylcétone ; le dichloréthane etc.

Pour les fractions légères, le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) et l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) sont les meilleurs activateurs. Pour les fractions lourdes comme dans notre cas le spindle (SPD) c'est l'acétone.

L'addition de l'activateur ne dépasse pas 10 % pour le méthanol et l'éthanol et 50 % pour les cétones par rapport au produit à déparaffiner.

Les activateurs provoquent la transformation du réseau cristallin de l'urée de tétragonal en hexagonal et améliorent le transfert de masse à cause de la formation de la solution homogène de l'urée et de la paraffine.

### **II.3.1.3. Température du procédé**

Le complexe d'urée avec la paraffine ayant 9 atomes de carbone est stable à 20°C. Au fur et à mesure de l'augmentation du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne paraffinique la température à laquelle peut exister le complexe d'urée accroît aussi. Mais cette température ne dépasse pas 50°C. La stabilité des complexes diminue avec l'augmentation de la température du procédé et augmente avec l'élévation de la masse moléculaire des paraffines.

En raison de cela le procédé s'effectue à la température de 20 à 35 °C pour le déparaffinage du gasoil, du kérosène et de 30 à 50°C pour le déparaffinage des fractions lubrifiantes.

#### **II.3.1.4. Solvants**

Les solvants sont utilisés pour diminuer la viscosité du mélange, pour améliorer le transfert de masse et assurer le transport du mélange de produits et de complexe.

En qualité de solvants, on utilise les fractions d'essence, l'isopropanol, les cétones, le chlorure de méthylène ( $C_2H_2Cl_2$  – dichlorméthane) etc. Les solvants n'influent pas sur les résultats du déparaffinage, mais une grande quantité de solvants diminue la vitesse de la formation du complexe.

La quantité de solvant varie entre 50 % et 200 % par rapport à la somme du produit à déparaffiner et de l'urée en fonction de la viscosité du mélange.

#### **II.3.1.5. Contact et durée du contact**

Le contact entre la fraction à déparaffiner et l'urée en présence du solvant et de l'activateur s'effectue dans le mélangeur. Dans l'industrie la vitesse de rotation des palettes du mélangeur est de l'ordre de 1500 tours/min.

Le temps du contact varie entre 30 minutes et une heure.

#### **II.3.2. Les réactifs utilisés**

Les paramètres du procédé dépendent de la nature de la charge utilisée, comme la charge est une fraction d'huile Spindle, l'activateur et le solvant sont l'acétone et l'essence respectivement.

#### **II.3.3. But de l'expérience**

Optimisation des paramètres de déparaffinage par :

- Variation du pourcentage d'urée par rapport à la quantité d'huile à déparaffiner.
- Variation du pourcentage d'activateur par rapport à la quantité d'urée utilisée.
- Diminution du point d'écoulement de l'huile.
- Obtention des paraffines normales.
- Détermination des caractéristiques des huiles obtenues.

### II.3.4. Description du procédé à l'échelle laboratoire

#### II. 3.4.1. Déroulement de l'expérience

On branche le bain à thermostat et on maintient la température de l'ordre de 50 °C. On charge dans le réacteur la fraction à déparaffiner, l'activateur, le solvant et l'urée. Ensuite on branche l'agitateur du réacteur et on règle sa vitesse de rotation à 5000 tr /min.

Le procédé de déparaffinage s'effectue à la température de 50°C pendant 45 minutes. Ensuite on arrête l'agitateur et on décharge le mélange formé dans un entonnoir à filtration [122].

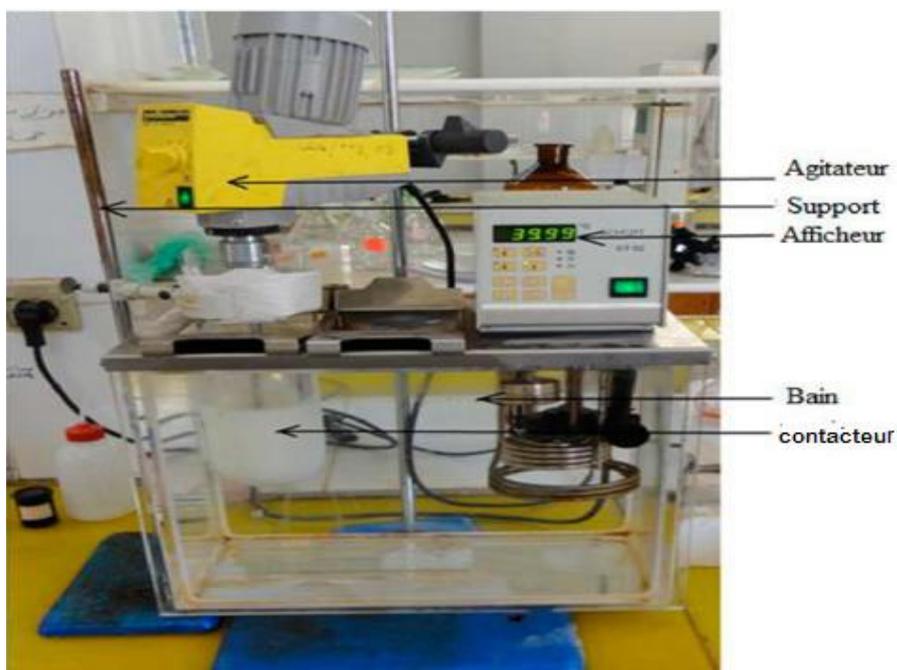


Figure II. 7: Installation du déparaffinage

#### II.3.4.2. Filtration du mélange et lavage de l'adduct

On effectue la filtration du mélange (complexe-produit déparaffiné - solvant - activateur) à l'aide du filtre à vide. Ensuite, on effectue le lavage du complexe sur le filtre par le solvant froid pour éliminer les hydrocarbures non-paraffiniques entraînés par le complexe. La quantité de solvant pour le lavage est de l'ordre de 100 à 150 % par rapport à la fraction à déparaffiner.

Le complexe obtenu sur le filtre ou l'adduct est pressé entre les feuilles de filtration pour éliminer les produits liquides et ensuite on pèse le complexe.



**Figure II. 8: Filtration du mélange à l'aide de filtre à vide**



**Figure II. 9: Le complexe obtenu**

#### **II.3.4.3. Lavage du filtrat**

Après cela on mélange le filtrat (solvant + fraction déparaffinée) avec l'eau, on utilise un volume d'eau égal le volume de filtrat. Pour éliminer l'urée et l'alcool à partir du filtrat. On sépare le mélange dans l'entonnoir à décantation en deux couches : supérieure (produit déparaffiné avec le solvant) et inférieure (solvant du carbamide dans le mélange essence - eau). L'huile déparaffinée est déshydratée par déchloration de calcium.

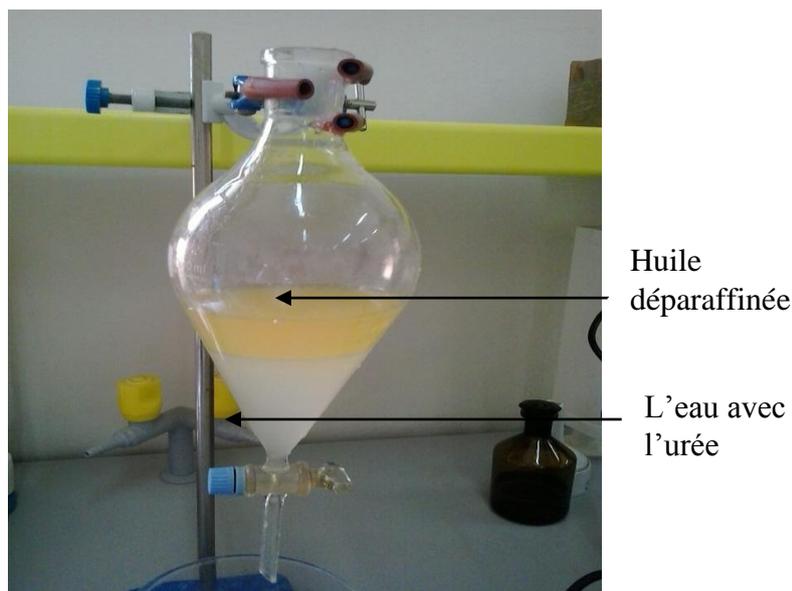


Figure II. 10: Lavage de la fraction déparaffinée

#### II.3.4.4. Récupération du solvant

On effectue l'opération de récupération du solvant dans un rota-vapeur (solvant + fraction déparaffinée) pour éliminer le solvant. La température maximum est égale au point final du solvant (110°C). On pèse la quantité de la fraction déparaffinée.



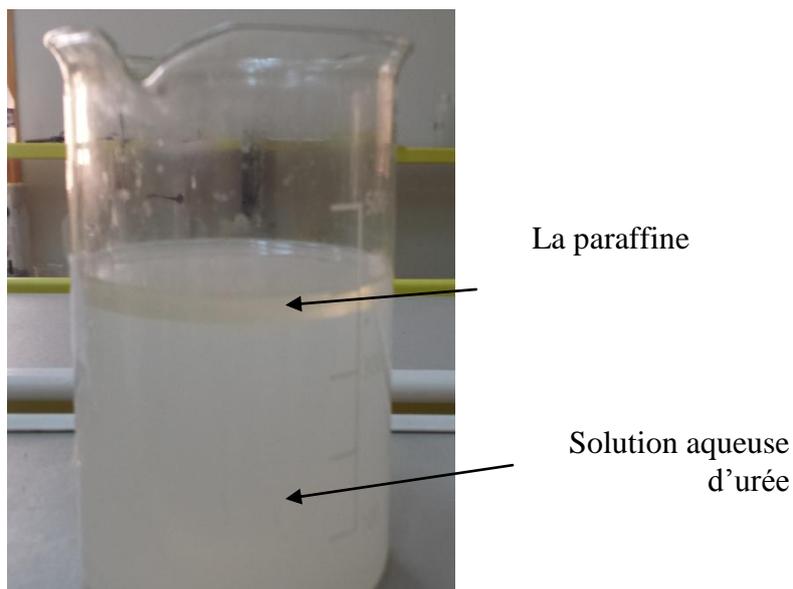
Figure II. 11: Récupération du solvant

#### II.3.4.5. Décomposition du complexe

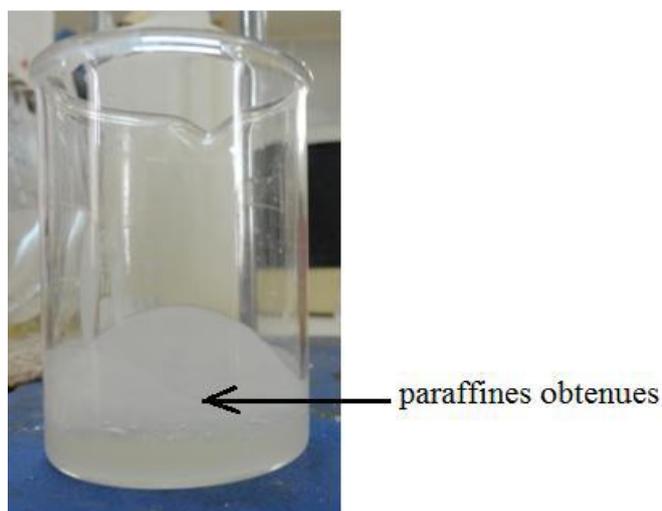
On décompose le complexe à la température de 70 à 80 °C par l'eau préchauffée jusqu'à 90 °C. On utilise 150 % d'eau.

Ensuite on sépare les produits formés en deux couches : supérieure (paraffines obtenues) et inférieure (solution aqueuse d'urée)

On pèse la quantité des paraffines obtenues.



**Figure II. 12: Décomposition du complexe**



**Figure II. 13: Paraffines obtenues après la décomposition du complexe**

#### **II.3.4.6. Le rapport entre le complexe et les paraffines obtenues**

On calcule la différence entre la masse du complexe et celle des paraffines obtenues pour déterminer le rapport entre le carbamide et les paraffines dans le complexe formé.

On trouve le rapport entre l'urée et les paraffines obtenues dans le complexe formé d'après la formule suivante :

$$M = \frac{G: \text{masse du complexe (g)}}{G_p: \text{masse de la paraffine obtenue (g)}}$$

## **II. 3.5. Propriétés et caractérisation des fractions d'huiles déparaffinées**

### **II.3.5.1. Propriétés physico-chimiques globales**

La densité, l'indice de viscosité, le point d'écoulement ainsi que la couleur sont déterminés selon les méthodes décrites précédemment.

# *Résultats et discussion*

### III.1 Bilan matière de l'extraction

Les bilans matières des résultats obtenus pour chaque extraction à différente température et concentration en tensioactif sont représentés dans les tableaux suivants :

**Tableau III. 1:** Bilan matière pour une extraction effectuée à 60 °C sans tensioactif

Produits	Quantité massique en g	% massique de la solution
Entrée : 1) charge	350	50
2) solvant	350	50
Total	700	100
Sortie : 1) phase de raffinat	323	
a) Raffinat	237	73.37
b) Solvant	86	26.63
2) phase d'extrait	377	
a) Extrait	113	29.97
b) Solvant	264	70.03
Total	700	

**Tableau III. 2:** Bilan matière pour une extraction effectuée à 60°C et concentration en tensioactif de 0.01% mass.

Produits	Quantité massique en g	% massique de la solution
Entrée : 1) charge	350	50
2) solvant	350	50
Total	700	100
Sortie : 1) phase de raffinat	325	
a) Raffinat	258.32	79.48
b) Solvant	66.68	20.52
2) phase d'extrait	375	
a) Extrait	91.68	24.45
b) Solvant	283.32	75.55
Total	700	

**Tableau III. 3: Bilan matière pour une extraction effectuée à 60°C et concentration en tensioactif de 0.05%mass.**

Produits	Quantité massique en g	% massique de la solution
Entrée : 1) charge	350	50
2) solvant	350	50
Total	700	100
Sortie : 1) phase de raffinat	327	
a) Raffinat	252	77.06
b) Solvant	75	22.94
2) phase d'extrait	373	
a) Extrait	98	26.27
b)Solvant	275	73.73
Total	700	

**Tableau III. 4: Bilan matière pour une extraction effectuée à 60°C et concentration en tensioactif de 0.1% mass.**

Produits	Quantité massique en g	% massique de la solution
Entrée : 1) charge	350	50
2) solvant	350	50
Total	700	100
Sortie : 1) phase de raffinat	325	
a) Raffinat	228	70.15
b) Solvant	97	29.85
2) phase d'extrait	375	
a) Extrait	25	6.66
b) Solvant	253	67.47
Total	700	

**Tableau III. 5: Bilan matière pour une extraction effectuée à 70°C sans tensioactif**

Produits	Quantité massique en g	% massique de la solution
Entrée : 1) charge	300	50
2) solvant	300	50
Total	600	100
Sortie : 1) phase de raffinat	275	
a) Raffinat	190.62	69.32
b) Solvant	84.38	30.68
2) phase d'extrait	325	
a) Extrait	109.38	33.66
b) Solvant	215.62	66.34
Total	700	

**Tableau III. 6: Bilan matière pour une extraction effectuée à 70°C et concentration en tensioactif de 0.01% mass.**

Produits	quantité massique en g	% massique de la solution
Entrée : 1) charge	350	50
2) solvant	350	50
Total	700	100
Sortie : 1) phase de raffinat	300	
a) Raffinat	250	83.33
b) Solvant	50	16.67
2) phase d'extrait	400	
a) Extrait	100	25
b) Solvant	300	75
Total	700	

**Tableau III. 7 : Bilan matière pour une extraction à 70°C et concentration en tensioactif 0.05% mass.**

Produits	quantité massique en g	% massique de la solution
Entrée : 1) charge	350	50
2) solvant	350	50
Total	700	100
Sortie : 1) phase de raffinat	306	
a) Raffinat	245	80.07
b) Solvant	61	19.93
2) phase d'extrait	394	
a) Extrait	105	26.65
b) Solvant	289	73.35
Total	700	

**Tableau III. 8: Bilan matière pour une extraction effectuée à 70°C et concentration en tensioactif de 0.1% mass.**

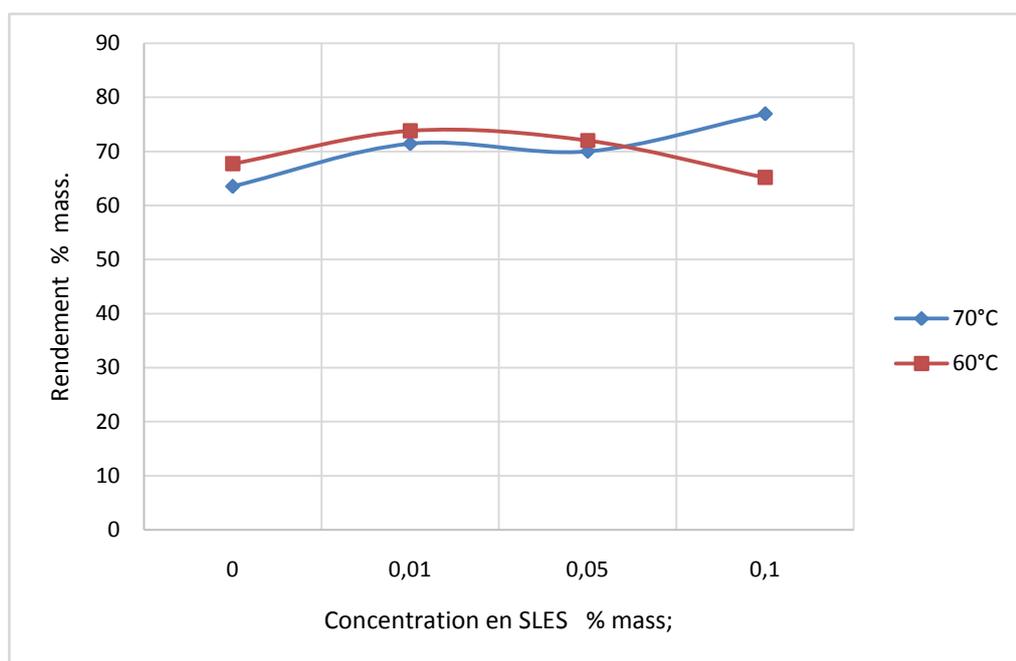
Produits	quantité massique g	% massique de la solution
Entrée : 1) charge	350	50
2) solvant	350	50
Total	700	100
Sortie : 1) phase de raffinat	314	
a) Raffinat	269.31	85.77
b) Solvant	44.69	14.23
2) phase d'extrait	386	
a) Extrait	80.69	20.90
b) Solvant	305.31	79.1
Total	700	

### III. 1.1. Rendement en raffinat et extrait à différente température et différente concentration en SLES

Le rendement a été obtenu par rapport à la quantité initiale de la charge.

**Tableau III. 9: Rendement en raffinat et extrait à différente température d'extraction et concentration en tensioactif**

Produits	Rendement	produits	Rendement
R1	67.71	E1	32.29
R2	73.81	E2	26.19
R3	72	E3	28
R4	65.14	E4	34.86
R5	63.54	E5	36.46
R6	71.43	E6	28.57
R7	70	E7	30
R8	76.95	E8	23.05



**Figure III. 1 : Rendement en raffinat à différente température d'extraction et concentration en tensioactif**

De nombreux facteurs qui contrôlent les conditions du fonctionnement classique d'extraction par solvant. L'un de ces importants facteurs qui influent sur la performance globale du procédé est le rendement en huile lubrifiante.

La figure III.1 montre l'effet de l'addition de sulfate de lauryl éther de sodium (SLES) en petites quantités sur le rendement en raffinat à différente température d'extraction.

### **III. 1.1.1. Effet de tensioactif sur le rendement en raffinat à 60 °C**

A une température d'extraction de 60 ° C et sans tensioactifs, le rendement en raffinat est de 67.71 % en poids, mais quand le tensioactif a été ajouté, on a observé une augmentation de ce taux. Par exemple, à une concentration en SLES de 0.01 %, le rendement en raffinat a augmenté de 6.1% en poids. Mais, lorsque la concentration en SLES a changé de 0.05 %, le rendement a augmenté de 4.29 % en poids. A une concentration de 0.1% en SLES, aucune autre amélioration du rendement de produit n'a été observée.

### **III. 1.1.2. Effet de tensioactif sur le rendement en raffinat à 70 °C**

Même expérience a été répétée, sauf que la température d'extraction a été modifiée. Les résultats obtenus montrent également une augmentation du rendement en raffinat. A 70 ° C, et sans addition de SLES, le rendement en raffinat était d'environ de 63.54% en poids; mais avec addition de SLES, on a observé une augmentation de ce rendement.

Par exemple, à une concentration de 0.01% en poids de SLES, le rendement en raffinat a augmenté de 7.89% en poids, et à une concentration de 0.05 % en poids en SLES une augmentation a été observée d'une valeur de 6.46 % en poids. A 70 ° C et avec une concentration de 0.1 % en poids de SLES, le rendement en raffinat a augmenté de 13.41% en poids.

## **III. 2. Propriétés et caractérisation des produits obtenus (raffinat et extrait)**

### **III.2.1. Propriétés physico-chimiques globales**

Les résultats de viscosité cinématique et l'indice de viscosité sont reportés en annexes 13 à 17 respectivement.

Les données expérimentales sur la masse moléculaire, la densité, l'indice de réfraction, l'indice de viscosité, le point d'écoulement, point d'aniline et la couleur des phases de raffinat et d'extrait sont représentés dans le tableau III.10 et III.11, respectivement à différentes conditions d'extraction comme indiqué dans le tableau I. 2.

**Tableau III. 10: Propriétés physico-chimiques globales du SPD et des raffinats**

	RI (20°C)	SG	Mw g/mol	IV	Point d'écoulement (°C)	Point de trouble (°C)	Point d'aniline (°C)	Couleur
SPD	1.4913	0.8696	259	120	9	12	74	<1,5
R1	1.4810	0.8584	276	146	11	13	88	<0,5
R2	1.4810	0.8586	277	151	9	13	90	<0,5
R3	1.4810	0.8583	275	128	10	13	90	0,5
R4	1.4809	0.8582	273	129	9	13	89	<0,5
R5	1.4809	0.8590	258	149	8	13	86	0,5
R6	1.4810	0.8574	270	151	10	13	90	<0,5
R7	1.4808	0.8591	271	132	8	12	88	1
R8	1.4810	0.8610	273	165	9	12	86	<0,5

**Tableau III. 11: Propriétés physico-chimiques globales des extraits**

	RI (20°C)	SG	Mw g/mol	IV	Point d'écoulement (°C)	Point d'aniline (°C)	Couleur
E1	1.5475	0.9563	315	27	-	-	<6,5
E2	1.5280	0.9339	278	51	-	-	3,5
E3	1.5220	0.9248	275	85	-	-	2,5
E4	1.5235	0.9301	291	33	-	-	3
E5	1.5465	0.9613	305	11	-	-	>8
E6	1.5191	0.9218	272	38	-	-	2,5
E7	1.5192	0.9225	290	47	-	-	2,5
E8	1.5175	0.9177	278	81	-	-	2,5

Les résultats illustrés dans les tableaux III.10 et III.11 sont représentés en figure III.2 à III.12

### III.2.1.1. L'indice de réfraction

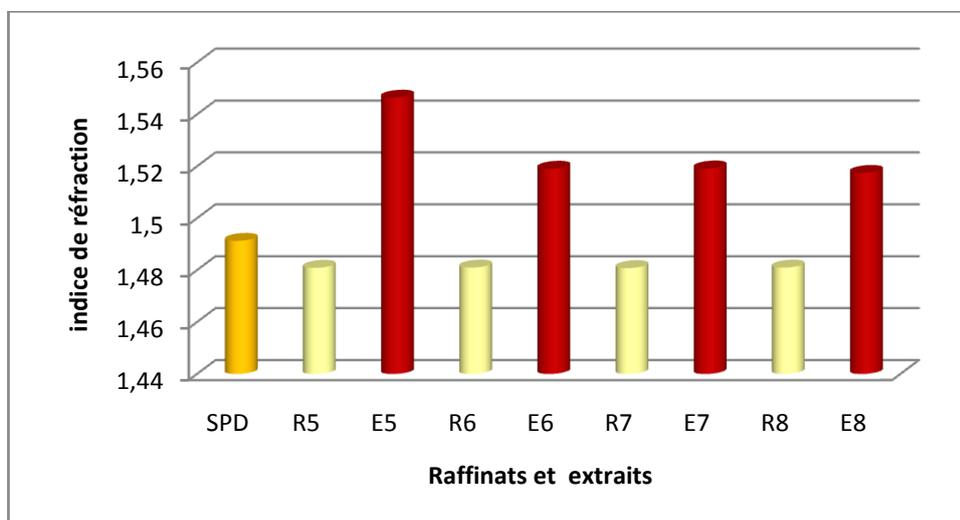


Figure III. 2: L'indice de réfraction à 20°C pour les produits à 60°C

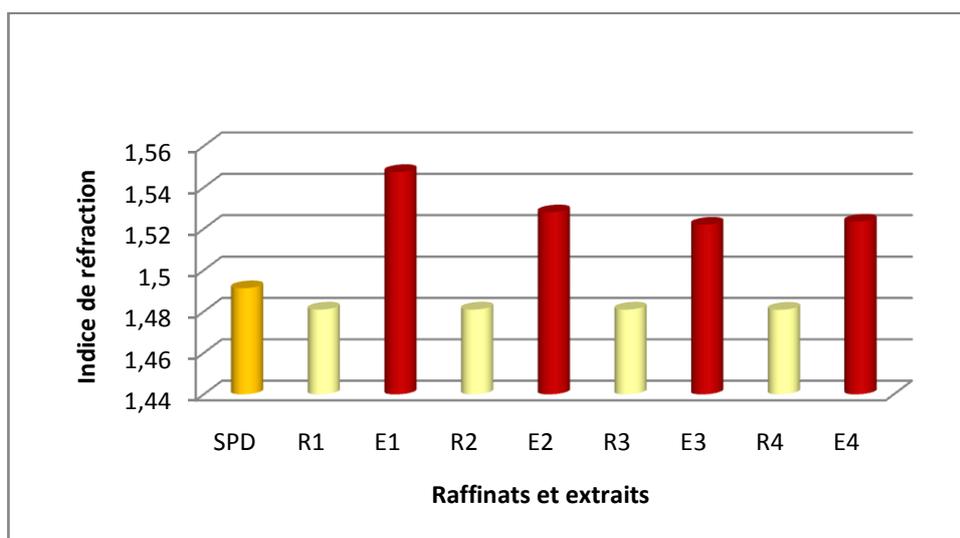


Figure III. 3: L'indice de réfraction à 20 °C pour les produits à 70 °C

D'après les figures III.2 et III.3, on observe que l'indice de réfraction des extraits est supérieur à ceux des raffinats. Cela est due à la présence d'une forte teneur en aromatiques dans l'extrait.

On peut déduire la qualité du raffinat d'après l'indice de réfraction par rapport à la charge. Plus l'indice de réfraction est faible plus la qualité est meilleur.

### III.2.1. 2. La densité relative selon l'ASTM- D 1217-93

La mesure de la densité est très utilisée dans l'industrie pétrolière, car elle donne une indication rapide, fiable et reproductible de la qualité d'une coupe pétrolière. En effet, plus la densité sera faible, plus la coupe aura un caractère paraffinique.

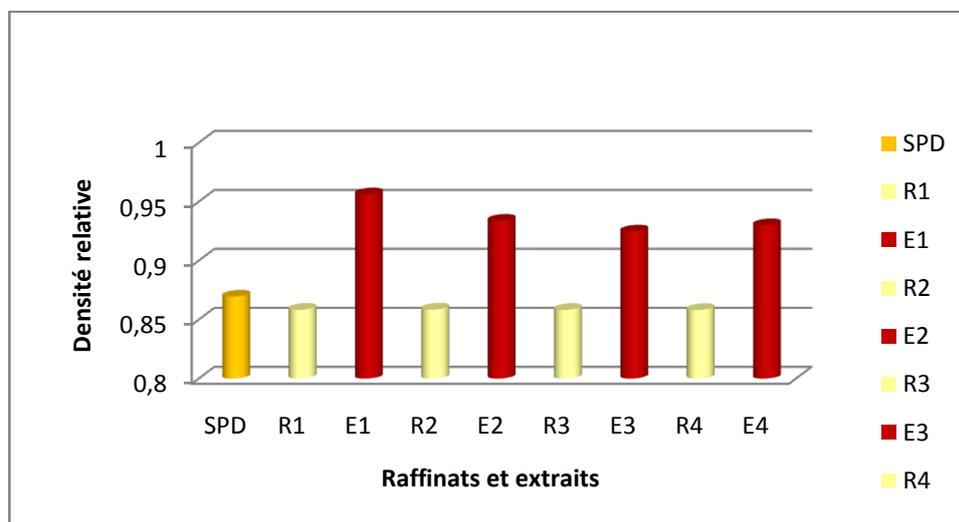


Figure III. 4: La densité relative pour les produits à 60°C

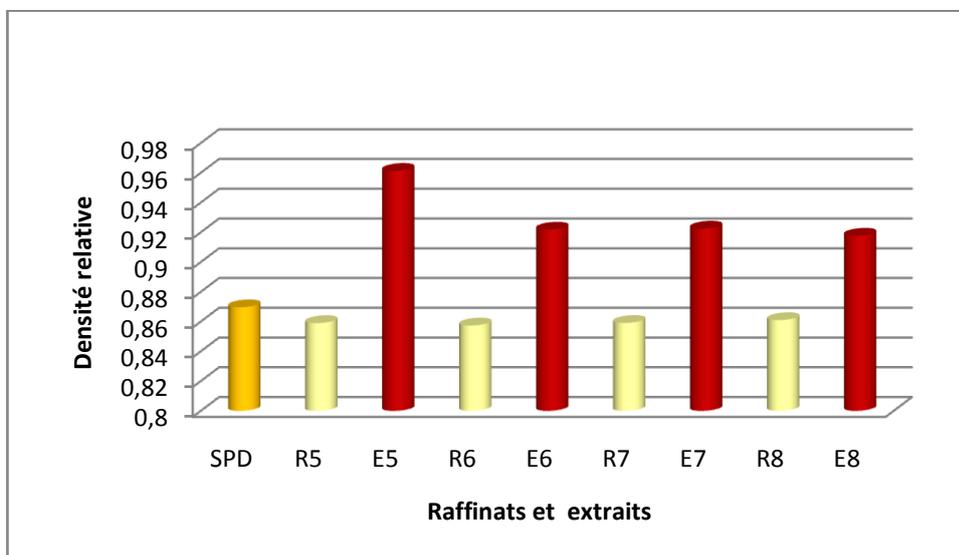


Figure III. 5: La densité relative pour les produits à 70°C

Les figures III.4 et III.5 montrent que les raffinats de prédominance paraffiniques ont une densité qui se situe entre 0.8574 et 0.8696, tandis que les extraits riches en aromatiques ont une densité qui varie entre 0.9177 et 0.9613.

### III.2.1. 3. L'indice de viscosité

L'indice de viscosité est une propriété importante pour les huiles lubrifiantes, elle caractérise leur fonctionnement à haute température. Plus l'indice de viscosité est élevé, la viscosité d'huile varie faiblement avec la température, ce qui assure son rôle de lubrification.

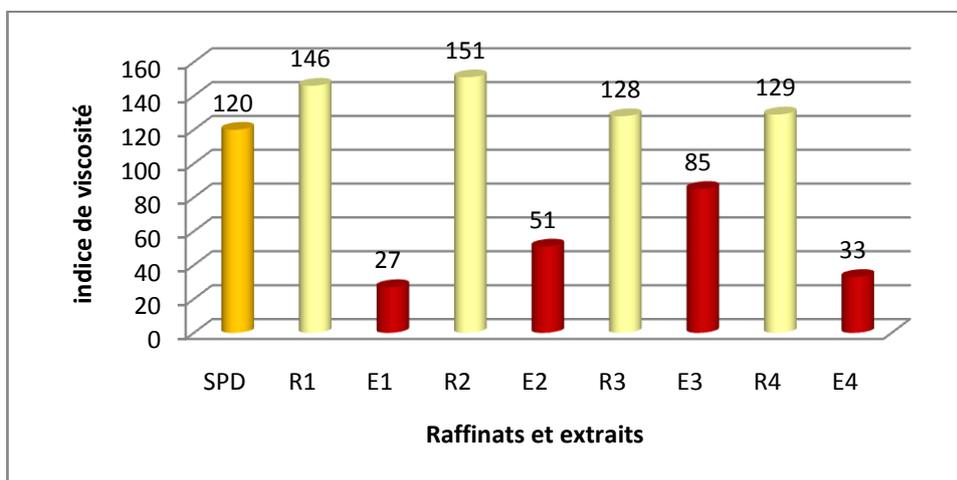


Figure III. 6 : L'indice de viscosité pour les produits à 60°C

A 60°C de température d'extraction et à faible concentration en SLES, on observe une augmentation de l'indice de viscosité du raffinat par rapport à celui obtenu sans l'addition de SLES. Le résultat est d'autant meilleur que la concentration en SLES dans le furfural, est de 0,01%, dont VI égale à 151. Le raffinat obtenu sans l'addition de SLES, son indice de viscosité est de 146.

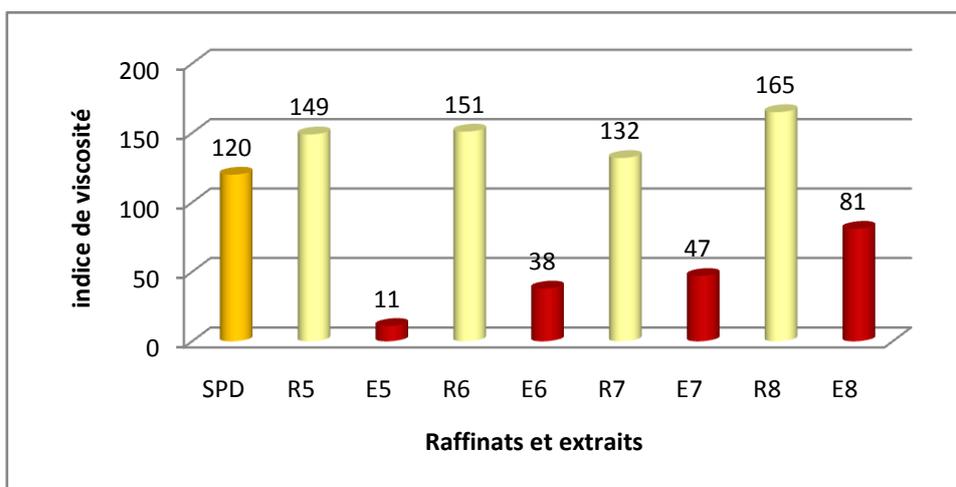


Figure III. 7 : L'indice de viscosité pour les produits à 70°C

D'après la figure III.7, la teneur en paraffine dans l'extrait augmente avec l'augmentation de concentration en SLES, alors on peut déduire que le tensio actif améliore la sélectivité du furfural vers les paraffines à forte concentration.

Tous les raffinats ont eu un indice de viscosité très élevé, en comparant avec l'huile non traitée et les extraits.

Pour les huiles à fortes teneurs en paraffines comme le raffinat, ont un indice de viscosité élevé jusqu'à 170.

Pour les huiles à fortes teneur en aromatiques comme l'extrait, ont un indice de viscosité faible jusqu'à 10.

L'addition du SLES a eu un effet bénéfique sur la qualité du raffinat. Le résultat est d'autant meilleur que, la concentration en tensio actif dans le furfural est de 0,1%mass, dont VI égale à 165, en le comparant avec l'huile non traitée qui est de 120.

L'augmentation de l'indice de viscosité du raffinat par rapport à l'huile indique une bonne séparation des aromatiques. Le raffinat obtenu sans l'addition de SLES, son indice de viscosité a été de 149.

#### **III.2.1. 4. La couleur**

La couleur est mesurée à l'aide d'un colorimètre, les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux précédents 10 et 11.

Pour les produits légers, la couleur est un critère de la qualité du fractionnement. Quant aux huiles, leur couleur est en fonction des traitements de raffinage qu'elles ont subis, jaune-rouge pour les fractions paraffiniques, bleu-vert pour les fractions naphthéniques. De plus, l'intensité de la couleur est elle-même en fonction du degré de raffinage.

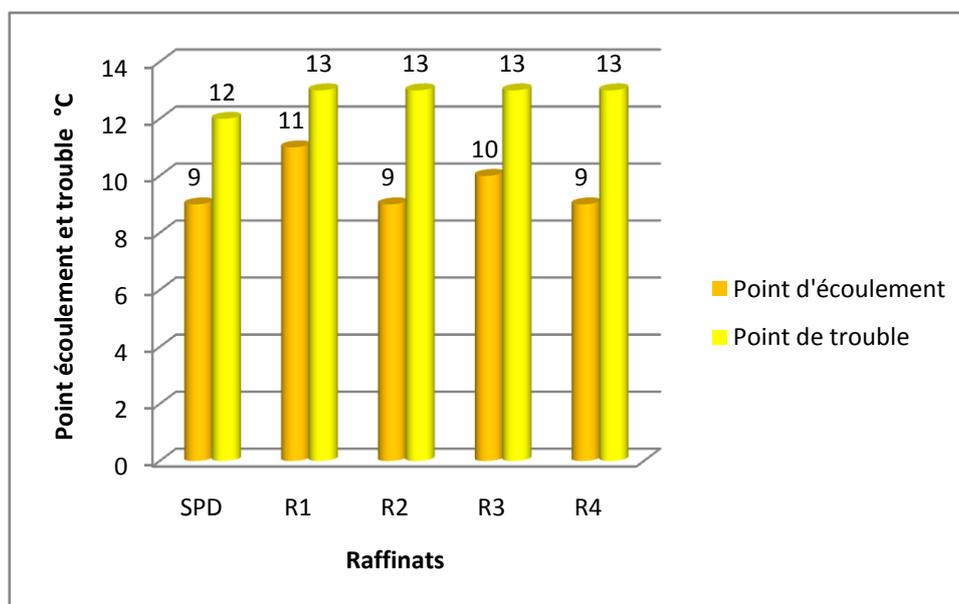
Chaque chiffre correspond à une nuance de couleur. Pour les raffinats avec une couleur moins de 0.5, qui correspond au jaune claire, donne une indication sur la bonne qualité de produit, cela traduit par la présence des paraffines avec des teneurs importantes et une faible teneur en aromatiques. Avec un raffinat obtenu par extraction à 60°C et de concentration de 0,01% on a obtenu une couleur jaune très claire.

Pour les extraits avec une couleur supérieur ou égale à 2,5 qui tend vers une nuance rouge brun très foncé, donne une indication sur une forte présence des aromatiques et le taux de soufre.

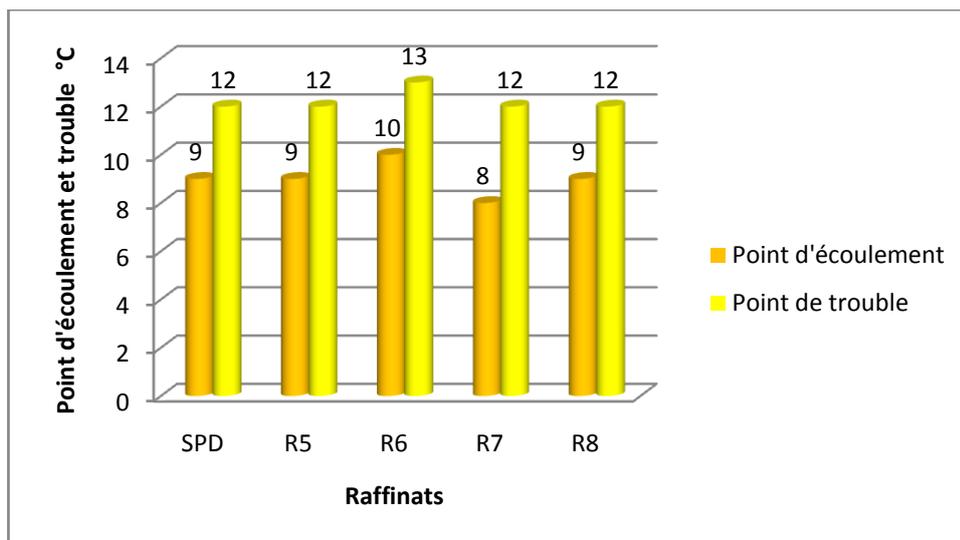
### III.2.1. 4. Le point d'écoulement et le point de trouble

Cet essai a pour but de caractériser soit la teneur en paraffines des huiles, soit la teneur en hydrocarbures à haute point de congélation des autres produits. Le point de trouble et le point d'écoulement permettent d'apprécier les limites de température à respecter dans la mise en œuvre des produits, en particulier, pour leur usage en hiver.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures III.8 et III.9 respectivement.



**Figure III. 8: le point d'écoulement et le point de trouble pour les raffinats obtenus à 60°C**

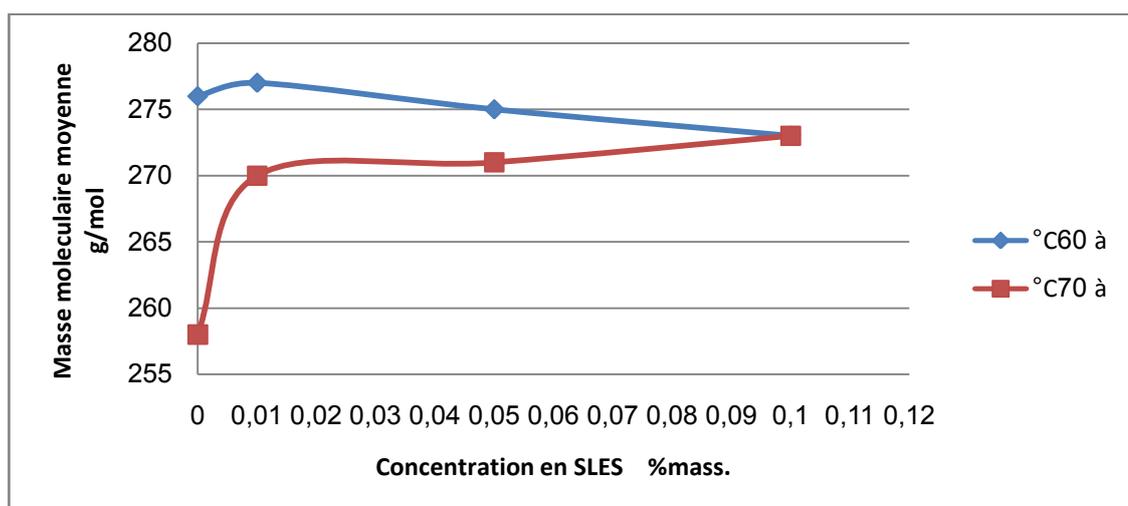


**Figure III. 9: Le point d'écoulement et le point de trouble pour les raffinats obtenus à 70°C**

Le point d'écoulement augmente avec l'augmentation de la teneur en paraffines, car un point d'écoulement élevé est traduit par la présence des paraffines à chaînes linéaires droites.

Après l'extraction des aromatiques, on remarque que le point d'écoulement des raffinats varie légèrement par rapport à l'huile traitée, ce que signifie, que l'extraction était beaucoup plus sélective vers les aromatiques.

### III.2.1. 5. Répartition de la masse moléculaire moyenne



**Figure III. 10: La masse moléculaire des raffinats à différente température d'extraction**

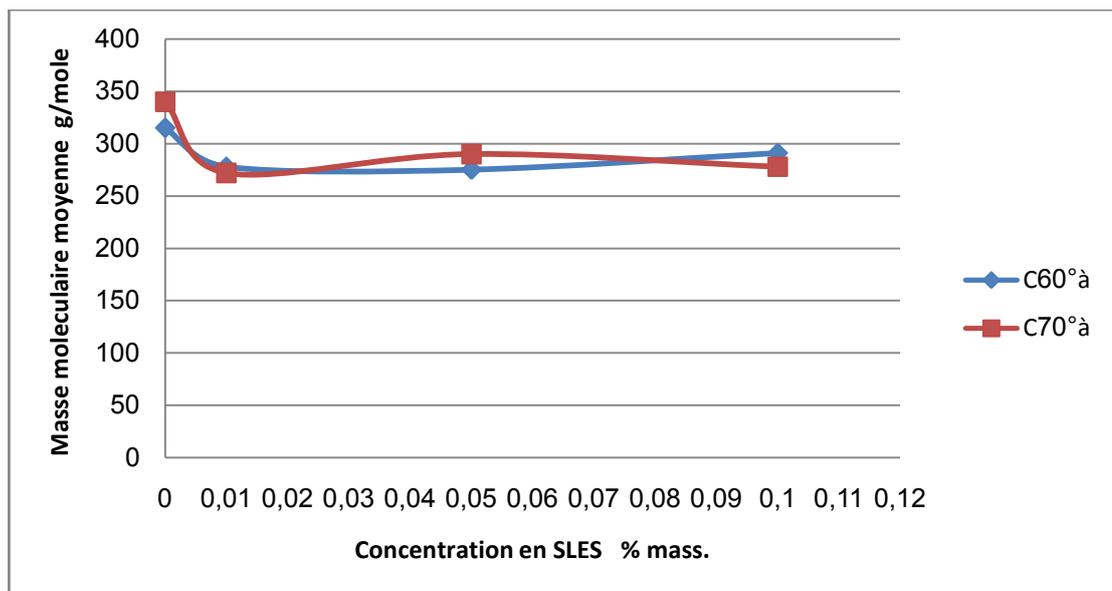


Figure III. 11: La masse moléculaire des extraits à différentes températures d'extraction

Les valeurs de la masse moléculaire des extraits sont supérieures à celles des raffinats.

### III.2.1. 6. Détermination du point d'aniline des raffinats

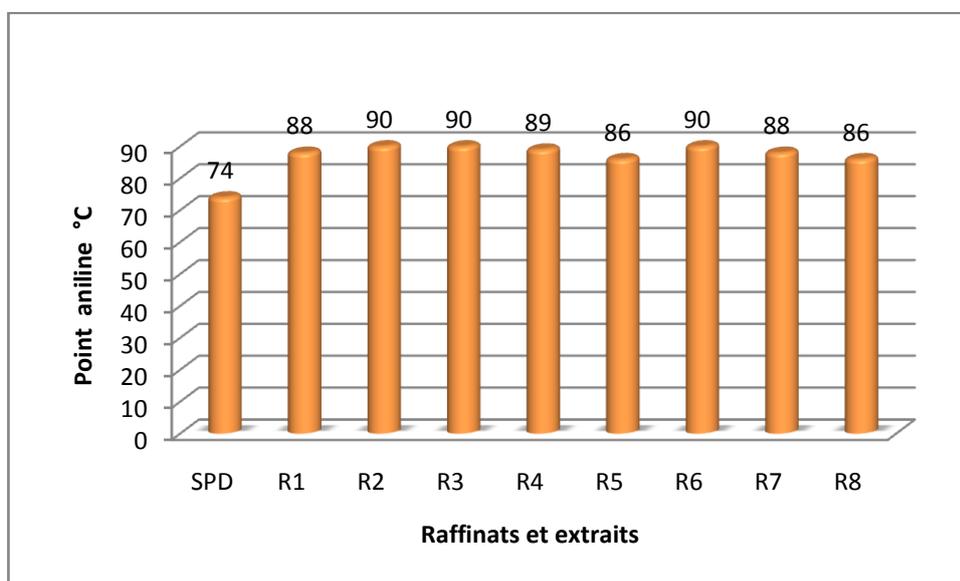


Figure III. 12: Le point d'aniline pour les raffinats obtenus

La figure III.12 montre que les raffinats contenant moins de composés aromatiques possèdent des points d'aniline plus ou moins les plus grands, car la miscibilité totale de l'huile avec l'aniline dépend essentiellement de sa nature structurale.

Les huiles qui contiennent beaucoup plus des aromatiques, leur point d'aniline est très faible.

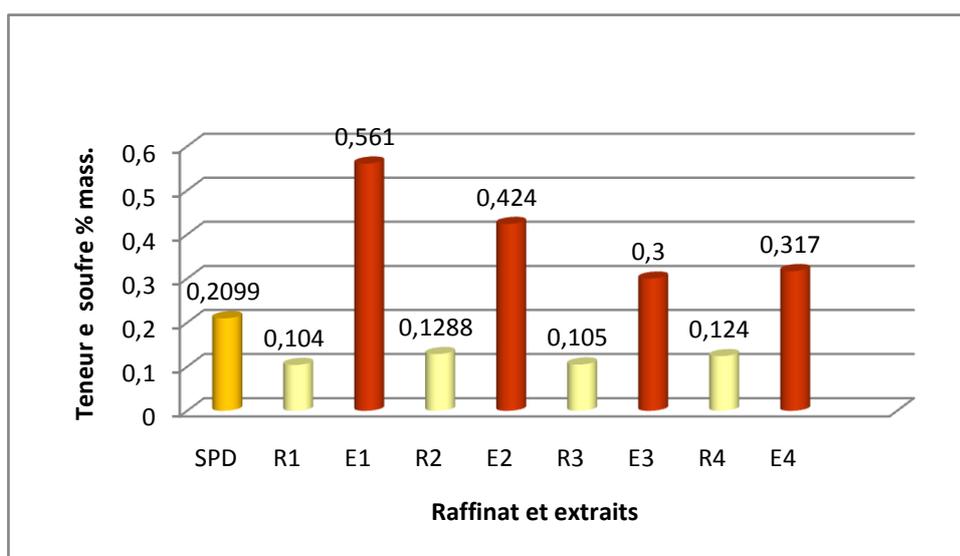
### III.2.2. Les analyses élémentaires

#### III.2.2.1. Teneur en soufre

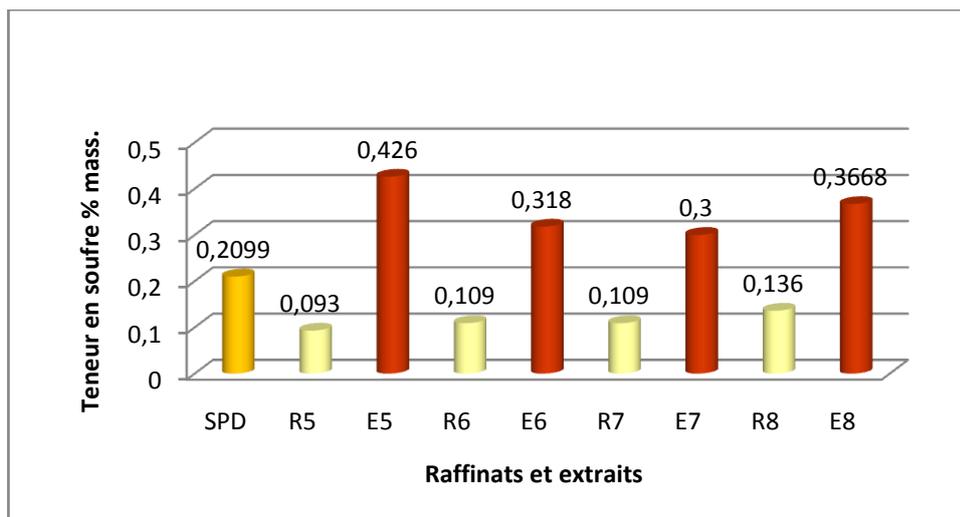
Les composés sulfurés acides contenant dans les produits pétroliers provoquent la corrosion. Le soufre est également un poison des catalyseurs utilisés au cours du raffinage.

**Tableau III. 12: Teneur en soufre**

Raffinats	Teneur en soufre (% mass.)	Extraits	Teneur en soufre (% mass.)
SPD	0,2099	–	
R1	0.1040	E1	0.561
R 2	0.1288	E2	0.4240
R3	0.1050	E3	0.300
R4	0.1240	E4	0.317
R5	0.0930	E5	0.4260
R6	0.109	E6	0.318
R7	0.109	E7	0.300
R8	0.1360	E8	0.3668



**Figure III. 13: La teneur en soufre des raffinats et des extraits à 60°C d'extraction**



**Figure III. 14: La teneur en soufre pour les raffinats et les extraits à 70°C d'extraction**

Le procédé d'extraction au furfural ne se limite pas à éliminer seulement les aromatiques, mais aussi extraire une certaine quantité des composés hétéroatomiques dans l'huile, car le soufre est associé aux certains composés aromatiques, ce qui détériore l'odeur d'huile et la couleur.

D'après les figures III.13 et III.14, on remarque que les composés soufrés sont beaucoup plus concentrés dans les extraits.

Maximum de soufre éliminé était de 55.69% massique dans le raffinat.

### III.2.3. Répartitions massiques par familles chimiques

#### III.2.3.1. Détermination de la concentration des aromatiques et saturés

Les échantillons de différents raffinats et extraits ont été analysé par spectrométrie UV, dont les résultats en absorption moyenne des aromatiques sont reportés en annexe 18.

Les résultats expérimentaux des expériences d'extraction de SPD sont donnés dans les tableaux III.13 et III.14, à différentes concentrations en SLES dans le furfural et à différentes températures d'extraction, comme indiqué dans le tableau II.2. La qualité des données expérimentales a été contrôlée par l'équilibre de masse. Les compositions sont données en termes de monoaromatiques ( $X_{A1}$ ), diaromatiques ( $X_{A2}$ ), polyaromatiques ( $X_{A3}$ ), et saturés ( $X_{BR}$ ).

**Tableau III. 13: Les valeurs de rendement; compositions monoaromatiques ( $X_{A1}$ ), diaromatiques ( $X_{A2}$ ), les polyaromatiques ( $X_{A3}$ ) et saturés ( $X_{BR}$ ) dans les phases d'extrait et de raffinat obtenus à 60 ° C de la température d'extraction**

Fraction	$X_{A1}$ (%mass.)	$X_{A2}$ (%mass.)	$X_{A3}$ (mass.)	%	$X_{AT}$ (%mass.)	$X_{BR}$ (%mass.)
SPD	14.60	5.16	3.48		23.24	76.76
R1	11.32	4.82	2.76		18.90	81.10
E1	14.19	8.21	7.93		30.33	69.64
R2	11.65	4.20	2.40		18.25	81.75
E2	17.22	6.04	8.53		31.79	68.21
R3	12.25	3.53	3.05		18.83	81.17
E3	14.89	7.63	5.97		28.49	71.57
R4	11.56	2.76	3.50		17.82	82.18
E4	15.44	6.04	4.88		26.36	73.64

**Tableau III. 14: Les valeurs de rendement; compositions monoaromatiques ( $X_{A1}$ ), diaromatiques ( $X_{A2}$ ), les polyaromatiques ( $X_{A3}$ ) et les saturés ( $X_{BR}$ ) dans les phases d'extrait et de raffinat obtenus à 70 ° C de la température d'extraction**

Fraction	$X_{A1}$ (%mass.)	$X_{A2}$ (%mass.)	$X_{A3}$ (%mass.)	$X_{AT}$ (%mass.)	$X_{BR}$ (%mass.)
SPD	14.60	5.16	3.48	23.24	76.76
R5	12.20	4.13	2.40	18.73	81.27
E5	14.53	7.14	7.80	29.47	70.53
R6	13.46	3.56	2.08	19.10	80.90
E6	12.79	9.09	9.19	31.07	68.93
R7	11.54	2.73	3.26	17.53	82.47
E7	15.27	8.53	4.79	28.59	71.41
R8	12.86	3.40	2.08	18.34	81.66
E8	16.68	4.54	9.18	30.40	69.60

Au vu des résultats obtenus, l'on note que :

A différentes concentrations en tensioactif, les polyaromatiques et les diaromatiques sont mieux extraits que les monoaromatiques.

Les compositions en monoaromatiques, diaromatiques, polyaromatiques et les saturés dans les phases d'extrait et de raffinat sont également rapportées dans le tableau III.13. Ces données montrent l'effet de l'addition de SLES sur la sélectivité du solvant, et par conséquent sur la qualité du raffinat obtenu.

La qualité du raffinat est d'autant meilleur que les polyaromatiques sont maximum éliminés.

IL a été observé, qu'au moment où le SLES a été ajouté, la sélectivité du solvant diminue dans l'ordre suivant :

polyaromatiques> diaromatiques> monoaromatiques> saturés.

Pour une extraction effectuée sans agent tensioactif, et en comparant avec le SPD, il a été observé qu'il y avait eu une légère diminution dans la composition en hydrocarbures polyaromatiques dans la phase de raffinat à une valeur de 0.72% en poids. Quand une concentration de 0.01 % en poids en SLES a été ajoutée, on a observé qu'il y avait eu une diminution de 1.08% en poids dans la composition en polyaromatiques. On a également constaté que le rendement en raffinat a augmenté ainsi de 6.1% en poids. A une concentration de 0.05 % en poids en SLES, aucune autre amélioration en qualité de raffinat n'a été observée. Une extraction maximale en polyaromatiques a été effectuée à 60 ° C, avec une concentration massique en SLES de 0.01 %. Une extraction maximale en diaromatiques a été effectuée pour une concentration en poids de 0.1 % en SLES. Une meilleure qualité de raffinat, dont le pourcentage est de 2.4 % poids en polyaromatiques est obtenue avec 0.01. % en SLES.

On peut clairement observer que la quantité maximale de composés aromatiques est concentrée dans la phase d'extrait, comme l'indiquent les données du tableau III.13.

Les composés monoaromatiques, diaromatiques, les composés polyaromatiques et les composés saturés dans les phases d'extrait et de raffinat sont également indiqués dans le tableau III.14. Ces données montrent que l'augmentation de la température d'extraction favorise la solubilité des composés indésirables, tels que: les aromatiques. On a constaté que la plus grande quantité dans

l'extraction des aromatiques a été obtenue à 70 ° C et avec une concentration de 0.1 % en poids en SLES.

Pour une extraction effectuée sans agent tensio-actif, on a observé qu'il y avait eu une diminution dans la composition en polyaromatiques avec une valeur de 1.08% en poids dans la phase de raffinat. Avec l'ajout de 0.01% en poids de concentration en SLES, il a été observé qu'il y avait eu une légère diminution de 1.4% en poids dans la composition en polyaromatiques, et le rendement en raffinat a également augmenté de 7.89 % en poids. Avec l'addition de concentration de 0.1 % poids en SLES, il a été observé qu'il y avait eu une légère diminution de 1.4 % en poids dans la composition en polyaromatiques, et le rendement a également augmenté de 13.4 % en poids.

Une meilleure extraction en composés monoaromatiques et diaromatiques a été effectuée pour une concentration de 0.05 % en poids de SLES. Une meilleure qualité de raffinat a été obtenue en utilisant une concentration massique de 0.1% en SLES. Dont la concentration en composés polyaromatiques est de 2,08% en poids.

Si la température d'extraction augmente, cela conduira à une augmentation de la solubilité des composés aromatiques dans le solvant.

Les données du tableau III.14 montrent que l'addition de SLES peut augmenter la teneur en composés aromatiques dans la phase d'extraction. A une température supérieure, la sélectivité de furfural diminue. Pour cette raison, un pourcentage plus élevé d'hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques peuvent être obtenues dans la phase d'extraction.

### **III.2.3.2. Détermination de la sélectivité et le coefficient de distribution**

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après

**Tableau III. 15: Les valeurs du coefficient de distribution et la sélectivité de l'extraction**

R	X <sub>AT</sub> %	X <sub>BR</sub> %	E	% X <sub>AT</sub>	% X <sub>BE</sub>	m <sub>A</sub>	m <sub>B</sub>	B
R1	18.89	81.10	E1	30.32	69.67	1.60	0.85	1.86
R2	18.24	81.75	E2	31.78	68.21	1.74	0.83	2.08
R3	18.82	81.17	E3	28.49	71.50	1.51	0.88	1.71
R4	17.81	82.18	E4	26.35	73.63	1.47	0.89	1,65
R5	18.72	81.27	E5	29.45	70.55	1.57	0.86	1.81

R6	19.09	80.90	E6	31.06	68.93	1.62	0.85	1.90
R7	17.52	82.47	E7	28.50	71.41	1.63	0.86	1.88
R8	18.33	81.66	E8	30.39	69.63	1.65	0.85	1.94

Les données du tableau III.15 montrent les rapports des coefficients de distribution des composés aromatiques et des saturés dans les phases de raffinat et d'extrait, ainsi que l'effet de la concentration en SLES sur la sélectivité du furfural vers les aromatiques à différentes températures d'extraction.

On a observé que les coefficients de distribution des composés saturés sont plus faibles par rapport à ceux des composés aromatiques.

L'importance de la distribution des différents constituants des hydrocarbures, qui est généré à partir d'un mélange d'huile entre les deux phases, peut être vue dans le fait que le soluté peut être encore mieux extrait, car il a un grand nombre de composés aromatiques condensés. Une sélectivité élevée a été obtenue en utilisant une concentration de 0.01 % en poids de SLES à 60 ° C et de 0.1% en poids de SLES à 70 ° C. Avec l'addition du SLES le solvant avait l'aptitude d'extraire préférentiellement les polyaromatiques par rapport aux monoaromatiques, ce qui influe directement sur la qualité d'huile requise.

D'après les résultats obtenus, la sélectivité est d'autant meilleur que le coefficient de distribution des aromatiques est supérieur à celui des saturés.

L'utilisation d'un solvant sélectif avec l'addition d'un tensioactif comme additif dans le solvant, permettant d'extraire préférentiellement les polyaromatiques aux monoaromatiques. Il en résulte que les saturés se retrouvent quasi entièrement dans le raffinat et les conséquences en est un rendement supérieur pour une qualité d'huile requise.

Une autre conséquence de cette sélectivité est que la teneur élevée en naphthénique et mono aromatique aurait pour effet une grande résistance à l'oxydation et un pouvoir solvant vis-à-vis des produits d'altération élevés. Cette action solvant naturelle répondrait dans une certaine mesure à la fonction de détergence de l'huile.

### III.2.3. Teneur en carbone Conradson

Le résidu « CONRADSON » de l'échantillon est donné par l'expression :

$$R = \frac{A \times 100}{W}$$

Ou : A = masse de résidu « Conradson » en gramme (g) ;

W= masse de la prise d'essai en gramme (g) ;

Les résultats obtenus sont exprimés comme pourcentage de « résidu Conradson ».

**Tableau III. 16: Pourcentage de résidu Conradson**

Les produits	A(g)	W(g)	R (%) mass.
SPD	0.0032	8	0.04
R1	0.0012	8	0.015
R5	0.002	8	0.025
R8	0.0002	8	0.0025

La teneur en carbone Conradson caractérise la susceptibilité à la formation du coke suite au craquage de produit pétrolier. La présence des aromatiques polycondensés et les paraffines à longue chaîne favorisent la formation du coke. Le carbone Conradson pour tout les raffinats et inférieur à celle d'huile matière première, ce qui montre qu'il y a une élimination des aromatiques lors de l'extraction, en conséquence, réduction en formation de coke.

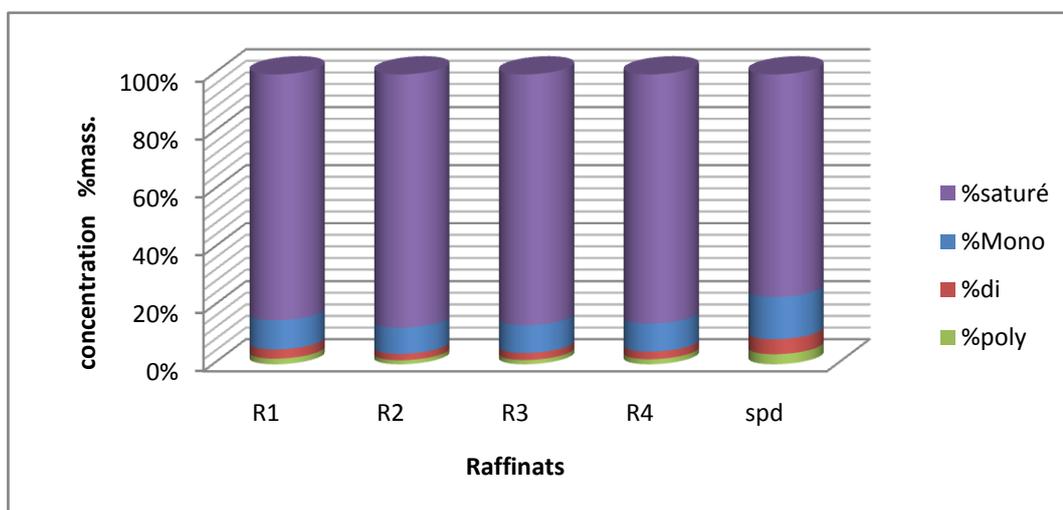
### III.3. Influence du tensioactif sur le coefficient de diffusion dans un système d'extraction liquide-liquide

#### III.3.1. Détermination de la concentration des aromatiques et des saturés

Les échantillons de différents raffinats et extraits ont été analysé par UV, dont les résultats sont reportés en annexe 19.

**Tableau III. 17: Concentration massique des aromatiques et des saturés pour différents raffinats et le SPD**

R'	%C mass. (mon)	%C mass. (di)	%C mass. (poly)	%C mass. Totale	%C mass. (saturé)
SPD	14.59597	5.58765	3.479173	23.2339	76.766098
R'1	9.676093	2.61668	1.731715	14.02449	85.975513
R'2	10.03772	3.180315	1.946738	15.16477	84.83523
R'3	9.031875	2.2322	1.381888	12.64596	87.354038
R'4	9.535058	2.42709	1.47124	13.43339	86.566613



**Figure III. 15: la répartition des aromatiques et des saturés dans le raffinat et le SPD**

Au vu des résultats obtenus, l'on note que :

A différentes concentrations en SLES, les polyaromatiques et les diaromatiques sont mieux extraits que les monoaromatiques.

On constate que la maximum extraction en polyaromatiques a été effectuée en utilisant une concentration en SLES de 0.05%.

L'extraction en diaromatiques était pour une concentration en SLES de 0.05%.

Meilleure qualité en raffinat a été obtenue avec le SLES de 0.05%, dont le total aromatique est de 12.64%. D'où on déduit, la diminution de la teneur en aromatiques qui est due à l'augmentation de la sélectivité de furfural pour une concentration en SLES de 0.05%.

### III.3.2. Caractérisation des raffinats

Tableau III. 18: Caractéristiques des raffinats obtenus

Produits	Concentration en SLES	IR 20°C	SG
R'1	0	1.4794	0.861
R'2	0.01	1.4790	0.860
R'3	0.05	1.4745	0.855
R'4	0.1	1.4739	0.853

### III.3. 3. Détermination de coefficient de transfert de masse global

#### III.3.3.1. Tension superficielle

Tableau III. 19: la tension superficielle en fonction de la concentration en SLES

Raffinat	SLES (%mass.)	Tension superficielle (mN/m)
R'1	0	66
R'2	0.01	60
R'3	0.05	56
R'4	0.1	54

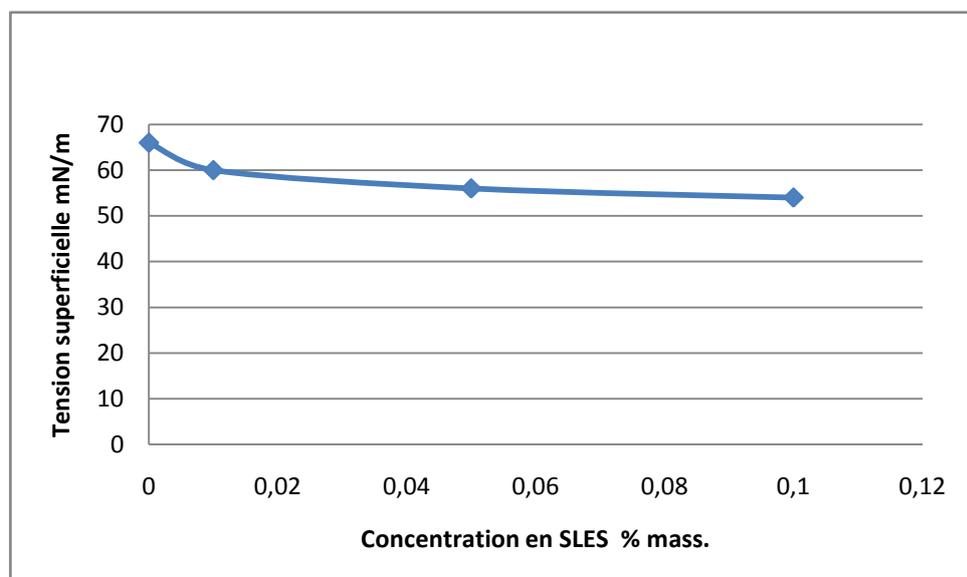


Figure III. 16: La tension superficielle en fonction de la concentration en SLES

D'après le graphe III.16, on peut voir que la tension superficielle diminue avec l'augmentation de la concentration en SLES. Cette diminution est moins rapide dans le domaine des concentrations élevées.

Donc, un tensio-actif est capable de diminuer la tension superficielle à cause d'adsorption et l'orientation des molécules sur la surface de séparation des phases.

### III.3. 3.2. Diamètre de la goutte

Pour déterminer le diamètre de la goutte, on applique l'équation (I.23).

Dont la densité de la phase continue (la charge SPD) de 0.86961 et la densité de la phase dispersée (le solvant) de 1.1598. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.20.

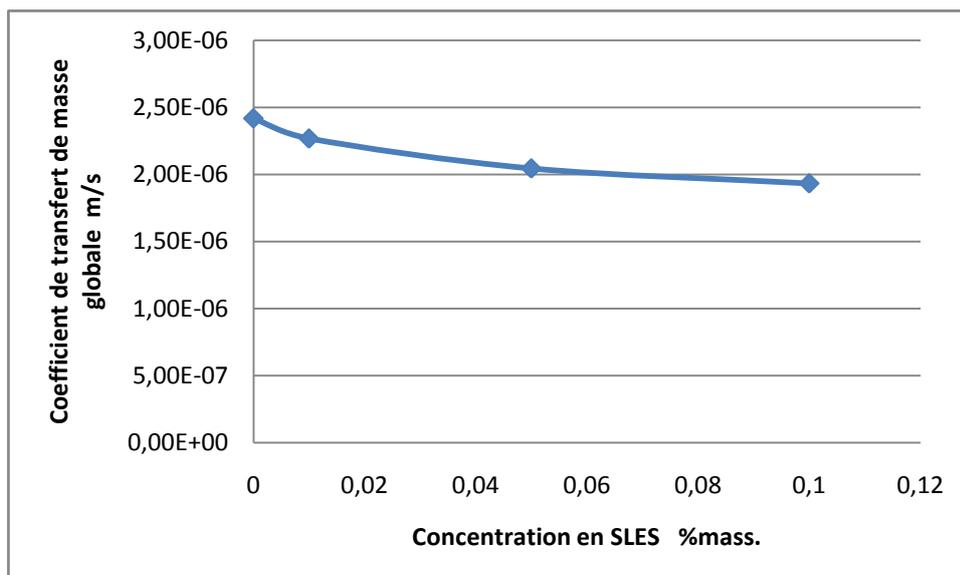
**Tableau III. 20 : Diamètre de la goutte**

Raffinat	SLES % mass.	Diamètre d'orifice (mm)	Tension superficielle (mN/m)	Diamètre (mm)	Diamètre (m)
R1	0	3	66	18.0987	0.0180987
R2	0.01	3	60	17.5327	0.0175327
R3	0.05	3	56	17.1341	0.0171341
R4	0.1	3	54	16.9276	0.0169276

### III.3.3.3. Coefficient de transfert de masse global

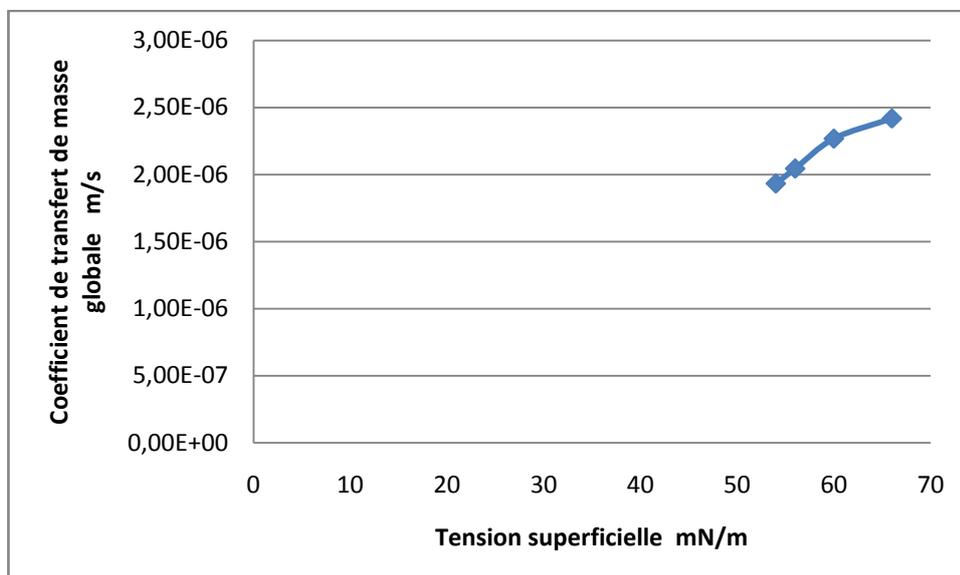
**Tableau III. 21: Coefficient de transfert de masse global**

Raffinat	SLES	C <sub>1</sub> % mass.	Diamètre (m)	Temps (s)	Coefficient de transfert de masse global (m/s)
R'1	0	0.232339025	0.018098676	630	2.41702E-06
R'2	0.01	0.232339025	0.017532718	550	2.2667E-06
R'3	0.05	0.232339025	0.017134108	850	2.04358E-06
R'4	0.1	0.232339025	0.016927653	800	1.93211E-06



**Figure III. 17: Coefficient de transfert de masse global en fonction de la concentration en SLES**

D'après la figure III.17, l'addition de tensioactif dans la phase dispersée diminue le coefficient global de transfert de masse. L'augmentation de la concentration en tensioactif diminue la valeur de coefficient transfert de masse.



**Figure III. 18: Corrélation entre le coefficient de transfert de masse global et la tension superficielle**

La figure III.18 indique la corrélation entre le coefficient de transfert de masse global et la tension superficielle. La valeur de  $K_d$  augmente avec l'augmentation de la valeur

de la tension superficielle de la phase dispersée. L'augmentation de la tension superficielle de la phase dispersée a causé un haut gradient de la tension superficielle entre la phase continue et la phase dispersée. Cette différence augmente la turbulence interfacial entre la phase continue et dispersée, dont elle augmente la valeur du coefficient de transfert de masse.

### **III.4. Déparaffinage des raffinats obtenus**

Afin de pouvoir estimer les caractéristiques que doivent requérir les huiles traitées au solvant dont le plus important le point d'écoulement et l'indice de viscosité. Les raffinats obtenus ont subi un déparaffinage à l'urée.

De façon à pouvoir estimer par la suite les modifications dues à l'extraction, le Spindle utilisé comme charge et dont ces caractéristiques ont été identifiés, il a été déparaffiné sans subir au préalable de traitement au solvant.

#### **III.4.1. Variable du procédé**

Les différentes variables étudiées sont :

variation de pourcentage d'urée par rapport à la quantité d'huile à déparaffiner,

variation de pourcentage d'activateur par rapport au solvant.

Pour chaque expérience, on établit un bilan de matière du procédé (masse du complexe, taux de paraffine obtenue ; le rendement en l'huile déparaffinée ; perte)

#### **III.4.2. Bilan matière du déparaffinage**

Ci-après sont reportés (tableaux III.22 à III.37) les résultats des essais effectués en tenant compte des effets des facteurs de déparaffinage (proportion de la charge par rapport à l'urée, activateur, le solvant, la température, le temps).

Pour chaque cas d'étude, on a établi un bilan matière dont sont reportés le rendement en l'huile déparaffinée et la paraffine obtenue ainsi que les pertes et la masse du complexe.

Les tableaux III.22 à III.25 représentent les résultats de déparaffinage du Spindle (SPD) pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10.

**Tableau III. 22: Bilan matière du déparaffinage du Spindle (SPD1)**

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	70	100
Urée	10	14.29
Activateur (Acétone)	80	114.29
Solvant (essence 70 à 110°C)	10	14.29
Masse du complexe	13.2	-
Paraffines obtenues	3.2	4.57
Fraction déparaffinée	64.7	92.43
Pertes	2.1	3
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	4.13	-

**Tableau III. 23: Bilan matière du déparaffinage du Spindle (SPD2)**

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	70	100
Urée	15	21.43
Activateur (Acétone)	80	114.29
Solvant (essence 70 à 110°C)	10	14.29
Masse du complexe	20.5	-
Paraffines obtenues	5	7.14
Fraction déparaffinée	61	87.14
Pertes	4	5.71
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	4.1	-

**Tableau III. 24: Bilan matière du déparaffinage du Spindle (SPD3)**

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	70	100
Urée	20	28.57
Activateur (Acétone)	80	114.29
Solvant (essence 70 à 110°C)	10	14.29
Masse du complexe	27.3	-
Paraffines obtenues	8	11.43
Fraction déparaffinée	60	85.71
Pertes	2	2.86
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	3.41	-

**Tableau III. 25: Bilan matière du déparaffinage du Spindle (SPD4)**

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	70	100
Urée	30	42.86
Activateur (Acétone)	80	114.29
Solvant (essence 70 à 110°C)	10	14.28
Masse du complexe	38.5	-
Paraffines obtenues	7.9	11.29
Fraction déparaffinée	59	84.28
Pertes	3.1	4.43
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	4.87	-

Les tableaux III.26 à III.29 représentent les résultats de déparaffinage des raffinats pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 25/10

**Tableau III. 26: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R1**

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	70	100
Urée	5	7.14
Activateur (Acétone)	25	35.71
Solvant (essence 70 à 110°C)	10	14.29
Masse du complexe	9.50	-
Paraffines obtenues	4.56	6.51
Fraction déparaffinée	60.60	86.57
Pertes	4.84	6.91
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	2.08	-

**Tableau III. 27: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R3**

Constituent	Masse en grammes	% mass. par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	70	100
Urée	3.5	5
Activateur (Acétone)	25	35.71
Solvant (essence 70 à 110°C)	10	14.29
Fraction déparaffinée	62	88.57
Paraffines obtenues	2.70	3.86
Pertes	5.3	7.57
Masse du complexe	6.30	-
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	1.8	-

**Tableau III. 28: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R5**

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	70	100
Urée	4.5	6.43
Activateur (Acétone)	25	35.71
Solvant (essence 70 à 110°C)	10	14.29
Fraction déparaffinée	61.5	87.86
Paraffines obtenues	4.30	6.14
Pertes	4.2	6
Masse du complexe	8.80	-
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	2.05	-

**Tableau III. 29: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R8**

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	70	100
Urée	10	14.29
Activateur (Acétone)	25	35.71
Solvant (essence 70 à 110°C)	10	14.29
Masse du complexe	15.2	-
Paraffines obtenues	5.2	7.43
Fraction déparaffinée	61	87.14
Pertes	3.8	5.42
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	2.92	-

Les tableaux III.30 à III.33 représentent les résultats de déparaffinage des raffinats pour une charge de 100g et rapport activateur /solvant : 80/50.

**Tableau III. 30: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R2**

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	100	100
Urée	60	60
Activateur (Acétone)	80	80
Solvant (essence 70 à 110°C)	50	50
Masse du complexe	80.50	-
Paraffines obtenues	19.25	19.25
Fraction déparaffinée	72.5	72.5
Pertes	8.25	8.25
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	4.18	-

**Tableau III. 31: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R4**

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	100	100
Urée	30	30
Activateur (Acétone)	80	80
Solvant (essence 70 à 110°C)	50	50
Masse du complexe	40.50	-
Paraffines obtenues	10	10
Fraction déparaffinée	82.75	82.75
Pertes	7.25	7.25
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	4.05	-

**Tableau III. 32: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R6**

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	100	100
Urée	10	10
Activateur (Acétone)	80	80
Solvant (essence 70 à 110°C)	50	50
Masse du complexe	14	-
Paraffines obtenues	3.5	3.5
Fraction déparaffinée	90.90	90.9
Pertes	5.6	5.6
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	4	-

**Tableau III. 33: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R8**

Constituent	Masse en grammes	%mass. par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	100	100
Urée	20	20
Activateur (Acétone)	80	80
Solvant (essence 70 à 110°C)	50	50
Masse du complexe	32	-
Paraffines obtenues	12	12
Fraction déparaffinée	79.75	79.75
Pertes	8.25	8.25
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	2.66	-

Les tableaux III.34 à III.37 représentent les résultats de déparaffinage des raffinats pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10.

**Tableau III. 34: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R2**

Constituent	Masse en grammes	% mass. par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	70	100
Urée	25	35.71
Activateur (Acétone)	80	114.29
Solvant (essence 70 à 110°C)	10	14.29
Masse du complexe	44.5	-
Paraffines obtenues	19.7	28.14
Fraction déparaffinée	44.5	63.57
Pertes	5.8	8.29
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	2.56	-

**Tableau III. 35 : Bilan matière du déparaffinage du raffinat R4**

Constituent	Masse en grammes	% mass. par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	70	100
Urée	20	28.57
Activateur (Acétone)	80	114.29
Solvant (essence 70 à 110°C)	10	14.28
Masse du complexe	32.5	-
Paraffines obtenues	12.8	18.29
Fraction déparaffinée	51.5	73.57
Pertes	5.7	8.14
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	2.54	-

**Tableau III. 36: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R7**

Constituent	Masse en grammes	%mass. par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	70	100
Urée	30	42.86
Activateur (Acétone)	80	114.29
Solvant (essence 70 à 110°C)	10	14.29
Masse du complexe	39.5	-
Paraffines obtenues	9.5	13.57
Fraction déparaffinée	58	82.86
Pertes	2.5	3.57
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	4.15	-

**Tableau III. 37: Bilan matière du déparaffinage du raffinat R8**

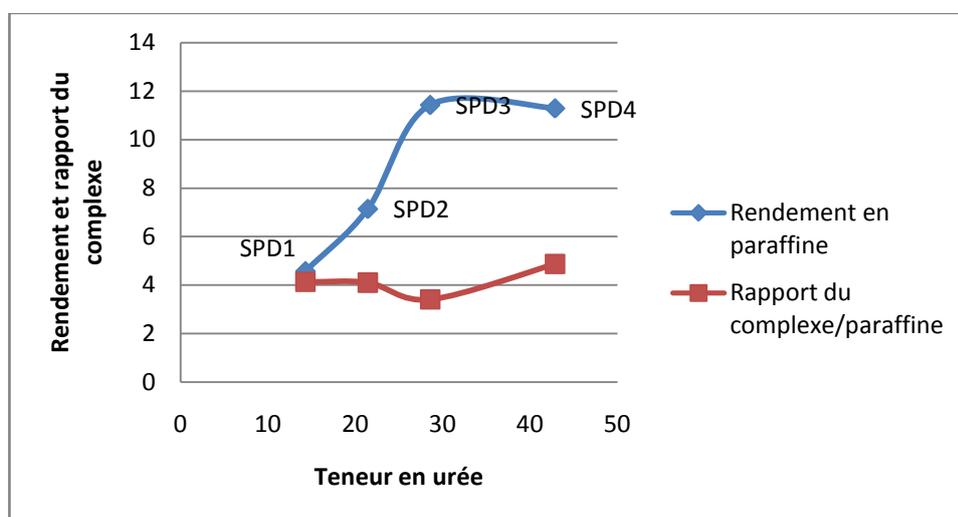
Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner	70	100
Urée	15	21.43
Activateur (Acétone)	80	37.71
Solvant (essence 70 à 110°C)	10	14.28
Masse du complexe	27	-
Paraffines obtenues	12	17.14
Fraction déparaffinée	52	74.29
Pertes	6	8.57
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	2.25	-

Les courbes III.19 à III.22 permettent de mettre en évidence les effets des facteurs de déparaffinage (proportion de la charge par rapport à l'urée, proportion d'activateur par rapport au solvant) sur le rendement en paraffine et le rapport de la masse du complexe sur la masse de la paraffine obtenue.

La formation du complexe d'urée est à la fois un procédé physique et chimique. Elle est soumise aux lois de l'absorption et des réactions chimiques.

La réaction de la formation du complexe est une réaction exothermique, dont on observé une augmentation de température environ de 5°C, sachant que la température a été maintenue à 50°C, ce qui dépend aussi de l'activité de la réaction.

D'après les résultats expérimentaux obtenus, pour chaque matière première, il faut prendre une quantité optimale d'urée. Avec l'augmentation de la quantité d'urée, le rendement en produits déparaffinés diminue et le rendement en paraffines normales augmente.



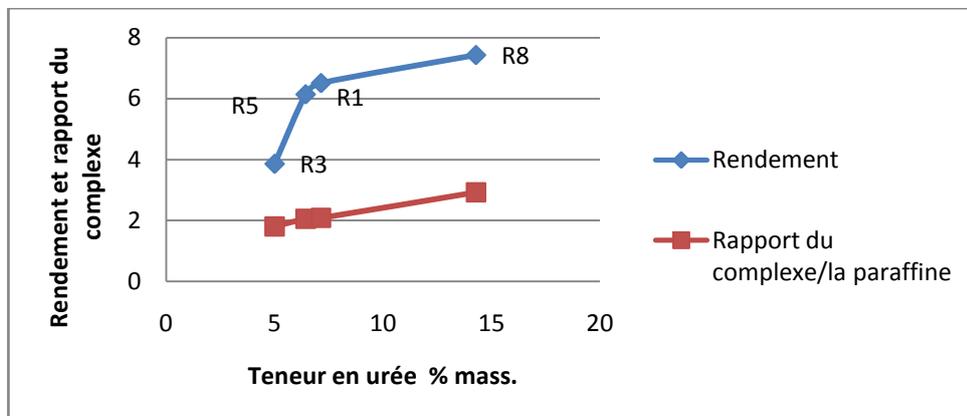
**Figure III. 19: Rendement en paraffine obtenue en fonction du rapport massique d'urée par rapport à la fraction SPD (70g de la charge et un rapport activateur /solvant : 80/10)**

D'après la figure III.19, on constate que le rendement en paraffine augmente avec l'augmentation de la quantité d'urée utilisée par rapport à la charge à déparaffiner (SPD), d'une quantité de 28.57% qui correspond à 11.43% de la paraffine obtenue. Avec 42.86% d'urée une très légère diminution en paraffine de 11.29%.

L'efficacité du déparaffinage est d'autant meilleure que la masse de la paraffine est d'environ la moitié de la masse du complexe.

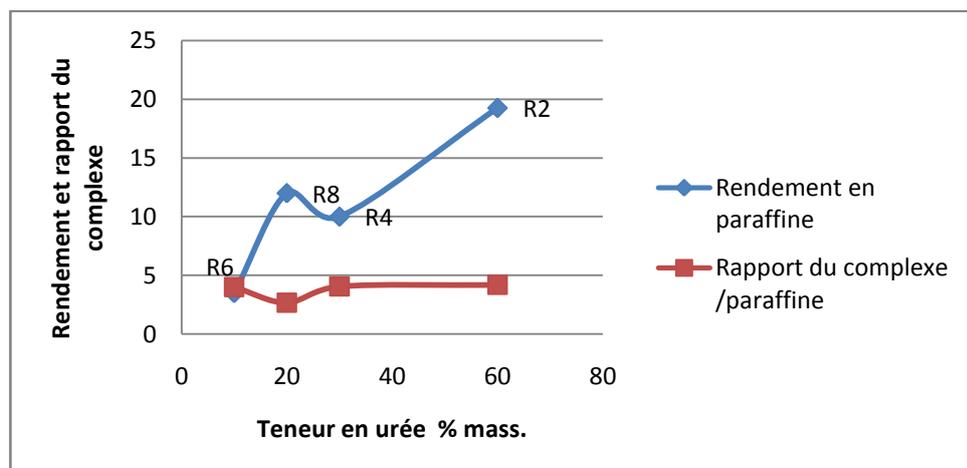
On constate que pour la fraction d'huile spindle qui n'a pas été traitée au solvant, la masse du complexe obtenue est d'environ 4fois la masse de la paraffine. Ce que signifie la diminution de l'efficacité de déparaffinage.

Les fractions huileuses ayant la température d'ébullition supérieure à 300°C contiennent beaucoup d'hydrocarbures aromatiques polycondensés et des hydrocarbures mixtes qui ont la haute viscosité et à cause de cela l'efficacité du déparaffinage par l'urée devient faible.



**Figure III. 20: Rendement en paraffine obtenue en fonction du rapport massique d'urée par rapport au raffinat (70g de la charge et un rapport activateur /solvant : 25/10)**

Les solvants n'influent pas sur les résultats du déparaffinage, mais une grande quantité de solvants diminue la vitesse de la formation du complexe. Pour cela on a diminué la quantité de solvant ainsi que l'activateur. Dont on a constaté une augmentation en rendement en paraffine avec l'augmentation en quantité d'urée pour tous les raffinats utilisés. Maximum de paraffine obtenue est de 7.43% pour une quantité d'urée de 14.29%, qui correspond à la quantité environ 3 fois de la masse de complexe par rapport à la masse de la paraffine. Plus on augmente la quantité d'urée plus nécessite une augmentation en activateur.

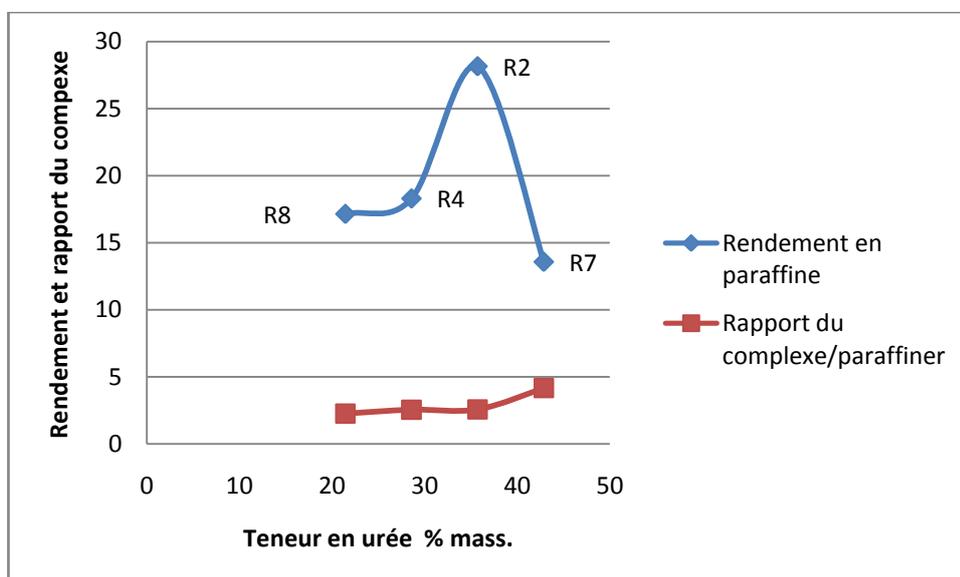


**Figure III. 21: Rendement en paraffine obtenue en fonction du rapport massique d'urée par rapport au raffinat (une charge de 100g et rapport activateur /solvant : 80/50)**

Les raffinats R2, R4, R6, R8, ont subi un déparaffinage avec différent taux d'urée et un rapport d'activateur sur le solvant de 80 /50 :

La figure III.21 montre bien que le rendement en paraffine augmente avec l'augmentation de la quantité d'urée utilisée. Pour une quantité de 20 %mass. correspond à 12% mass. de la paraffine obtenue pour le raffinat R8. Sauf qu'on a observé une diminution du rendement en paraffine pour le raffinat R4 de 10% avec quantité d'urée utilisée de 30%.

Maximum de la paraffine obtenue était de 19.25 avec une quantité d'urée de 60%, la masse du complexe obtenue est d'environ 4 fois la masse de la paraffine. Les résultats obtenus montrent clairement que la qualité des raffinats influe sur le rendement en paraffine.



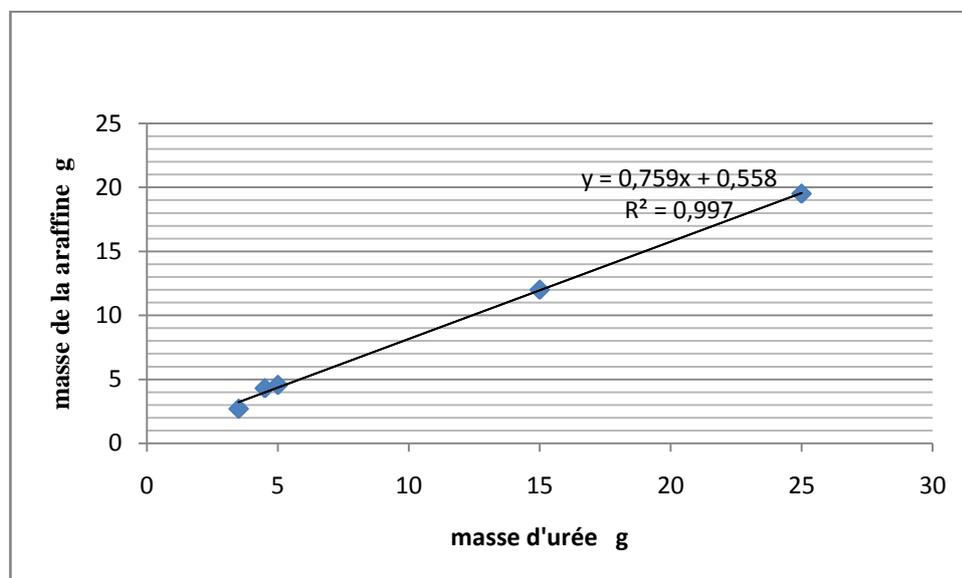
**Figure III. 22: Rendement en paraffine obtenue en fonction du rapport massique d'urée par rapport au raffinat (une charge de 70g et rapport activateur /solvant : 80/10)**

Les essais ont été effectués avec augmentation de la quantité d'acétone, dont on a constaté que le déparaffinage des fractions d'huiles est favorisé dans un milieu riche en acétone. Maximum de paraffine obtenue est de 28.14 % pour une quantité d'urée de 35.71%, avec un rapport de la masse du complexe sur la masse de paraffine de 2.56.

Une baisse en quantité de paraffine a été observée pour le raffinat R7, de 13.57% pour une quantité d'urée de 42.86%. Ce qui explique que la qualité de raffinat influe sur l'efficacité du déparaffinage. La présence des aromatiques polycondensés diminue la vitesse de la formation du complexe.

### III.4.3. Corrélation entre la quantité massique de paraffine et la quantité d'urée

On se propose, d'établir une corrélation mettant en évidence les résultats obtenus, pour cela on a sélectionné les résultats dont la masse de la paraffine est d'environ la moitié de la masse du complexe.



**Figure III. 23: Corrélation entre la quantité massique de la paraffine et la quantité d'urée**

L'analyse de régression linéaire a été utilisée pour corréler les paramètres du modèle, la quantité massique d'urée  $m_{urée}$  et la quantité massique de la paraffine  $m_{par}$  exprimée par l'équation suivante :

$$m_{par} = 0.759m_{urée} + 0.558 \quad \text{avec } R^2 = 0.997$$

Pour 1 gramme de la paraffine qu'il faut éliminer à partir de la fraction à déparaffiner nécessite 0.558 gramme d'urée.

Considérons la masse moléculaire de l'huile est au voisinage de 277, l'équation linéaire s'exprime en fonction de nombre de mole :

$$n_{par} = 0.16n_{urée} + 0.002$$

Pour 1 mole de paraffine qu'il faut éliminer à partir de la fraction de spindle nécessite 6 moles d'urée.

### III. 4.4. Propriétés et caractérisation des produits obtenus (raffinat et extrait)

#### II.4.4.1. Propriétés physico-chimiques globales

Les données expérimentales sur, la densité, l'indice de viscosité, le point d'écoulement, et la couleur des différents spindle et des raffinats déparaffinés sont reportées dans les tableaux III.38 à III.41, respectivement.

Les résultats des mesures des produits finaux permettent d'évaluer les effets de l'extraction et le déparaffinage sur l'huile matière première.

**Tableau III. 38: Propriétés physico-chimiques globales du SPD déparaffiné (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10)**

	SG	IV	Point de trouble °C	Point d'écoulement °C	Couleur
SPD1	0.8679	100	+ 3	4	< 2.5
SPD2	0.8805	72	+ 2	6	< 2.5
SPD3	0.8692	59	-2	9	< 2.5
SPD4	0.8752	62	+ 3	9	< 2.5

**Tableau III. 39: Propriétés physico-chimiques globales des raffinats (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 25/10)**

	SG	IV	Point de trouble °C	Point d'écoulement °C	Couleur
R1	0.8659	95	+12	+6	1
R3	0.8652	10 4	+11	+6	1
R5	0.8656	70	+11	+9	1
R8	0.8661	86	+11	+6	1

**Tableau III. 40: Propriétés physico-chimiques globales des raffinats déparaffinés (pour une charge de 100g et rapport activateur /solvant : 80/50)**

	SG	IV	Point de trouble °C	Point d'écoulement °C	Couleur
R2	0.8692	77	-1	-3	1
R4	0.8662	80	+11	+5	1
R6	0.8642	109	+11	+8	1
R8	0.8676	84	+8	+3	1

**Tableau III. 41 : Propriétés physico-chimiques globales des raffinats (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10)**

	SG	IV	Point de trouble °C	Point d'écoulement °C	Couleur
R2	0.8628	76	-1	-5	<1.5
R4	0.8682	62	0	-7	<1.5
R7	0.8662	53	-2	-9	<1.5
R8	0.8649	80	+6	-2	<1.5

#### II.4.4.1.1. Densité

La densité des huiles diminue avec la diminution de la teneur en paraffines.

#### II.4.4.1.2. Couleur

La couleur est mesurée à l'aide d'un colorimètre et les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux ci-dessus.

On remarque d'après les résultats obtenus, plus qu'on élimine les paraffines, plus la couleur du produit devient plus foncé.

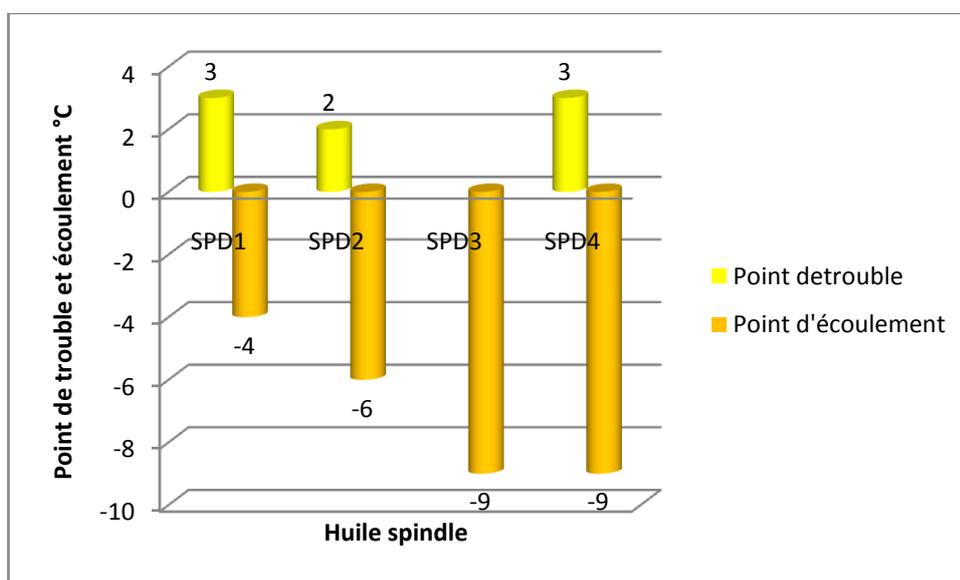
#### II.4.4.1.3. Le Point d'écoulement et le point de trouble

Cet essai a pour but de caractériser soit la teneur en paraffines des huiles, soit la teneur en hydrocarbures à haut point de congélation des autres produits. Le point de trouble et le point d'écoulement permettent d'apprécier les limites de température à respecter dans la mise en œuvre des produits, en particulier, pour leur usage en hiver.

Le point d'écoulement augmente avec l'augmentation de la teneur en paraffines, un point d'écoulement élevé indique la forte teneur en paraffines à chaînes linéaires droites, sachant que les paraffines des huiles lubrifiantes sont solides à température ambiante.

Après le déparaffinage, on remarque que le point d'écoulement des huiles déparaffinées varie par rapport à l'huile traitée. Plus on enlève les paraffines linaires plus le point d'écoulement diminue.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III.24 à III.27 respectivement.

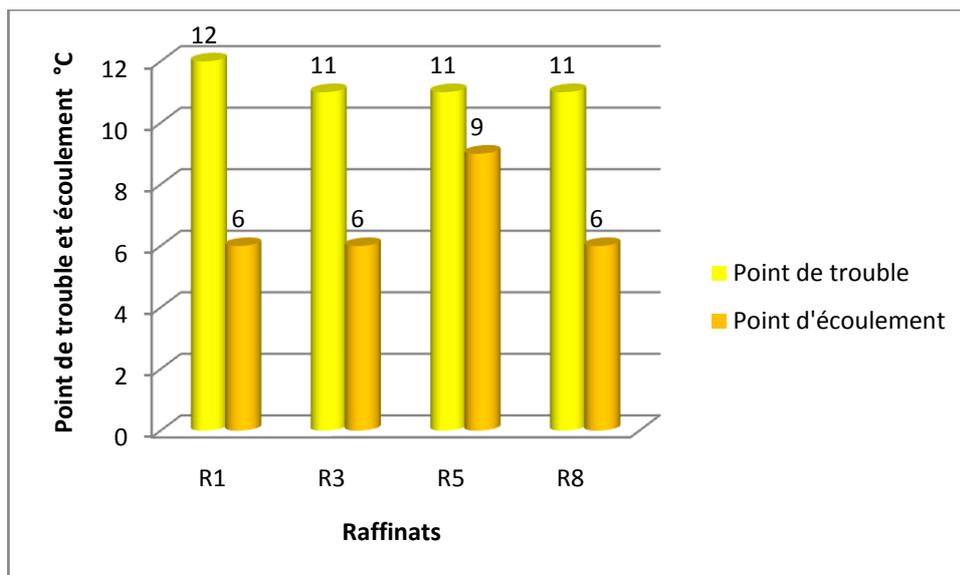


**Figure III. 24: Le point de trouble et d'écoulement du SPD déparaffiné (pour une charge de 70g de et un rapport activateur /solvant : 80/10**

Le déparaffinage du spindle par l'urée a mené à un rendement en paraffine très faible mais avec un point d'écoulement plus bas.

Les aromatiques sont connus par leur point de congélation plus bas que les paraffines. La réduction de ces derniers dans la charge du spindle a fait augmenter la concentration en aromatique, et par conséquent un fort abaissement en point d'écoulement.

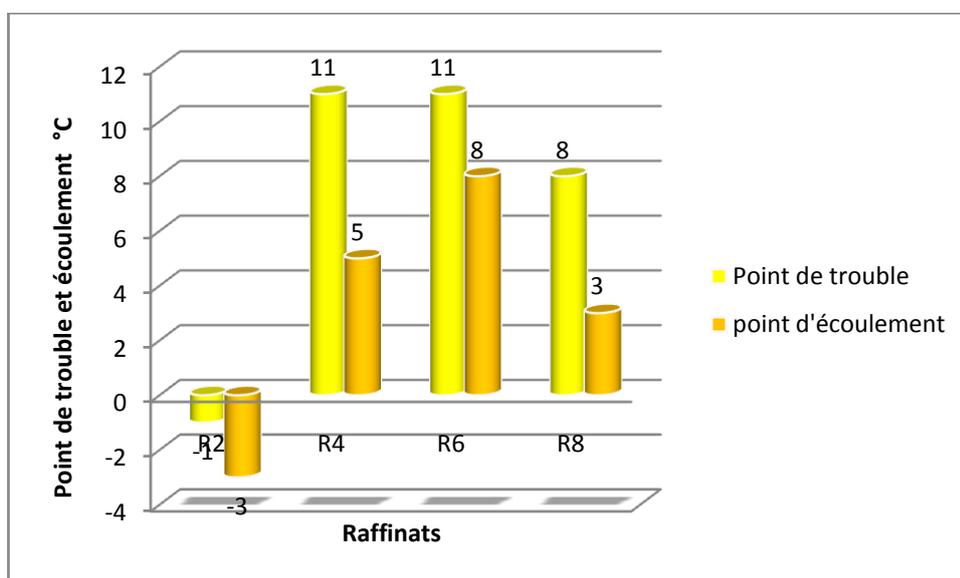
Pour une élimination de 11.43% de la paraffine, a conduit à un point d'écoulement de  $-9^{\circ}\text{C}$ .



**Figure III. 25: Le point de trouble et d'écoulement des différents raffinats (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 25/10)**

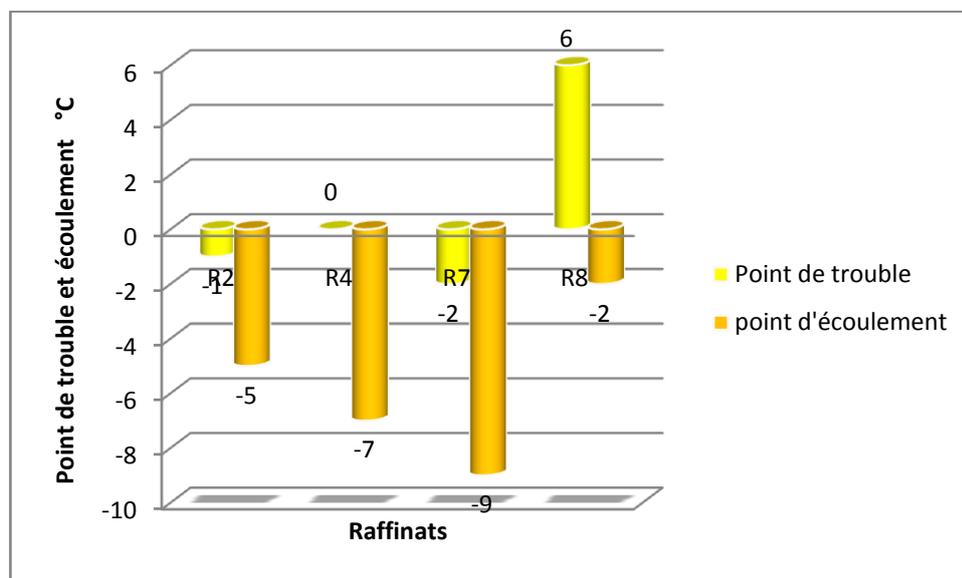
Pour le déparaffinage des raffinats qui ont subi un traitement au solvant, on constate, que moins on élimine les paraffines, plus le point d'écoulement est élevé.

La quantité enlevée en paraffines n'est pas suffisante pour atteindre la valeur souhaitée.



**Figure III. 26: Le point de trouble et d'écoulement des différents raffinats déparaffinés (pour une charge de 100g et rapport activateur /solvant : 80/50)**

Cette fois -ci on a augmenté la proportion d'urée par rapport à la charge ainsi que le taux d'activateur et le solvant afin d'améliorer le point d'écoulements des raffinats déparaffinés. Les résultats montrent que, seul le déparaffinage du raffinat R2 a donné un point d'écoulement de -2 avec un taux de paraffine enlevé de 19.5% par rapport à 100% de la charge. Cette valeur ne suffit pas encore pour atteindre la qualité d'huile requise.



**Figure III. 27: Le point de trouble et d'écoulement des différents raffinats (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10)**

Une autre variation a été effectuée afin d'atteindre aux résultats souhaités, dont on a encore augmenté la quantité d'activateur toute on maintient la quantité de solvant, les résultats d'après la figure III.27, montre bien que tous les raffinats déparaffinés ont un point d'écoulement inférieur à 0. Sachant que ces résultats dépendent de la qualité des raffinats traités.

Pour des raffinats de qualités médiocres comme R4 et R7, le taux massique de paraffine enlevé est de 18.29% et 13.57% avec un point d'écoulement de -7°C et -9°C respectivement.

Pour des raffinats de bonnes qualités comme R2 et R8, le taux de paraffine enlevé est de 19.7% et 17.14% avec un point d'écoulement de -5°C et - 2°C respectivement.

En comparant avec les résultats obtenus pour le Spindle déparaffiné dans les mêmes conditions, on constate que la présence des aromatiques dans la charge a fait abaisser le point d'écoulement.

Avec la charge débarrassée des aromatiques surtout les aromatiques polycondensés, nécessite d'enlever une quantité importante en paraffine pour atteindre au plus bas point d'écoulement.

#### **II.4.4.1.4. Indice de viscosité**

Les paraffines sont connues par un indice de viscosité très élevés, allant jusqu'à 180. La diminution de la teneur en paraffine dans l'huile fait diminuer son indice de viscosité.

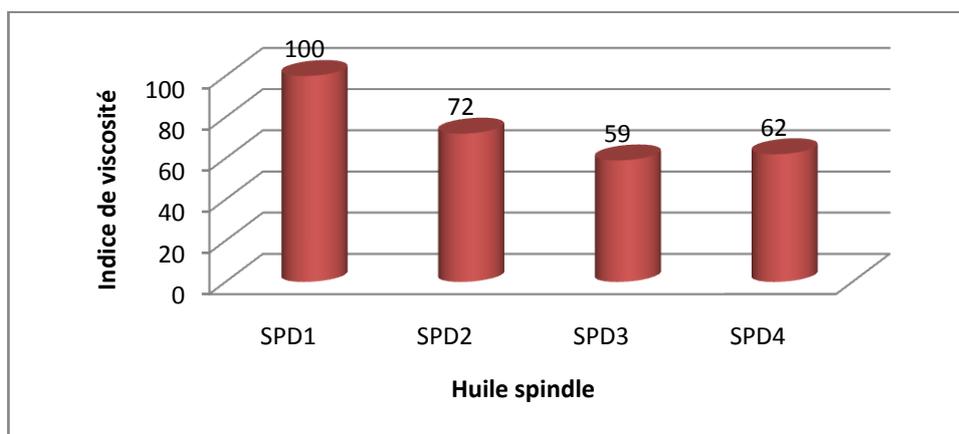
La viscosité de la fraction d'huile lubrifiante est un facteur très important dans la fabrication des huiles lubrifiantes, et le bon fonctionnement de l'équipement dépend de la viscosité appropriée de l'huile lubrifiante utilisée.

Les résultats de viscosité cinématique et l'indice de viscosité sont reportés en annexes 20 à 23 respectivement.

Les figures (III.28 à III.31) représentent l'indice de viscosité des raffinats obtenus après le déparaffinage

L'indice de viscosité d'huile lubrifiante reflète l'aptitude de variation de la viscosité d'huile avec la température. En effet, l'indice de viscosité de l'huile de base est d'autant meilleur que le rapport monoaromatiques/polyaromatiques est grand, avec une teneur en polycondensés faible.

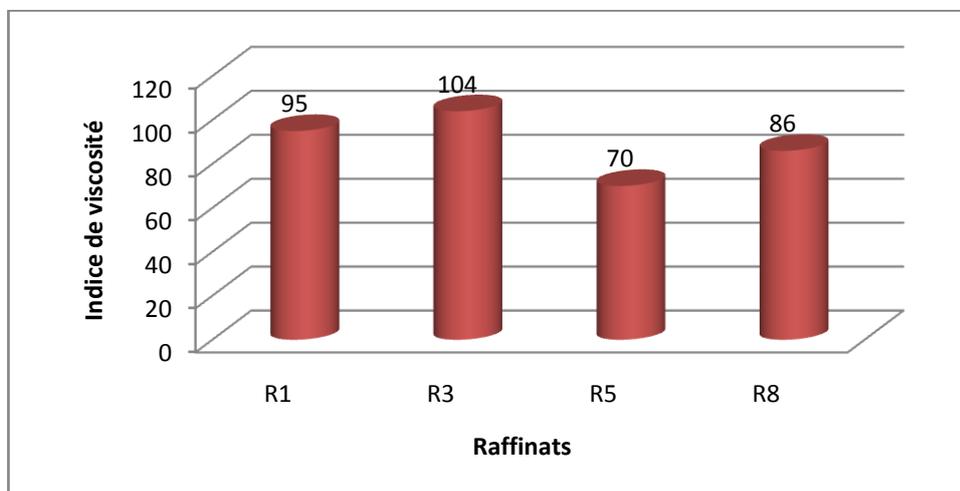
L'indice de viscosité de l'huile lubrifiante n'est correct qu'après le déparaffinage.



**Figure III. 28: Indice de viscosité du SPD déparaffiné (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10)**

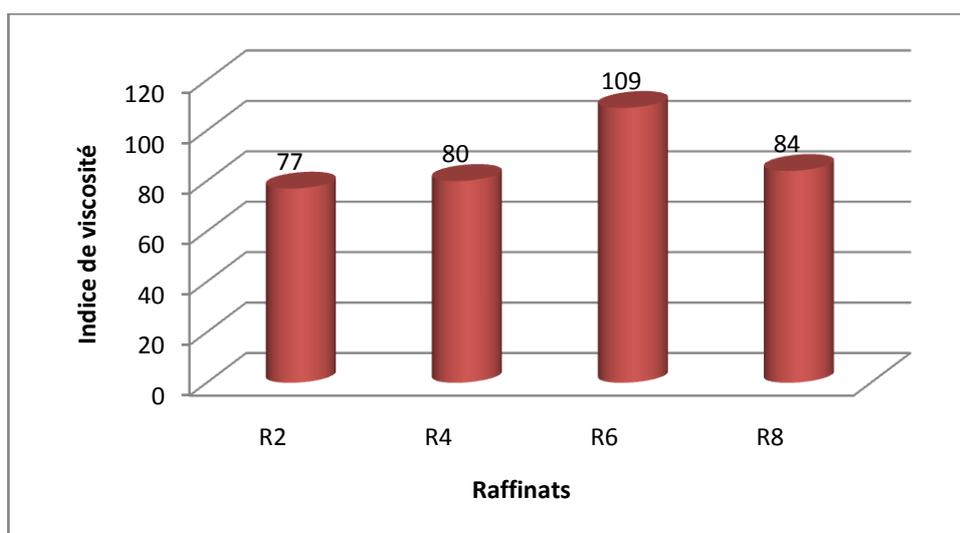
L'indice de viscosité du SPD diminue au fur et à mesure qu'on élimine les paraffines,

Pour un point d'écoulement de -9 l'indice de viscosité (VI) de SPD4 est de 62, sachant que le rendement obtenu est de 84.28%.



**Figure III. 29 : Indice de viscosité des raffinats ( pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 25/10)**

La qualité d'huile est d'autant meilleure que l'indice de viscosité est élevé et un point d'écoulement bas. L'indice de viscosité de ces raffinats est assez élevé, mais malheureusement leur point d'écoulement est aussi assez élevé. La quantité de paraffine enlevée n'était pas suffisante pour atteindre à la qualité d'huile requise.



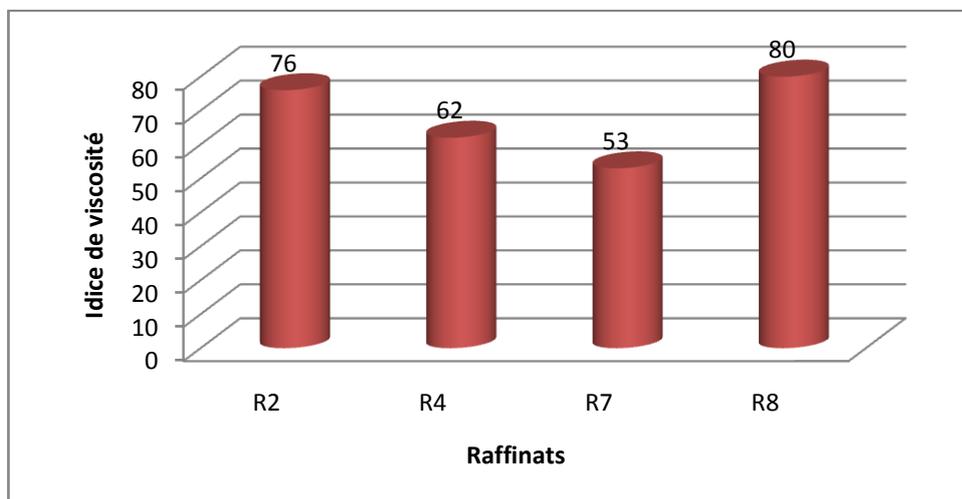
**Figure III. 30: Indice de viscosité des raffinats déparaffinés (pour une charge de 100g et rapport activateur /solvant : 80/50)**

Pour une huile requise, le raffinat déparaffiné doit avoir un indice de viscosité élevé avec un bas point d'écoulement.

D'après la figure III.30, de point de vue de qualité d'huile de base finie, les huiles obtenues se classeraient dans l'ordre croissant, comme suit :

R2>R8>R4>R6

Pour un point d'écoulement de -3, l'indice de viscosité (VI) de R2 est de 77 avec un rendement de 72.5%.



**Figure III. 31: Indice de viscosité des raffinats (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10)**

D'après la figure III.31, de point de vue de qualité d'huile de base finie, les huiles obtenues se classeraient dans l'ordre croissant, comme suit :

R2>R4>R8>R7

Pour un point d'écoulement de -5, l'indice de viscosité (VI) de R2 est de 76 avec un rendement de 63.29%.

# *Conclusion*

## **Conclusion**

De façon à évaluer la qualité de l'extraction (en tenant compte de l'influence des divers paramétrés : taux de solvant, température, concentration en tensioactif), estimer le rendement en huiles lubrifiantes et connaître les caractéristiques de ces dernières, une extraction à simple contact a été entreprise au laboratoire en utilisant un distillat huileux et une solution de solvant avec différentes concentration en tensioactif.

On a suggéré l'utilisation de l'agent tensioactif éthoxylé anionique (sodium lauryl sulfate d'éther ou SLES) en tant qu'additif qui a été ajouté à différentes concentrations au furfural.

L'examen des résultats de l'expérimentation menée sur une charge huileuse, susceptible de fournir après traitement des lubrifiants entrant dans la gamme des huiles spindle (SPD), a permis de mettre en évidence :

L'addition de SLES au solvant peut faciliter la séparation des phases et, par conséquent, d'augmenter le rendement en raffinat.

Pour une extraction effectuée à une température de 60 °C, la qualité de raffinat a été obtenue, avec une augmentation du rendement de 6.1% en poids, en utilisant une concentration de 0.01% mass. en SLES.

Pour une extraction effectuée à une température de 70 °C, la qualité de raffinat a été obtenue, avec une augmentation du rendement de 13.41 % en poids, en utilisant une concentration de 0.1% mass. en SLES.

L'importance de la distribution des différents constituants d'hydrocarbures d'un mélange huileux entre deux phases : un soluté est d'autre mieux extrait qu'il possède un plus grand nombre de noyaux aromatiques condensés.

L'avantage d'utiliser un solvant sélectif avec l'addition d'un tensioactif comme additif dans le solvant, permettant d'extraire préférentiellement les polyaromatiques aux monoaromatiques.

Dans le but d'étudier l'influence du tensioactif sur le coefficient de transfert de masse global, une extraction à contre-courant a été entreprise au laboratoire. En se basant sur les résultats obtenus, les conclusions suivantes ont été faites :

L'addition de tensioactif dans la phase dispersée diminue le coefficient global de transfert de masse ;

La corrélation entre le coefficient de transfert de masse global et la tension superficielle a montré que la valeur de  $K_d$  augmente avec l'augmentation de la valeur de la tension superficielle de la phase dispersée.

Les traitements appliqués aux huiles lubrifiantes sont importants pour produire des huiles répondant aux spécifications demandées dans le marché et pour les différentes conditions d'utilisation dans les moteurs (démarrage à froid, température de fonctionnement, etc.).

D'après les résultats expérimentaux obtenus, on conclut :

Pour chaque matière première il faut prendre une quantité optimale d'urée. Avec l'augmentation de la quantité d'urée le rendement en produits déparaffinés diminue et le rendement en paraffines normales augmente.

L'efficacité du déparaffinage dépend de la nature de la charge, pour la fraction d'huile spindle qui n'a pas été traitée au solvant, l'efficacité diminue.

Le déparaffinage à l'urée a un plus grand effet sur le point d'écoulement de coupes de viscosité plus faible, car la formation d'adduct est sélective pour les n-paraffines.

Une corrélation établie permet de prédire la quantité nécessaire d'urée pour enlever une quantité désirée de paraffine.

Le déparaffinage à l'urée abaisse le point d'écoulement des huiles qui varie par rapport à l'huile traitée. Plus on enlève les paraffines linaires plus le point d'écoulement diminue.

L'indice de viscosité de l'huile de base est d'autant meilleur que le rapport en monoaromatiques/polyaromatiques est grand, avec une teneur en polycondensés faible.

Pour une huile requise, le raffinat déparaffiné doit avoir un indice de viscosité élevé avec un bas point d'écoulement.

# *Annexe*

## Annexe 1: Fiche technique de SLES



## Galaxy Surfactants Ltd.

C-49/2, T.T.C Industrial Area, Pawne, Navi Mumbai - 400 703, INDIA

Ph: +91- 22- 2761 6666 / 6513 4444

Fax: +91- 22- 2761 5883/ 2761 5886

Email: [galaxy@galaxysurfactants.com](mailto:galaxy@galaxysurfactants.com)

Website: [www.galaxysurfactants.com](http://www.galaxysurfactants.com)

### Galaxy LES 70

#### DESCRIPTION

Chemical Name	:	Sodium Laureth Sulfate
INCI Name	:	Sodium Laureth Sulfate
CAS Number	:	68891-38-3
EINECS No.	:	500-234-8
Chemical Formula	:	R-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> Na (R = C <sub>12-14</sub> natural)

#### SPECIFICATIONS

Appearance	:	Viscous flowable Liquid
Colour	:	Colorless to Pale Yellow
Odour	:	Characteristic
pH (aq.sol.1%)	:	6.5 - 8.5
Active Matter, % mass, minimum	:	68
Chloride	:	Nil
Sulphate, as Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , % by mass, max.	:	3.0
Unsulfated Alcohol, % by mass, max.	:	3.0
Molecular Weight	:	384
1, 4 Dioxane, ppm, maximum	:	30 ppm (on 100% basis)
E.O. units (average)	:	1.9 - 2.1

## Annexe 2 : Détermination de la densité relative selon l'ASTM- D 1217-93

**Description**

On pèse par une balance de précision, le pycnomètre avec son bouchon propre et sec. La précision du pesage est de 0,0002 g.

- ❖ La masse du pycnomètre vide est “ a “.
- ❖ On remplit ensuite le pycnomètre de l'eau distillée. On ferme le pycnomètre avec un bouchon et on l'immergeant complètement dans un bain d'eau réglé à la température de 20°C pendant trente minutes.
- ❖ on retire le pycnomètre du bain d'eau, et on le pèse avec la même précision.
- ❖ La masse du pycnomètre avec l'eau est b.
- ❖ La masse d'eau est égal à :  $d = b - a$
- ❖ Pour déterminer la masse du produit pétrolier dans le même volume du pycnomètre, on fait les mêmes opérations que pour déterminer la masse du l'eau. Soit la masse du produit pétrolier est “ c “
- ❖ La masse volumique de ce produit est donnée par la formule:

$$\rho_{20}^{20} = \frac{c - a}{b - a} = \frac{c - a}{d}$$

- c: la masse de pycnomètre avec le raffinat ou l'extrait
- a: la masse de pycnomètre vide
- b: la masse de pycnomètre avec l'eau.



Annexe 3 : Détermination de la viscosité cinématique

**Description**

La méthode consiste à mesurer le temps nécessaire à l'écoulement par un capillaire calibré d'un volume déterminé de l'huile contenue dans le réservoir d'un viscosimètre en verre sous une charge d'huile à une température exactement contrôlée.

On place le viscosimètre dans le bain d'eau ou d'huile, en utilisant un dispositif de fixation. Le viscosimètre doit se trouver en position vertical. On aspire le liquide dans le réservoir supérieur du viscosimètre à l'aide d'une paille fermant simultanément le tube du viscosimètre avec le doigt pendant 10 minutes.

L'huile commence à couler par gravité du réservoir supérieur à travers le capillaire dans le réservoir inférieur. Quand le niveau du liquide atteindra le repère supérieur on met en marche le chronomètre. On débranche le chronomètre quand le niveau du liquide atteindra le repère inférieur.



## Annexe 4 : Tableau des valeurs de base pour Let H pour une viscosité cinématique de 40 – 100 °C

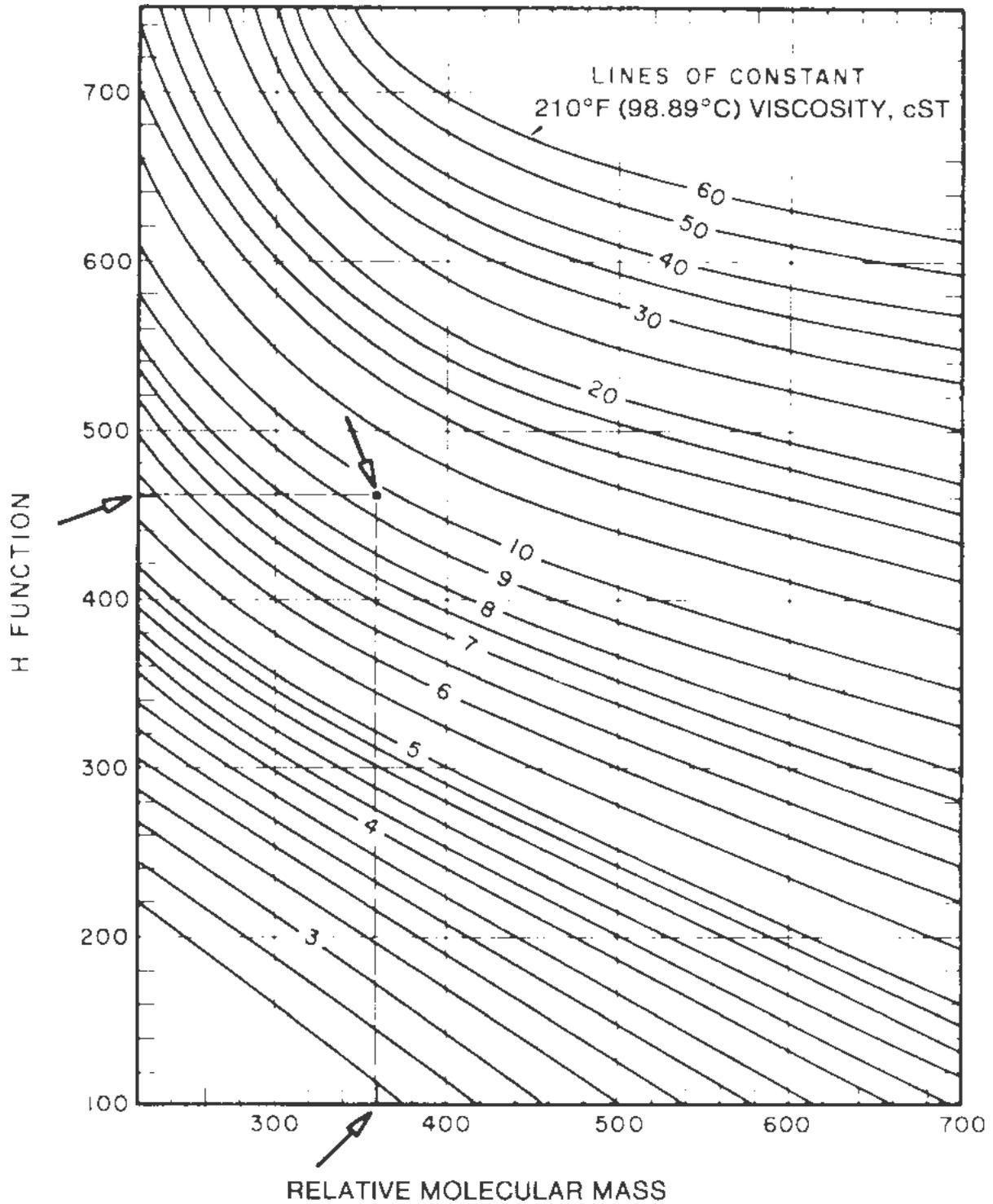
TABLE 1 Basic Values for L and H for Kinematic Viscosity in 40–100°C System

Kinematic Viscosity at 100°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)	L		Kinematic Viscosity at 100°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)	L		H		Kinematic Viscosity at 100°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)	L		H		Kinematic Viscosity at 100°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)	L		H	
	L	H		L	H	L	H		L	H	L	H					
2.00	7.994	6.394	7.00	78.00	48.57	12.0	201.9	108.0	17.0	369.4	180.2	24.0	683.9	301.8	42.5	1935	714.9
2.10	8.640	6.894	7.10	80.25	49.61	12.1	204.8	109.4	17.1	373.3	181.7	24.2	694.5	305.6	43.0	1978	728.2
2.20	9.309	7.410	7.20	82.39	50.69	12.2	207.8	110.7	17.2	377.1	183.3	24.4	704.2	309.4	43.5	2021	741.3
2.30	10.00	7.944	7.30	84.53	51.78	12.3	210.7	112.0	17.3	381.0	184.9	24.6	714.9	313.0	44.0	2064	754.4
2.40	10.71	8.496	7.40	86.66	52.88	12.4	213.6	113.3	17.4	384.9	186.5	24.8	725.7	317.0	44.5	2108	767.6
2.50	11.45	9.063	7.50	88.85	53.98	12.5	216.6	114.7	17.5	388.9	188.1	25.0	736.5	320.9	45.0	2152	780.9
2.60	12.21	9.647	7.60	91.04	55.09	12.6	219.6	116.0	17.6	392.7	189.7	25.2	747.2	324.9	45.5	2197	794.5
2.70	13.00	10.25	7.70	93.20	56.20	12.7	222.6	117.4	17.7	396.7	191.3	25.4	758.2	328.8	46.0	2243	808.2
2.80	13.80	10.87	7.80	95.43	57.31	12.8	225.7	118.7	17.8	400.7	192.9	25.6	769.3	332.7	46.5	2288	821.9
2.90	14.63	11.50	7.90	97.72	58.45	12.9	228.8	120.1	17.9	404.6	194.6	25.8	779.7	336.7	47.0	2333	835.5
3.00	15.49	12.15	8.00	100.0	59.60	13.0	231.9	121.5	18.0	408.6	196.2	26.0	790.4	340.5	47.5	2380	849.2
3.10	16.36	12.82	8.10	102.3	60.74	13.1	235.0	122.9	18.1	412.6	197.8	26.2	801.6	344.4	48.0	2426	863.0
3.20	17.26	13.51	8.20	104.6	61.89	13.2	238.1	124.2	18.2	416.7	199.4	26.4	812.8	348.4	48.5	2473	876.9
3.30	18.18	14.21	8.30	106.9	63.05	13.3	241.2	125.6	18.3	420.7	201.0	26.6	824.1	352.3	49.0	2521	890.9
3.40	19.12	14.93	8.40	109.2	64.18	13.4	244.3	127.0	18.4	424.9	202.6	26.8	835.5	356.4	49.5	2570	905.3
3.50	20.09	15.66	8.50	111.5	65.32	13.5	247.4	128.4	18.5	429.0	204.3	27.0	847.0	360.5	50.0	2618	919.6
3.60	21.08	16.42	8.60	113.9	66.48	13.6	250.6	129.8	18.6	433.2	205.9	27.2	857.5	364.6	50.5	2667	933.6
3.70	22.09	17.19	8.70	116.2	67.64	13.7	253.8	131.2	18.7	437.3	207.6	27.4	869.0	368.3	51.0	2717	948.2
3.80	23.13	17.97	8.80	118.5	68.79	13.8	257.0	132.6	18.8	441.5	209.3	27.6	880.6	372.3	51.5	2767	962.9
3.90	24.19	18.77	8.90	120.9	69.94	13.9	260.1	134.0	18.9	445.7	211.0	27.8	892.3	376.4	52.0	2817	977.5
4.00	25.32	19.56	9.00	123.3	71.10	14.0	263.3	135.4	19.0	449.9	212.7	28.0	904.1	380.6	52.5	2867	992.1
4.10	26.50	20.37	9.10	125.7	72.27	14.1	266.6	136.8	19.1	454.2	214.4	28.2	915.8	384.6	53.0	2918	1007
4.20	27.75	21.21	9.20	128.0	73.42	14.2	269.8	138.2	19.2	458.4	216.1	28.4	927.6	388.8	53.5	2969	1021
4.30	29.07	22.05	9.30	130.4	74.57	14.3	273.0	139.6	19.3	462.7	217.7	28.6	938.6	393.0	54.0	3020	1036
4.40	30.48	22.92	9.40	132.8	75.73	14.4	276.3	141.0	19.4	467.0	219.4	28.8	951.2	396.6	54.5	3073	1051
4.50	31.96	23.81	9.50	135.3	76.91	14.5	279.6	142.4	19.5	471.3	221.1	29.0	963.4	401.1	55.0	3126	1066
4.60	33.52	24.71	9.60	137.7	78.08	14.6	283.0	143.9	19.6	475.7	222.8	29.2	975.4	405.3	55.5	3180	1082
4.70	35.13	25.63	9.70	140.1	79.27	14.7	286.4	145.3	19.7	479.7	224.5	29.4	987.1	409.5	56.0	3233	1097
4.80	36.79	26.57	9.80	142.7	80.46	14.8	289.7	146.8	19.8	483.9	226.2	29.6	998.9	413.5	56.5	3286	1112
4.90	38.50	27.53	9.90	145.2	81.67	14.9	293.0	148.2	19.9	488.6	227.7	29.8	1011	417.6	57.0	3340	1127
5.00	40.23	28.49	10.0	147.7	82.87	15.0	296.5	149.7	20.0	493.2	229.5	30.0	1023	421.7	57.5	3396	1143
5.10	41.99	29.46	10.1	150.3	84.08	15.1	300.0	151.2	20.2	501.5	233.0	30.5	1055	432.4	58.0	3452	1159
5.20	43.76	30.43	10.2	152.9	85.30	15.2	303.4	152.6	20.4	510.8	236.4	31.0	1086	443.2	58.5	3507	1175

## Annexe 5 : Détermination du parametre H en fonction de la corrélation viscosité

Viscosity, cSt at 100°F (37.78°C)	H				
	0	0.2	0.4	0.6	0.8
2	-178	-151	-126	-104	-85
3	-67	-52	-38	-25	-13
4	-1	9	19	28	36
5	44	52	59	66	73
6	79	85	90	96	101
7	106	111	116	120	124
8	128	132	136	140	144
9	147	151	154	157	160
10	163	166	169	172	175
11	178	180	183	185	188
12	190	192	195	197	199
13	201	203	206	208	210
14	211	213	215	217	219
15	221	222	224	226	227
16	229	231	232	234	235
17	237	238	240	241	243
18	244	245	247	248	249
19	251	252	253	255	256
20	257	258	259	261	262
21	263	264	265	266	267
22	269	270	271	272	273
23	274	275	276	277	278
24	279	280	281	281	282
25	283	284	285	286	287
26	288	289	289	290	291
27	292	293	294	294	295
28	296	297	298	298	299
29	300	301	301	302	303
30	304	304	305	306	306
31	307	308	308	309	310
32	310	311	312	312	313
33	314	314	315	316	316
34	317	317	318	319	319
35	320	320	321	322	322
36	323	323	324	325	325
37	326	326	327	327	328
38	328	329	329	330	331
39	331	332	332	333	333

Annexe 6 : Diagramme de la masse moléculaire moyenne



Annexe 7 : Appareil du point d'écoulement et de trouble

**Description**

On introduit l'échantillon jusqu'au trait repère dans le tube à essai, celui-ci est fermé avec un bouchon et on positionne le thermomètre comme l'indique le schéma au dessous.

On réchauffe ensuite l'échantillon jusqu'à 50°C avant le refroidir progressivement avec des bains réfrigérants de plus en plus froids.

On commence les mesures à une température de préférence supérieure de 9°C et inférieure de 15°C point d'écoulement présumé et l'on examine le tube à essai toutes les fois que la température baisse de 3°C.



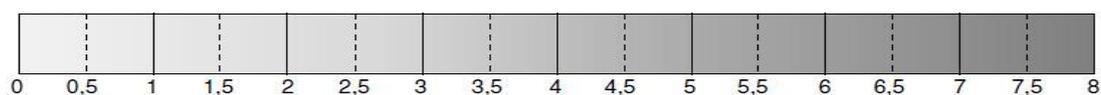
## Annexe 8 : Colorimètre comparative avec son échelle

**Description**

Le colorimètre comprenant un boîtier métallique avec un disque de couleurs étalon, prisme à 2 champs de vision, logement pour tubes à essais, source lumineuse, livré avec 2 tubes à essais.

On Place dans le colorimètre un récipient témoin, remplis à une profondeur au moins de 50 mm avec de l'eau distillée, par lequel on observera le verre standard. Ensuite on place l'échantillon dans son récipient dans l'autre compartiment. Les récipients sont couvrés pour exclure toute la lumière extérieure.

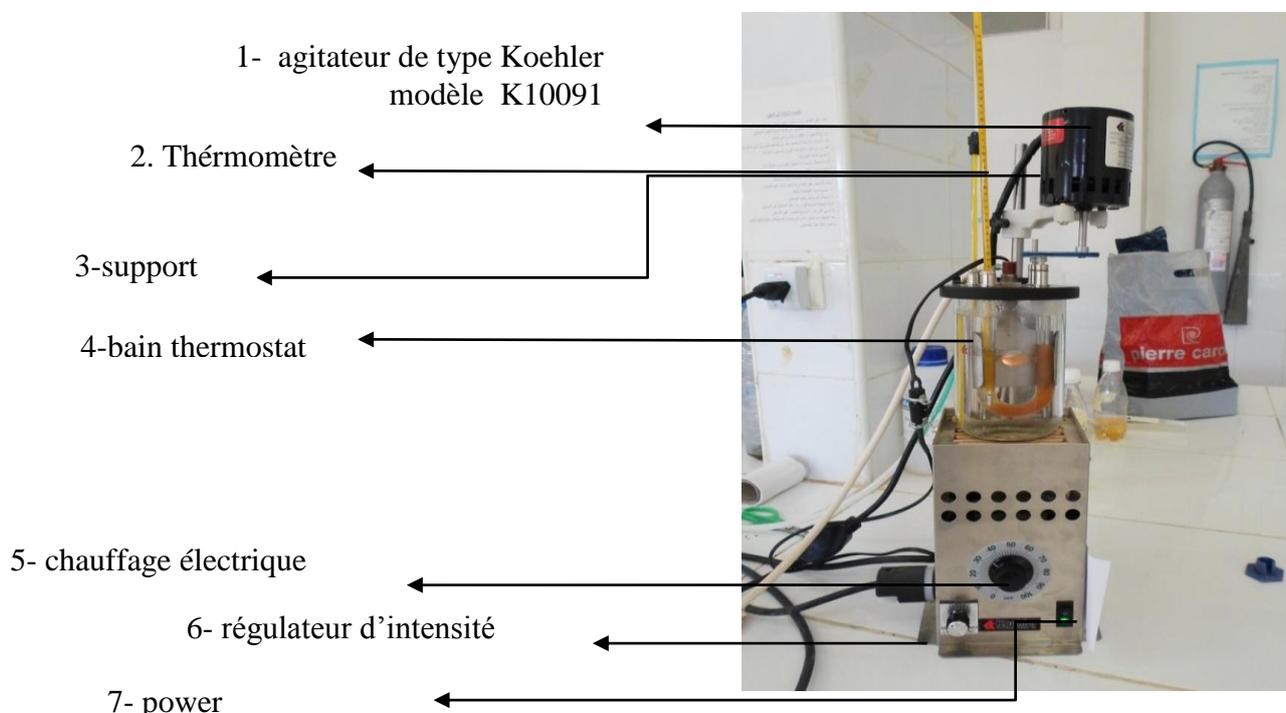
On alimente la source lumineuse en comparant la couleur de l'échantillon à celle de disque de couleur étalon.



## Annexe 9 : Détermination le point d'aniline des raffinats selon l'ASTM-D611

**Description**

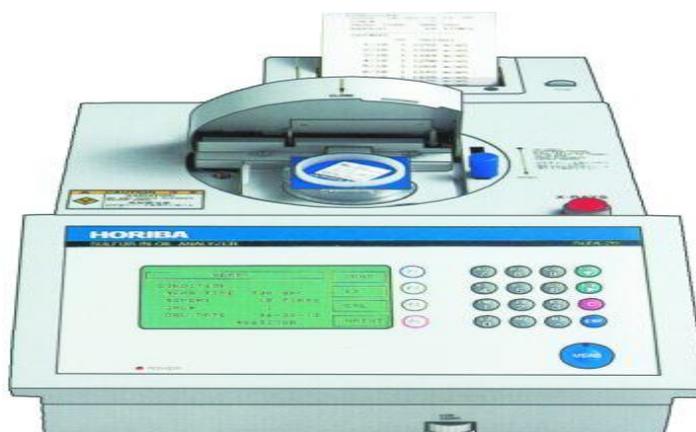
On met 10 ml de solvant (aniline) et 10 ml de raffinat dans un tube équipé par un agitateur à hélice et de thermomètre, on place le thermomètre dans le tube de tel sort qu'il ne touche pas la paroi, on ajuste la vitesse de l'agitateur pour produire un jet continu de mélange (huile-aniline) sous forme d'une couche mince circulant sur la projection de la lumière, on ajuste la lumière de sort que le film de point d'aniline sera légèrement observable, et on augmente la tension sur la lampe jusqu'à à ce qu'il aura assez de lumière pour observer ce film. On augmente la température de 1 à 2 °C/min jusqu'à a ce que le point d'aniline passe, et à la disparition de l'opalescence (miscibilité totale) puis on arrête le chauffage, et on ajuste la tension de lampe de sorte que le filament semble clair et distinct mais pas inconfortablement lumineux à l'œil. On procède au refroidissement du bain grâce au système de condensation de sorte que le mélange d'huile-aniline se refroidit à un taux de 0.5 à 1.0°C/min et on note la température à la quelle une deuxième phase apparaît.



## Annexe 10 : Détermination de la Teneur en soufre

**Description**

On allume l'appareil et on laisse trente (30) minutes pour la stabilisation, après on sélectionne un programme de mesure qui comprend le numéro de la courbe d'étalonnage, le temps d'analyse est de cent (100) secondes et le nombre de mesure à effectuer pour chaque analyse est de trois fois. On place l'échantillon préparé dans la chambre à échantillon, en dirigeant la partie vitrée vers le bas et on ferme le couvercle de la chambre à échantillon, enfin lorsque le mesurage est achevé.

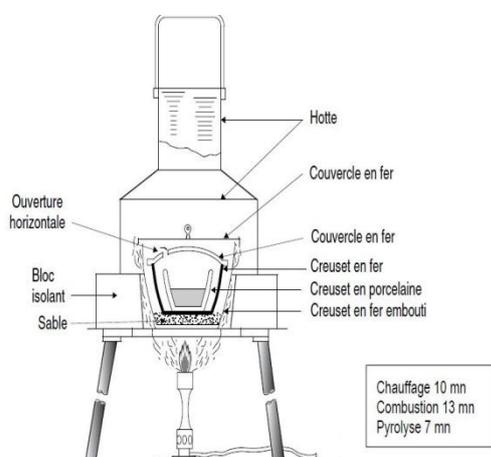


## Annexe 11 : Détermination de l'indice de Conradson

**Description**

On pèse le creuset avec une approximation de 0.0002 g, on verse dans le creuset de 8 à 10 g d'huile à examiner. Le creuset extérieur est nivelé par la couche de sable, ensuite on place en son centre le creuset intermédiaire. On pose ensuite les couvercles des creusets. Le tout est couvert avec la hotte des bruleurs afin d'obtenir une répartition uniforme de la chaleur pendant l'opération.

On allume le bruleur avec application une grande flamme de sorte que la durée de la période dite préignition soit de 10 minute  $\pm$  1.5 minute. Quand la fumée apparait au-dessus de la cheminée, on déplace le bruleur de sorte que sa flamme vienne lécher le coté du creuset. La durée de combustion des vapeurs est de 13 minutes  $\pm$  1 minute. La durée totale de chauffage est de 30 minutes  $\pm$  2 minutes. Ensuite, on enlève le bruleur en laissant refroidir l'appareil jusqu'à la disparition de la fumée, puis au bout de 15 minutes, les couvercles sont enlevés avec une pince. Après le refroidissement, on pèse le creuset intérieur.

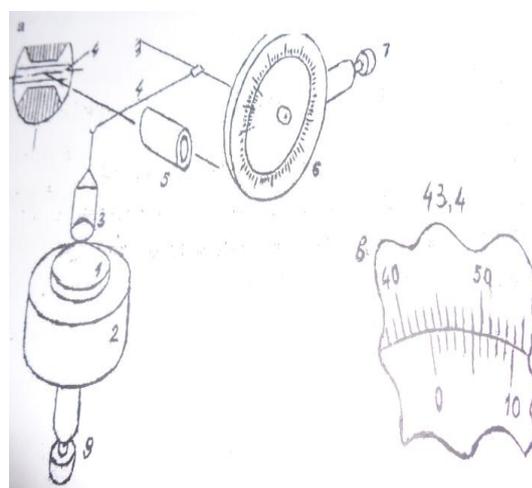


## Annexe 12 : Détermination de la tension superficielle par Tensiomètre de Lecomte de Noüy

**Description**

Pour déterminer la tension superficielle d'un liquide à l'aide d'un tensiomètre, on place le liquide à examiner dans le récipient (1). En utilisant la vis (7) on trouve le zéro sur l'échelle. On s'assure que la position initiale de la figure (4) est précisément au beau milieu. On trouve la position de récipient (1) la plus basse en tournant la vis (9). On devise la vis (8) et on réduit la distance entre la bague et la surface du liquide jusqu'à 3-6 mm. On fixe cette position par la vis (8) et en tournant la vis (9) on trouve le contact de la bague avec la surface du liquide (il faut faire très attention, afin que la bague ne soit pas totalement plongée dans le liquide).

En tournant la vis (7) avec la vitesse très petite (2-3 petites divisions de l'échelle par seconde) on arrache la bague de platine de la surface du liquide. C'est à ce moment précis que l'on doit cesser détourner la vis (7). Il ne reste plus qu'à lire l'indication qui est la tension superficielle du liquide exprimée en mN/m.



Annexe 13 : Les résultats de mesure de viscosité des raffinats et des extraits à 37.78 °C

Produits	t <sub>1</sub> (s)	t <sub>2</sub> (s)	V <sub>1</sub> (sCt)	V <sub>2</sub> (sCt)	V <sub>moy</sub> (sCt)
R1	316	494	10.18784	10.144784	10.1663
E1	563	882	18.1511	18.1128	18.1319
R2	314	493	10.12336	10.124248	10.1238
E2	395	617	12.7348	12.6707	12.7028
R3	314	494	10.12336	10.144784	10.1341
E3	386	608	12.4446	12.4859	12.4653
R4	317	498	10.22008	10.226928	10.2235
E4	385	605	12.4124	12.4243	12.4183
R5	314	494	10.12336	10.144784	10.1341
E5	463	733	14.9271	15.0529	14.99
R6	316	496	10.18784	10.185856	10.1868
E6	379	596	12.219	12.2395	12.2292
R7	316	494	10.18784	10.144784	10.1663
E7	388	638	12.5091	13.102	12.8055
8	319	494	10.28456	10.144784	10.2147
E8	379	609	12.219	12.5064	12.3627

## Annexe 14 : Les résultats de mesure de la viscosité des raffinats et des extraits à 98.89 °C

Produits	t <sub>1</sub> (s)	t <sub>2</sub> (s)	V <sub>1</sub> (sCt)	V <sub>2</sub> (sCt)	V <sub>moy</sub> (sCt)
R1	77	118	2.49226	2.43281	2.46253
E1	82	129	2.65434	2.65959	2.65697
R2	78	120	2.52463	2.47404	2.49933
E2	70	110	2.2659	2.26787	2.26689
R3	73	114	2.36279	2.35034	2.35656
E3	70	109	2.2659	2.24725	2.25658
R4	78	119	2.52463	2.45342	2.48902
E4	72	114	2.33064	2.35034	2.34049
R5	79	120	2.55699	2.47404	2.51552
E5	71	112	2.29827	2.3091	2.30369
R6	79	121	2.55699	2.49466	2.52583
E6	70	110	2.2659	2.26787	2.26689
R7	76	119	2.45989	2.45342	2.45666
E7	72	112	2.33064	2.3091	2.31987
R8	78	119	2.52463	2.45342	2.48902
E8	70	110	2.2659	2.26787	2.26689

## Annexe 15 : La viscosité cinématique à 40°C pour les raffinats et les extraits

Produits	Temps d'écoulement en (sec)	Viscosité cinématique en (cSt) à 40°C
SPD	401.5	10.29
R1	375.5	9.425904
E1	538.5	13.4989
R2	373.5	9.373128
E2	448	11.2425
R3	391	9.761768
E3	468.5	11.7103
R4	376.5	9.452292
E4	456	11.4302
R5	379.5	9.5139
E5	647.5	16.2523
R6	373.5	9.367276
E6	462.5	11.6046
R7	377	9.474246
E7	451	11.3158
R8	376.5	9.44644
E8	453	11.3627

## Annexe 16 : La viscosité cinématique à 100°C pour les raffinats et les extraits

Produit	Temps d'écoulement en (s)	Viscosité cinématique en (cSt) à 100°C
SPD	226.7	2.874556
R1	50	2.89
E1	225.7	2.86188
R2	219.3	2.780724
E2	215.1	2.69951
R3	217.4	2.72837
E3	221	2.77355
R4	29.2	2.943048
E4	225.4	2.8175
R5	56	2.8448
E5	253.6	3.21565
R6	227.9	2.889772
E6	217.9	2.72375
R7	217.2	2.754096
E7	221.9	2.81369
R8	217,2	2,7125
E8	211,5	2,64375

## Annexe 17 : L'indice de viscosité pour les raffinats et les extraits à différentes température

Produits	L	H	Viscosité cinématique en (cSt) à 40°C	Indice de viscosité (IV)
Huile	13.8	10.87	10.29	120
R1	13.8	10.87	9.513	146
E1	17.26	13.51	16.25	27
R2	13.8	10.87	9.367	151
E2	13	10.25	11.6	51
R3	13	10.25	9.474	128
E3	13.8	10.87	11.31	85
R4	13	10.25	9.446	129
E4	12.21	9.647	11.36	33
R5	13.8	10.87	9.425	149
E5	13.8	10.87	13.49	11
R6	13.,8	10.87	9.373	151
E6	12.21	9,64	11.,24	38
R7	13	10.25	9.36	132
E7	13	10.25	11.71	47
R8	14.63	11,5	9.425	165
E 8	13.8	10	11.43	81

Annexe 18 : Absorption moyenne des aromatiques en spectrométrie UV des raffinats et d'extraits

(Concentration : 1 g/l et épaisseur de cellule : 1 cm).

Produits	A <sup>197</sup>	A <sup>230</sup>	A <sup>260</sup>
SPD	3.375	1.982	0.833
R1	2.656	1.799	0.667
E1	3.726	3.19	1.855
R2	2.672	1.587	0.58
E2	4.81	2.57	1.973
R3	2.807	1.417	0.721
E3	3.709	2.905	1.412
R4	2.666	1.193	0.816
E4	3.676	2.347	1.156
R5	2.779	1.57	0.58
E5	3.739	2.846	1.816
R6	2.984	1.386	0.506
E6	3.57	3.524	2.142
R7	2.645	1,169	0.762
E7	3.742	3.127	1.153
R8	2.857	1.328	0.503
E8	4.152	2.128	2.107

## Annexe 19 : Absorption moyenne des aromatiques en spectrométrie UV

(Concentration : 1 g/l et épaisseur de cellule : 1 cm)

Produits	Tensioactif	A <sup>197</sup>	A <sup>230</sup>	A <sup>260</sup>
R1	0	2.164	1.028	0.417
R2	0.01	2.275	1.222	0.47
R3	0.05	1.995	0.88	0.335
R4	0.1	2.11	0.952	0.357
SPD	-	3.375	1.982	0.833

Annexe 20 : L'indice de viscosité du SPD déparaffiné (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10)

Produits	Viscosité cinématique en (cSt) à 40°C	Viscosité cinématique en (cSt) à 100°C	L	H	Indice de viscosité (IV)
SPD1	10.87	2.84	13.8	10.87	100
SPD2	13.1	3	15.49	12.15	72
SPD3	10.71	2.64	12.21	9.647	59
SPD4	9.97	2.,82	11.45	9.063	62

Annexe 21 : L'indice de viscosité des raffinats ( pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 25/10).

Produits	Viscosité cinématique en (cSt) à 40°C	Viscosité cinématique en (cSt) à 100°C	L	H	Indice de viscosité (IV)
R1	11.7	2.,85	14.63	11.53	95
R3	12.01	2.96	15.49	12.15	104
R5	11.75	2.85	13.8	10.87	70
R8	11.29	2.77	13.8	10.87	86

Annexe 22 : L'indice de viscosité des raffinats déparaffinés (pour une charge de 100g et rapport activateur /solvant : 80/50)

Produits	Viscosité cinématique en (cSt) à 40°C	Viscosité cinématique en (cSt) à 100°C	L	H	Indice de viscosité (IV)
R2	11.55	2.83	13.8	10.87	77
R4	11.47	2.79	13.8	10.87	80
R6	11.23	2.91	14.63	11.5	109
R8	12.7	3	15.49	12.15	84

Annexe 23 : L'indice de viscosité des raffinats (pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10)

Produits	Viscosité cinématique en (cSt) à 40°C	Viscosité cinématique en (cSt) à 100°C	L	H	Indice de viscosité (IV)
R2	13.21	2.81	15.49	12.49	62
R4	11.98	2.85	13.8	10.87	53
R7	12.25	3	13.8	10.87	53
R8	12.74	3	15.49	12.15	82

# ***Bibliographie***

**Bibliographie**

- [1] Ayel J., Born M.; Lubrifiants et fluides pour l'automobile, Technip, Paris, 1998
- [2] Schiling A. ; Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs T.1et T.2, Technip, Paris, 1962
- [3] Raazi M.R.; Characterization and Properties of Petroleum Fractions, 2005
- [4] Jacques Denis- Jean Briant-Jean-Claud Hipeaux ; Physico-Chimie des Lubrifiants , ED. Technip.1797
- [5] Theo Mang and Wilfried Dresel; Lubricants and Lubrication, 2nd Ed., 2007
- [6] Wuithier pierre « le pétrole, procédé de séparation tom 2 raffinage et génie chimique » édition tchnip. 27 rue dinoux paris , 1998
- [7] ASTM Annual Book of Standards, American Society for Testing and Materials; vol. 5, West Conshohocken, Pennsylvania, 2003
- [8] Riazi, M.R., Daubert T.E.; “Prediction of molecular-type analysis of petroleum fraction and coal liquids”; Ind. Eng. Chem. Proc., 25, 1009-1015, 1986
- [9] Elbashir, N.O., Zahrani S.M., Abdul Mutalib M.I., Abasaheed A.E.;“A method of predicting effective solvent extraction parameters for recycling of used lubricating oils”, Chem. Eng. Proc., 41, 765-769, 2002
- [10] Mehrkesh1 A. H., Hajimirzaee S., and Hatamipour M. S.; A Generalized Correlation for Characterization of Lubricating Base-oils from Their Viscosities; Thermodynamics and chemical engineering data, 18(4) 642-647, 2010
- [11] Wojciech K., Michat K.; GC/ Ms Application in the Structural Group Analysis of Basic Lubricant Oil, NAFTA – GAS, ROK LXVI, Sierpien, No.8711-718, 2010
- [12] Brandes G.; Brennstoff-Chem. 37, 263–267, 1956
- [13] Lepera M.E.; petroleum oil characterization using carbon type analyses infrared spectroscopy, NLGI spokesman, 400-409, 1969
- [14] JENKINS G.L.; Grease analyses using infrared and ultraviolet spectroscopy . SAE paper 709b, 1969
- [15] Burdett R.A.; Determination of aromatic hydrocarbons in lubricating oil fraction by far-ultraviolet absorption spectroscopy.In; Molecular spectroscopy, institute of petroleum George sell, londers, 30-41, 1954
- [16] Zlatotsvet T., Dobromir Y., Aleksandar D. and Petko P.; Estimation of measurement uncertainty for the determination of the total sulfur in petroleum and petroleum products in UV-fluorescent analysis; Petroleum & Coal, 54 (1) 14-23, 2012

- [17] Roy M., Mortier, Malcolm F., Fox Stefan Orszulik T.; Chemistry and Technology of Lubricants.
- [18] McGeehan J.A.; Proceedings of the 16th Colloquium on Tribology, TAE Esslingen, Germany, 2008
- [19] Jean Paul Canselier, "Energie et formulation", Les cahiers de formulation, pp. 61-62, vol. 13, Edition EDP Sciences, France.
- [20] Jean-Pierre Wauquier et Jean-Pierre Favennec, "Le raffinage du pétrole :
- [21] McKetta J.J.; Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Marcel Dekker, Inc, New York, 1989
- [22] Nelson W.L.; Petroleum Refining Engineering, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1978
- [23] Juan A., Sequeira Jr.; Lubricant Base Oil and Wax Processing, Marcel Dekker, New York, pp. 81-82, 1994
- [24] Lynch, Thomas R.; Process chemistry of lubricant base stocks (Chemical industries series), 2007
- [25] Che, S., Kessler R.; Update of the KTI Relube Process, Proceedings of the 6th International Conference on Used Oil Recovery and Reuse, Association of Petroleum Refiners, Buffalo, pp. 157-170, 1992
- [26] David S., Jonesa J., Steven A.; Treesea; Non-energy Refineries in Petroleum Processing, Springer New York, pp. 219-255, 2015
- [27] Cotton F.O., Brinkman D.W., Reynolds J. W., Goetzinger J. W., Whisman M. L.; Pilot-Scale Used Oil Re-refining Using a Solvent Treatment/ Distillation.
- [28] Magnabosco, L. M., et al., "The Mohawk-CEP Re-refining Process," proceedings of the 6th International Conference on Used Oil Recovery and Reuse, Association of Petroleum Refiners, Buffalo, NY, pp. 143-155, 1992.
- [29] Kargonov V.M., Papusha L.V., Shtein V.L., Laphin D.A.; The hydrocracking process in the oil production system; Chemistry and Tecnology of fuel and oils, Vol. 36, N°3, 1999
- [30] Miller S. J., Shippey M. A., M.Masada G.; Advances in Lube Base Oil Manufacture by Catalytic Hydroprocessing; NPRA National Fuels and Lubricants Meeting, Houston, 1992
- [31] Thompson S.; Stabilizing a hydrocracked lube oil by solvent extraction US 3781196 A, Sun Oil Co Pennsylvania, 1973
- [32] Bruce E., Stangeland; Sequential hydrocracking and hydrogenating process for lube oil production, US 4162962 A, Chevron Research Company, 1979
- [33] Al-Dahhan M.H., Larachi F., Dudukovic M.P., Laurent A. ; High-pressure tricklebed reactors ; a review, Ind. Eng. Chem. Res., 36, pp. 3292-3314, 1997

- [34] Ali M., Tatsumi A., Masuda T. ; Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports; *Applied Catalysis A: General*, 233: 77-90, 2002
- [35] Breyse M., Berhault G., Kasztelan S., Lacroix M., Mauge F., Perot G.; New aspect of catalytic functions on sulphided catalysts; *Catalysis Today*, 66:15-22, 2001
- [36] Calemme V., Peratello S., Perego C.; Hydroisomerization and hydrocracking of long chain nalkanes on Pt/amorphous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst; *Applied Catalysis A: General*, 190 : 207-218, 2000
- [37] Leonova E. , Gerasimova Yu., Danilova b. I. G., Noskova A. S.; Vacuum Gasoil Hydrocracking over Three\_Layered Packages Consisting of Supported Sulfide NiMo and NiW Catalysts ;*Catalysis in Industry*, Vol. 6, No. 4, pp. 320–328, 2014
- [38] Peng Chong, Yang Xuejing; Fang Xiangchen, Huang Xinlu; Cheng Zhenmin; Zeng Ronghui; Guo Rong; Development of Light Cycle Oil (LCO) Hydrocracking Technology over a Commercial W-Ni Based Catalyst; *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, Novel Technology*, Vol. 17, No. 4, pp 30-36, 2015
- [39] Usui K., Kidena K., Murata S., Nomura M., Trisunaryanti W. ; Catalytic hydrocracking of petroleum-derived asphaltenes by transition metal-loaded zeolite catalysts. *Fuel*, 83: 1899–1906, 2004
- [40] Qiang Wang a.b, Hao Ling a, Ben-xian Shen a, Kun Li b, Siau Ng c; Evaluation of hydroisomerization products as lube base oils based on carbon number distribution and hydrocarbon type analysis,
- [41] M.I.S. Sastry, Suman Mukherjee, Kapur G.S., Sarpal A.S., Jain S.K., Srivastava S.P.; Modified method for hydrocarbon type analysis of blended base stocks by infrared spectroscopy, *Fuel* 74, 1343–1346, 1995
- [42] Briant J., Denis J., Parc G.; *Rheological Properties of Lubricants*, Editions Technip, Paris, 1989
- [43] Avilino Sequeira Jr.; *Lubricant Base Oil and Wax Processing [M]*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1997
- [44] Michael J., Girgis Y., Peter Tsao; Impact of catalyst metal–acid balance in n-hexadecane hydroisomerization and hydrocracking, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 386–396, 1996
- [45] Marion C., Claude, Johan A., Martens; Monomethyl-branching of long n-alkanes in the range from decane to tetracosane on Pt/H-ZSM-22 bifunctional catalyst, *J. Catal.*, 190, 39–48, 2000

- [46] Martens J.A., Vanbutsele G., Jacobs P.A., Denayer J., Ocaoglu R., Baron G., Muñoz Arroyo J.A., Thybaut J., Marin G.B.; Evidences for pore mouth and key-lock catalysis in hydroisomerization of long n-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites, *Catal. Today*, 65, 111–116, 2001
- [47] Marion C., Claude, Gina Vanbutsele, Johan A., Martens; Dimethyl branching of long n-alkanes in the range from decane to tetracosane on Pt/H-ZSM-22 bifunctional catalyst, *J. Catal.*, 203, 213–231, 2001
- [48] Degnan T.F., Valyocsik E.W.; Production of high viscosity index lubricating oil; US5,075,269 patent, assigned to Mobil Oil, 1991
- [49] Lucien J., Dutot G.; Process for the preparation of lubricating base oil; US4, 906, 350 patent, assigned to Shell Oil, 1990
- [50] Kargonov V.M., Papusha L.V., Shtein V.L., Laphin D.A.; The hydrocracking process in the oil production system; *Chemistry and Technology of fuel and oils*, Vol. 36, N3, 1999
- [51] Esipko E.A., Martirosov R.A., Gonchoreko A. D., et al ; Catalytic hydrodewaxing of petroleum cuts; *TsNILTE neflek*, Moscow, 1982
- [52 ] Robeled J.A.; *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph 171, American Chemical Society, 1976
- [53] Radchenko E., Nefedorov B. K., Aliev R.R.; *Industrial catalys of hydrogenation process in petroleum refining*; Moscow, 1987
- [54] Nigmatulling R.G., Batyrov N.A., Vorob'ev A.A., Ol'kov P.L., Agrobaev Sh.T.; Selective hydrocracking of partially dewaxed raffinates; *Chemistry and Technology of fuel and oils*, Vol. 36, N1, 2000
- [55] Miller S. J.; New Molecular Sieve Process for Lube Dewaxing by Wax Isomerization, *Microporous Materials*, 2, 439–449, 1994
- [56] Jacob S. M.; Lube Base Oil Processing for the 21st Century, 4th Annual Fuels and Lubes Asia Conference, Singapore, 1998
- [57] Johnson E. S., Thomas K.; Excel Para lubes– Base Oils for Tomorrow, National Fuels and Lubricants Meeting, Houston, 1995
- [58] Cohen S. C., Mack P. D.; HVI and VHVI Base Stocks; The World Base Oils Conference, London, 1996
- [59] Moon W. S., Cho Y. R., Yoon C. B., Park Y. M.; VHVI Base Oils from Fuels Hydrocracker Bottoms
- [60] Hilbert T. et al.; Digital Refining (ExxonMobil and UOP, 2013), Aug 2013, [www.digitalrefining.com/article/1000830](http://www.digitalrefining.com/article/1000830), Accessed July 2014

- [61] Mang T.; Future Importance of Base Oils in Lubricants, 12th International Colloquium Tribology, Stuttgart/Ostfildern, 2000
- [62] Gasification News, Vol. IX No. 2, Hart; Energy Publishing, Houston, 2006
- [63] Bouchy C., Hastoy G., Guillon E., Martens J.A.; Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization; Oil & Gas Science and Technology ; Rev. IFP, Vol. 64, No. 1, pp. 91-112, 2009
- [64] Horvath I.T., John Wiley and Sons Dry M.E.; Fischer-Tropsch synthesis – industrial, in Encyclopedia of Catalysis, Vol. 3, 2003
- [65] Marcilly C. ; Procédés de conversion des charges lourdes, in Catalyse acido-basique, application au raffinage et à la pétrochimie, Technip, Paris , 2003
- [66] Calemma V., Corra S., Perego C., Pollesel P., Pellegrini L. Hydroconversion of Fischer-Tropsch waxes: Assessment of the operating conditions effect by factorial design experiments, Catal. Today 106, 282-287; 2005
- [67] Falabella Sousa-Aguiar, ab Fabio Bellot Noronhac and Arnaldo Faro;The main catalytic challenges in GTL (gas-to-liquids) processes Eduardo, Jr.d Catalysis Science & Technology, 1, 698–713, 2011
- [68] Silvy R.P. et al.; Oil Gas J. 108(28), (Petrobras, 2010), Aug 2010. Accessed July 2014
- [69] Craig J., Emmett; Poly alpha olefin compositions and process to produce poly alpha olefin compositions, WO2013055483 A1, Exxonmobil Chemical Patent Inc. 2013
- [70] Gavrilov M. N., Kazhokin E. M., Mokimov S.L.; Continuous process monitor for selective solvent extraction of oil with furfural; Tekhnologiya Tolivi Masel. N°5, 23-25, 1973
- [71] Marushkinov L. A., Bikkulov A. Z. et al. ; Treating lube oil fraction from mixed medium-sulfur crudes with n-methyl pyrrolidone; Tekhnologiya Tolivi Masel. N°10, 17-20, 1973
- [72] Singh H., Kishore K.; Solvent refining of medium viscosity distillate and changes in group chemical composition, J. Appl. Chem.; Biotechnol. 28 617–625, 1978
- [73] Faid M. K.; Research on New Solvents for Aromatics Extraction for Lubricating Oil; Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Vol. 37, No.2, pp. 225-247, 1982
- [74] De Lucas A., Rodríguez L., Sánchez P., Carnicer A.; Extraction of aromatic compounds from heavy neutral distillate lubricating oils by using furfural, Sep. Sci. Technol., 28 2465–2477, 1993

- [75] Vakili-Nezhaad G.R., Modarres H., Mansoori G.A.; Solvent extraction of aromatic components from lube-oil cut by *n*-methylpyrrolidone (NMP), Chem. Eng. Technol. 22, 847–853, 1999
- [76] Lukic J., Orlovic A., Spitteler M., Jovanovic J., Skala D.; Re-refining of waste mineral insulating oil by extraction with *N*-methyl-2-pyrrolidone, Sep. Purif. Technol., 51 150–156, 2005
- [77] De Lukas A., Rodriguez, Snchez P., Carnicer A. ; Extraction of aromatic compounds from heavy natural distillate lubricating oil by using furfural, Sep.Sci. Technol.28; 2465-2477, 1993
- [78] Magdy T., Zaky, Nermen H., Mohamed, Amal S., Farag; Separation of different paraffin wax grades using two comparative deoiling techniques; Fuel Processing Technology 88, 913–920, 2007
- [79] Magdy T., Zaky, Sahar M., Tawfik; Production of lubricating base oil from slop wax by different subsequent refining techniques; Fuel Processing Technology, Volume 92, Issue 3, 447-451, 2011
- [80].Espada J.J., Coto B., vanGrieken R., Moreno J.M; Simulation of pilot-plant extraction experiments to reduce the aromatic content from lubricating oil, Chem. Eng.Process; 47,1398–1403, 2008
- [81] Rahman M., Mikitenko P., Asselineau L.; Solvent extraction of aromatics from middle distillates; Chemical Engineering Science 39,1543–1558; 1984
- [82] Letcher T.M., Zondi S., Naicker K.; Liquid–liquid equilibria for mixtures of (furfural + an aromatic hydrocarbon + an alkane) at  $T = 298.15$  K, J. Chem. Eng. Data 48 23–28, 2003
- [83] Morawski P., Letcher T.M., Naicker P.K., Domanska U.; Liquid–liquid equilibria for mixtures of (furfural + a chlorinated aromatic compound + *n*-alkane) at  $T = 298.15$  K, J. Chem. Eng. Data 48, 822–826, 2003
- [84] Coto B., van Grieken R., Pena J.L., Espada J.J; A model to predict physical properties for light lubricating oils and its application to the extraction process by furfural, Chem.Eng.Sci.; 61, 4381–4392, 2006
- [85] Abdul-Halim A.K. M. and Amal Khalid Shehab K.S.; Viscosity Index Improvement of Lubricating Oil Fraction (SAE – 30), IJCPE, Vol.9 No.3, (September), 51-57, 2008
- [86] Abdul-Halim A. K., Hussain K. H, and Rafal J. S., The Effect of Solvent Extraction of Light Lubricating Oil on Viscosity Index and Chemical Composition; IJCPE, Vol.8 No.4, (December), 1-12, 2007

- [87] Lukic J., Orlovic A., Spitteler M., Jovanovic J., Skala D.; Re-refining of waste mineral insulating oil by extraction with *N*-methyl-2-pyrrolidone, *Sep. Purif. Technol.* 51, 150–156, 2005
- [88] SeGupta Li P.; Entropy-driven selective ion exchange for aromatic ions and the role of co-solvents, *Colloids Surf. A* 191, 123–132, 2001
- [89] Fakhr-Hoseini SM., Tavakoli T., Hatamipour MS. ; Extraction of aromatic hydrocarbons from lube oil using n-hexane as a co-solvent; *Sep Purif Technol*; 66:167-70, 2009
- [90] Hatamipour M.S., Fakhr Hoseini S.M, Tavakkoli T., Mehrkesh A.H.; An energy-saving opportunity in producing lubricating oil using mixed – solvent in simulated Rotary Disc Contacting (RDC) extraction tower energy 35, 2130-2133, 2010
- [91] FakhrHoseini S. M., Hatamipour M. S., Tavakkoli T., Montahace A.; Experimental liquid-liquid equilibrium of (lube cut + furfural +2, 2, 4, tri-methyl pentane) ternary system from T=50 and 70 °C and simulation with NRTL”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (20), 9325-9330, 2009
- [92] Raman N. S., Singhal S. K., Basu B., Extraction of aromatics from hydrocarbon oil using N-methyl, 2-pyrrolidone and co-solvent”, US patent, 201 00 243533, 2010
- [93] Costandi A., Audeh, Israel J., Heilwel; James R.; White. Solvent extraction production of lube oil ractions ; US patent,4381234, 1983
- [94] : Renon-Pausntz- *Chem. Eng. Science*, 22-299, 1967
- [95].Handlos, A.E., and Baron T.; Mass and heat transfer from drops in liquid-liquid extraction; *A.L.Ch.E. Journal*, 3, 127-136, 1957
- [96]Lee Y.L., Maa J.R., and Yang Y.M.; The effect of a surfactant on mass transfer in extraction column; *J.Chem. Eng. Japan*, 31, 340-346, 1998
- [97].West F.B., Harrman A.J., Chong A.T., Thomas, L.E.K.; Addition agents and interfacial barriers in liquid-liquid extraction; *Ind. Eng. Chem.*, 44, 625-631, 1952
- [98].Garner F.H., Hale A.R.; The effects of surface active agents in liquid extraction processes; *Chem.Eng. Sci.*, 2, 157-163, 1953
- [99] Abolghasemi, Hossein; Moosavian, Mohammad Ali, Radpour, Saeid Reza; The Effects of a Surfactant Concentration on the Mass Transfer in a Mixer-Settler Extractor. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* Vol. 25, No.4, 2006
- [100] Mulyono P, Muliati S.; Effect of surfactant on Single drop Mass Transfer in liquid – liquid extraction; *AJChE*, vol. 7, N° 1, 1-7, 2007
- [101] Horgn J. S., Maa J.R.; The effect of a surfactant on mixer-settler operation; *J. Chem. Tech., Biotechnol.* , 36,15-26, 1986

- [102].Huang W.S., kintner R.C.; Effects of surfactants on mass transfer inside drops; A.I.C.H.E. Journal, 15 735-744, 1969
- [103].MCCabe,W.L., Smith J.C., and Harriott P.; Unit operation of chemical engineering, 5<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill Book Co., Singapore, 1993
- [104]. Brodkey R.S., Hershey H.C.; Transport phenomena: A Unified Approach, McGraw-Hill Book Company, New York. 1988
- [105] Bengenl. F.; German patent application, O.Z. 124438, 1940
- [106] Desiraju G. R.; Chemistry Beyond the Molecule, Nature 412:397; 2001
- [107] Rogers T. H., Brown J. S., Diekman R., Kerns G. D., Urea Dewaxing Gets More Emphasis; Petroleum Refiner 36(5):217–220, 1957
- [108] Kobe K. A., Domask W. G., Extractive Crystallization—A New Separation Process; Part I. Theoretical Basis, Petroleum Refiner 31(3):106–113, 1952
- [109] Marquart J. R., Dellow G. B., Freitas E. R.; Determination of Normal Paraffins in Petroleum Heavy Distillates by Urea Adduction and Gas Chromatography; Analytical Chemistry, 40:1633–163, 1968
- [110] Redlich O., Gable C. M., Dunlop A. K., Millar R. W.; Addition Compounds of Urea and Organic Substances; Journal of the American Chemical Society 72:4153–4160, 1950
- [111] Kobe K. A., Domask W. G.; Extractive Crystallization—A New Separation Process; Part II. Thermodynamic Considerations, Petroleum Refiner 31(5):151–157, 1952
- [112]. Kobe K. A and W. G. Domask, “Extractive Crystallization—A New Separation Process;Part III,” Petroleum Refiner 31(7):125–129, 1952
- [113] Marechal J., de Radzitzky P.; Some Aspects of Urea Dewaxing of Middle and Heavy Distillates; Journal of the Institute of Petroleum 46(434), 33–45 1960
- [114] Gopalan K. V., Study of Urea-Reaction for Dewaxing of Washed Blue Oil from Indian Crude Oil; Proceedings of the 4th World Petroleum Congress, vol. V, Section IIIB, Paper 6, pp. 155–167, 1955
- [115] Champagnat A., Laugier J., Rollin Y., Vernet C., La Cristallisation Extractive par L’Uree dans les Operations de Raffinage du Petrole; Proceedings of the 4<sup>th</sup> World Petroleum Congress, vol. V, Section IIIB, Paper 1, pp. 53–70, 1955
- [116] White M. A.; Origins of Thermodynamic Stability of Urea:Alkane Inclusion Compounds, Canadian Journal of Chemistry 76:1695–1698, 1998
- [117] Hoppe A.; Dewaxing with Urea in Advances in Petroleum Chemistry and Refining, vol. VIII (New York: Interscience Publishers, 193–234, 1964

- [118] Urum K.; Pekdemir T.; Çopur M.; Surfactants treatment of crude oil contaminated soils; *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 456–464, 2004
- [119] Kouziaev V.; Analyse et caractérisation des fractions pétrolières, Travaux pratiques, Boumerdes, 1973
- [120] Xavier Normand, Treil A. ; Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole, Tome 2, Editions TECHNIP, p. 342, 1978
- [121] Vinogradov V., Kiritcheko I., Melconian R. ; Chimie colloïdale, Travaux pratiques, Algérie, Boumerdes, 117-120, 1981
- [122] Kisselev B., Korj A., Kouziaev V.; travaux de laboratoire sur la technologie du pétrole et du gaz, (partie 2), 1987