

UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA

Faculté des Sciences et Technologie et Sciences de la matière

Département de Génie des Procédés



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Raffinage et technologie des hydrocarbures

Présenté Par :

KHATTARA Salah

BOUCHENE Aissa

Thème

**Optimisation des paramètres du procédé
de déparaffinage à l'urée des huiles
lubrifiantes au niveau de laboratoire**

Soutenu publiquement

Le : 24/06/2013

Devant le jury :

M. KAHOUL Fares

Président

UKM Ouargla

M.SIBOUKEUR Hicham

Examineur

UKM Ouargla

M^{elle}. IZZA Hidaya

Encadreur

UKM Ouargla

Année Universitaire : 2012 /2013

remerciements

Nous remercions en premier lieu notre Dieu de nous avoir aidés dans notre travail.

Nous tenons à remercier vivement notre encadreur M^{elle} IZZA.H pour avoir proposé et suivi ce travail et nous n'oublions jamais son aide et sa sympathie qui nous touchée. Encore une fois merci.

Nous remercions vivement M.Saidi, le chef de laboratoire de valorisation des ressources sahariennes(VPRS) et son équipe.

Nous remercions tous qui nous ont aidés de près ou de loin.

Enfin nous tenons à remercier vivement le président et le membre de juré pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Liste des tableaux

Tableau n°	titre	page
I.1	Rendement de l'adsorbat en paraffines normales	8
I.2	Résultats du déparaffinage à l'urée	10
II.1	Propriétés et caractéristiques des produits utilisés	17
III.1	caractéristique d'huile	26
III.2	Charge du réacteur de l'expérience 1	27
III.3	bilan matière de l'expérience 1	27
III.4	Charge du réacteur de l'expérience 2	28
III.5	bilan matière de l'expérience 2	28
III.6	Charge du réacteur de l'expérience 3	29
III.7	bilan matière de l'expérience 3	29
III.8	Charge du réacteur de l'expérience 4	10
III.9	bilan matière de l'expérience 4	10
III.10	Charge du réacteur de l'expérience 5	33
III.11	bilan matière de l'expérience 5	33
III.12	Charge du réacteur de l'expérience 6	34
III.13	bilan matière de l'expérience 6	34
III.14	rapport entre l'urée et les paraffine	37
III.15	caractéristiques des produits obtenus	37

Liste des photos

Photo n°	titre	Page
II.1	représentation de l'installation	19
II.2	filtration du mélange à l'aide de filtre à vide	20
II.3	l'urée avec les paraffines se forme de complexe	20
II.4	lavage de fraction déparaffiné pour éliminée l'urée	21
II.5	récupération de solvant	21
II.6	paraffine obtenue après la décomposition	22
II.7	appareille de mesure de point découlement	24

Liste des figures

Figure n°	titre	page
I.1	Production de paraffines normales par le procédé Edeleanu à l'urée.	9
I.2	Production de paraffines normales par le procédé B.P. aux tamis	11
I.3	représentation schématique d'une paraffine normale incluse dans un cristal hexagonal d'urée.	14
III.1	Courbe de rendement en paraffine obtenue on fonction de rapport massique d'urée par rapport a la fraction a déparaffinée	31
III.2	Courbe de rendement de huile déparaffinée on fonction de rapport d'urée par rapport a la fraction a déparaffinée	32
III.3	Courbe de rendement de paraffine obtenue on fonction de rapport massique l'activateur par rapport à la fraction a déparaffinée	35
III.4	Courbe de rendement de huile déparaffinée on fonction de rapport de l'activateur par rapport a la fraction a déparaffinée	36

Sommaire

Pages

INTRODUCTION	1
CHAPITRE-I : traitement des huiles lubrifiantes	
I.1.-Généralité sur le traitement des huiles lubrifiantes.....	3
I.1.1- La distillation fractionnée sous vide.....	3
I.1.2-L'extraction de l'asphalte du résidu sous vide par le solvant sélective propane	3
I.1.3-L'extraction des aromatiques des coupes lubrifiantes par lessolvants sélectifs.....	3
I.1.4-L'extraction des paraffines et cires des coupes lubrifiantes.....	4
I.1.5-Les traitements de finition des huiles lubrifiantes et paraffines.....	4
I.2 -Les différents procédés de déparaffinage.....	4
I.2.1-L'extraction des paraffines par les solvants sélectifs.....	4
I.2.2-Procédé Dilchill.....	5
I.2.3-Déparaffinage par solvants chlorés.....	6
I.2.4-Déparaffinage au propane.....	6
I.2.5-Déparaffinage catalytique	6
I.2.6-Extraction des paraffines normales (n-alcanes).....	6
I.2.6.1-Extraction par l'urée.....	7
I.2.6.2-Extraction par les tamis moléculaires.....	9
I.3.Destination du procédé de déparaffinage par l'urée au niveau de laboratoire	12
I.3.2-facteur principaux du procédé.....	12
I.3.2.1-Mécanisme de la formation du complexe de l'urée avec les paraffines normales.....	12
I.3.2.2-Charge et proportion de l'urée.....	14
I.3.2.3-Activateurs du procédé.....	15
I.3.2.4-Température du procédé.....	15
I.3.2.5-Solvants.....	16
I.3.2.6-Contact et durée du contact	16
CHAPITRE-II : matériels et méthode	
II.1.Matériels et réactifs.....	17
II.1.1.appareillage.....	17

II.1.2.produits utilisés.....	17
II.2. but de l'expérience.....	18
II.3.Procédé de l'expérience.....	18
II.3.1Choix du procédé.....	18
II.3.2.Description du procédé à l'échelle laboratoire.....	18
II.3.2.1 Déroulement de l'expérience.....	18
II.3.2.2. filtration du mélange et lavage de l'adduct.....	19
II.3.2.3.lavage du filtrat.....	20
II.3.2.4. récupération du solvant.....	21
II.3.2.4.Décomposition du complexe.....	22
II.3.2.5. le rapport entre le complexe et les paraffines obtenues.....	22
II.3.3. détermination des caractéristiques des produits obtenus.....	22
II.3.3.1. détermination du taux de pureté des paraffines obtenues	22
II.3.3.2. mesure de la densité des produites obtenue.....	23
II.3.3.3. mesure de l'indice de réfraction.....	23
II.3.3.4. mesure de point découlement des huiles.....	24

CHAPITRE-III : Résultats et discussions

III.1-caractéristiques de l'huile (spindle).....	26
III.2-Optimisation des paramètres de déparaffinage.....	26
III.2.1. variation de la quantité d'urée par rapport à l'huile à déparaffiner.....	27
III.2.1.1.Bilan matière du procédé pour un rapport massique d'urée par rapport à la charge est de 100/100 (% mass.).....	27
III.2.1.2.Bilan matière du procédé pour un rapport massique d'urée par rapport à la charge est de 150/100 (% mass.).....	28
III.2.1.3.Bilan matière du procédé pour un rapport massique d'urée par rapport à la charge est de 250/100 (% mass.).....	29
III.2.1.4.Bilan matière du procédé pour un rapport massique d'urée par rapport à la charge est de 300/100 (% mass.).....	30
III.2.2. variation de la quantité d'activateur par rapport à l'huile à déparaffiner.....	33
III.2.2.1.Bilan matière du procédé pour un rapport massique de l'activateur par rapport à la charge est de 100/100 (% mass.).....	33
III.2.2.2. Bilan matière du procédé pour un rapport massique de l'activateur par rapport à la charge est de 150/100 (% mass.).....	34

III.3.Détermination le rapport entre l'urée et les paraffine obtenue.....	37
III.4.Détermination des caractéristiques des huiles déparaffinée.....	37
III.4.1.Détermination de la densité et l'indice de réfraction.....	37
III.4.2.Détermination de Point découlement.....	38
III.4.3.Détermination du taux de pureté de la paraffine obtenue	38
CONCLUSION	39

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

Introduction générale

Le raffinage de pétrole est une industrie lourde qui transforme le brut en produits énergétiques, tels que carburants et combustibles, et en produits non énergétiques, tels que matières premières pétrochimiques, lubrifiants, paraffines et bitumes. Les produits sont ensuite acheminés vers le consommateur final, soit directement, soit à travers un réseau de distribution comprenant notamment des dépôts et des stations-service.

La transformation des pétroles bruts s'effectue dans les raffineries, qui sont plus ou moins complexes selon la gamme des produits fabriqués et selon la qualité des pétroles bruts comparée aux exigences du marché.

La complexité d'une raffinerie se traduit par le nombre d'unités de fabrication. Ces unités utilisent des procédés physiques ou chimiques que l'on peut classer en trois catégories, les procédés de séparation, procédés de transformation, et les procédés d'épuration. Ainsi, les processus continus d'une raffinerie simple comporte d'abord une épuration du pétrole brut, puis une séparation par distillation en produits blancs (distillats légers, moyens) et en produits noirs (résidus lourds).

Il est courant de dire que la consommation des lubrifiants est en fonction du développement industriel, et l'on pourrait aussi bien ajouter que la qualité des lubrifiants est liée aux progrès techniques. Les machines modernes issues de ces progrès exigent, en effet, des lubrifiants doués de propriétés bien définies et sélectionnés en qualité, car ces machines toujours plus rapides fonctionnent souvent dans des conditions difficiles, certains même dans des conditions peu habituelles de très hautes ou très basses températures, de très fortes ou très basses pressions...Elles exigent alors des lubrifiants spéciaux.

Mais au fur et à mesure que les machines se perfectionnent, les utilisateurs se montrent de plus en plus exigeants. Il ne suffit pas que la machine fonctionne sans aléas encore faut-il qu'elle soit économique et ne nécessite qu'un minimum d'entretien.

Pour répondre à ces exigences, la machine à son tour, réclame des qualités exceptionnelles du lubrifiant. Dans le cas des moteurs à combustion interne par exemple, non seulement il est demandé à l'huile de lubrification de jouer son rôle de lubrifiant et naturellement sans se

détériorer trop vite, mais aussi de protéger les organes des moteurs contre l'agressivité de l'air, du combustible et des produits de la combustion.

Ces divers et multiples problèmes ont amené à s'en sortir de l'empirisme pour étudier par des méthodes scientifiques et techniques, la lubrification et la fabrication d'huile de graissage répondant aux exigences des machines modernes.

Dans notre étude on va réaliser un procédé de déparaffinage par l'urée à l'échelle laboratoire pour diminuer le point d'écoulement de notre huile. En optimisant les paramètres du procédé tel que :

- ✓ Variation du taux d'urée par rapport à l'huile à déparaffiner ;
- ✓ Variation du taux d'activateur par rapport à l'huile à déparaffiner.

La matière première traitée, provenant du pétrole «brut mixte d'Arzew », est le distillat sous vide léger (spindle).

I.1. Généralité sur le traitement des huiles lubrifiantes :

On constate en effet que la préparation des huiles lubrifiantes à haut indice de viscosité, pour l'automobile et l'aviation, à partir d'un résidu de distillation atmosphérique, nécessite 5 opérations principales Ce sont :

I.1.1- La distillation fractionnée sous vide :

La distillation fractionnée sous vide de résidu atmosphérique pour sélectionner les coupes d'hydrocarbures aux viscosités convenables pour les divers emplois des huiles. Cette distillation, donne d'abord, en tête de colonne une coupe de gas-oil lourd. On recueille d'autre part, prélèvements latéraux, 3ou 4 coupes de distillats dont la viscosité moyenne. Le fond de la colonne, qui est le résidu de la distillation sous vide, est une huile noire épaisse que sera la matière premier des huiles lubrifiantes très visqueuse appelées 'bright stocks'. ces dernières sont utilisées pour l'épaississement des huiles moteurs les plus visqueuses et pour la lubrification des cylindres des machines et locomotives à vapeur. Le résidu de distillation sous vide est aussi une matière première que l'on emploie en grande quantité pour la préparation des bitumes [1, 2, 3, 4].

I.1.2-L'extraction de l'asphalte du résidu sous vide par le solvant sélectif le propane :

Cette opération fournit un brai asphaltique précipité par le propane et une huile claire très épaisse, mais bien désasphaltée dissoute dans ce même solvant.

Le brai pourra être utilisé en mélange avec le résidu sous vide pour la préparation certains bitumes routiers ou industriels. Quant à l'huile désasphaltée, elle est désormais justiciable exactement des mêmes traitements d'amélioration que les distillats d'huiles lubrifiantes [1, 2, 3, 4].

I.1.3-L'extraction des hydrocarbures aromatiques des coupes lubrifiantes par les solvants sélectifs :

Les coupes lubrifiantes dont nous disposons (distillats sous vide et huile désasphaltée) contiennent, en quantité variable suivant les pétroles bruts, des hydrocarbures dont la viscosité varie beaucoup avec la température. Cela se traduit par un indice de viscosité insuffisant pour l'emploi ultérieur de ces huiles qui auront à lubrifier des moteurs très chauds.

Ces coupes brutes de distillation sont d'autre part très altérables à la chaleur et s'oxydent facilement en présence d'air, elles sont susceptibles de laisser précipiter des dépôts

charbonneux très préjudiciables au bon écoulement de l'huile dans les canaux de circulation et à la lubrification elle-même.

Les composés altérables à la chaleur et à mauvaise indice de viscosité, sont pratiquement les mêmes. Ce sont surtout les hydrocarbures aromatiques, ou plutôt, devrait-on dire, les hydrocarbures prédominance aromatique, car les hydrocarbures lourds rencontrés au niveau des huiles lubrifiantes sont de compositions fortes complexes.

Il a été possible de trouver des solvants sélectifs qui permettent, par l'extraction de ces fractions indésirables, d'élever au voisinage de 100, l'indice de viscosité des huiles lubrifiantes, c'est-à-dire de l'amener pratiquement à celui des meilleures huiles de Pennsylvanie et de donner en même temps à ces lubrifiants une stabilité thermique presque suffisante pour permettre leur emploi au graissage des moteurs d'automobile ou d'aviation. Les solvants sélectifs utilisés dans l'industrie sont surtout le furfurole, phénol, N-méthyl pyrrolidone [1, 2, 3, 4].

I.1.4-L'extraction des paraffines et cires des coupes lubrifiantes:

L'extraction précédente a laissé dans les coupes lubrifiantes des hydrocarbures paraffiniques dont l'indice de viscosité est très élevé et qui sont, en même temps, très stables à la chaleur. Malheureusement, ces hydrocarbures sont solides aux températures ambiantes. Ils forment dans le mélange que constitue la coupe lubrifiante un réseau cristallin qui enserre dans ses alvéoles les parties liquides de cette coupe, l'empêchant par conséquent de couler et de pouvoir être utilisée dans les circuits de lubrification [1, 2, 3, 4].

I.1.5-Les traitements de finition des huiles lubrifiantes et paraffines :

Les huiles et paraffines ayant subi les opérations précédentes n'ont pas, en général, toutes les caractéristiques convenables pour les divers emplois auxquels on les destine. Il sera généralement nécessaire de les clarifier et de les stabiliser en éliminant quelques éléments hétérogènes ou instables qu'elles peuvent encore contenir [1, 2, 3, 4].

I.2 -Les différents procédés de déparaffinage :

I.2.1-L'extraction des paraffines par les solvants sélectifs :

Le déparaffinage des stocks d'huile de base lubrifiante est nécessaire pour s'assurer que l'huile présentera une viscosité correcte à des températures ambiantes inférieures. Ce procédé est utilisé lorsque les bruts riches en paraffine sont traités. Le déparaffinage au solvant prévaut surtout. Dans ces unités, les constituants à point d'écoulement élevé (principalement

les paraffines) sont retirés des flux de raffinat. La charge de l'huile est diluée avec du solvant de viscosité inférieure, refroidie jusqu'à ce que la paraffine soit cristallisée, et ensuite filtrée pour retirer la paraffine. Les solvants utilisés pour le procédé incluent du propane et des mélanges de méthyle éthyle cétone (MEC) avec du méthyle isobutyle cétone (MIBC), du toluène ou des hydrocarbures chlorés. Le solvant est récupéré de l'huile et de la paraffine cristallisée par chauffage, du flashage à deux étages, suivi d'un stripage à vapeur. La paraffine est retirée des filtres, mélangée puis conduite à une unité de récupération de solvant pour séparer le solvant de la paraffine [1, 2, 3, 4].

I.2.2-Procédé Dilchill :

C'est un perfectionnement du procédé classique méthyl-éthyl- cétone/toluène dans lequel une partie des "chillers" à double enveloppe et racleurs est remplacée par un "cristalliseur", vaste récipient dans lequel l'alimentation est refroidie par introduction de solvant froid tandis qu'une certaine agitation est maintenue, de façon à assurer une bonne croissance des cristaux de paraffine en évitant de les briser comme cela risque de se produire dans les "chillers". On peut ainsi, en jouant sur les conditions de refroidissement et d'agitation, obtenir une structure des cristaux qui conduise à des vitesses de filtration accrues [1, 2, 3, 4].

I.2.3-Déparaffinage par solvants chlorés :

Ce sont principalement le trichloréthylène $C_2H_3Cl_3$ et le dichloro-éthane $C_2H_4Cl_2$. La densité de ces corps est assez élevée (1,3 à 1,5), ce qui rend facile la séparation de la paraffine par centrifugation, car il existe une grande différence de densité entre les phases séparées. La phase huile se trouve à la périphérie de la centrifugeuse et la phase paraffine au milieu. La vitesse de rotation est de 8 000 à 9 000 tours par minute au lieu de 17 000 avec le solvant essence autrefois.

Depuis 1950, il semble qu'il y a pas eu une construction des d'installations de déparaffinage utilisant des centrifuges. Les solvants chlorés précédents ne sont donc plus employés que dans des installations construites avant la guerre. Par contre, la société Edeleanu a mis au point vers 1960 l'utilisation d'un mélange de solvants chlorés qui précipite la paraffine et les cires sous une forme qui peut être séparée dans des filtres rotatifs du type usuel. Ce mélange est constitué par du dichloro-méthane CH_2Cl_2 , jouant le rôle d'anti solvant, et du dichloréthane $C_2H_4Cl_2$, jouant le rôle de solvant. Un certain nombre d'unités industrielles utilisant ce procédé ont été construites en Europe au cours des dernières années. [1, 2, 3, 4].

I.2.4-Déparaffinage au propane :

La solubilité de la paraffine dans les hydrocarbures légers décroît si la masse moléculaire de ces hydrocarbures croît. De ce point de vue, le propane paraît moins intéressant que des corps plus lourds. Mais, par suite de sa faible viscosité, il est nécessaire de n'utiliser que peu de propane et il donne une cristallisation de la paraffine très favorable à une bonne filtration et un bon lavage.

Dans l'ensemble, une unité de déparaffinage au propane, les principales différences sont :

- Le propane bouillant à 45° C, on est obligé d'avoir une installation sous pression pour le maintenir liquide. En particulier, la construction des filtres est plus délicate.
- On peut effectuer le refroidissement de la charge en évaporant directement dans la masse une partie du propane qui sert ainsi d'agent réfrigérant. Cette évaporation se fait dans des chillers spéciaux, ayant un meilleur coefficient d'échange.
- Par suite de sa faible température de distillation, la récupération du propane sera plus facile que celle du mélange cétone-toluène [1, 2, 3, 4].

I.2.5-Déparaffinage catalytique :

Il est possible de déparaffiner une matière première à lubrifiants par hydrocraquage sélectif. Ce dernier est effectué grâce à un catalyseur à base de tamis moléculaires de telle sorte que seules les paraffines normales sont craquées en gaz ou produits légers. Il est ainsi possible d'atteindre de très bas points d'écoulement (- 30° C à - 50° C) qui ne pourraient être obtenus par déparaffinage aux solvants. Par contre, la paraffine est détruite et ne peut être récupérée [1, 2, 3, 4].

I.2.6-Extraction des paraffines normales (n-alcanes) :

Rappelons que les hydrocarbures paraffiniques, dont la formule est en chaîne droite, sans ramifications, sont dits "paraffines normales" ou encore "n-alcanes" alors que ceux dont la formule comporte des ramifications sont dénommés "isoparaffines"

Les paraffines normales sont aujourd'hui recherchées pour des usages dont l'importance est devenue très notable.

On a besoin en effet de paraffines normales de C₁₀ à C₁₃ pour la préparation de détergents dits "biodégradables". Ce sont également des paraffines normales, mais cette fois de C₁₄ à C₁₈ que l'on utilise pour la préparation de plastifiants très appréciés tels que les éthyl- ou phényl-sulfonates d'alcanes. Enfin la fabrication de protéines à partir du pétrole, fait intervenir aussi

les paraffines normales pour la nutrition et la croissance des microorganismes riches en protéines. Un des deux procédés industriels en usage en 1971 pour la fabrication des protéines nécessitent en effet une extraction préalable des paraffines normales de la coupe pétrolière choisie.

Cette extraction des paraffines normales est réalisée par adsorption sélective. Quand on opère en phase liquide, l'adsorption peut être faite par des cristaux d'urée, mais si on opère en phase gazeuse on est amené à employer des tamis moléculaires [1, 2, 3, 4].

I.2.6.1-Extraction par l'urée :

Les cristaux d'urée sont à forme tubulaire, leur section est hexagonale avec un diamètre intérieur moyen de $4,7 \text{ \AA}$. Bentgen a signalé le premier que les hydrocarbures à plus de cinq atomes de carbone ne peuvent s'introduire dans ces cristaux tubulaires que si leur formule est linéaire. Après avoir pénétré à l'intérieur de ces cristaux, ils y sont même retenus. Cela tient à ce que la section droite d'une paraffine normale a un diamètre moyen de $4,9 \text{ \AA}$, suffisamment voisin de celui du tube hexagonal des cristaux d'urée. Les molécules d'iso-paraffines et des hydrocarbures cycliques ont une section droite dont le diamètre est toujours supérieur à $5,6 \text{ \AA}$.

L'ensemble cristal d'urée et chaînes de paraffines normales, plus ou moins longues, enfilées à l'intérieur a reçu le nom d'adduct.

La société allemande Edeleanu a construit quelques unités industrielles utilisant l'urée et qui permettent de séparer les paraffines normales en quatre étapes :

- Formation de l'adduct entre 18° et 40° C
- Séparation de l'adduct et de la matière première privée des paraffines normales
- Décomposition de l'adduct qui libère les paraffines normales
- Récupération de l'urée et des solvants utilisés.

La figure I.1 représente le fonctionnement d'une telle installation où la réaction de Bentgen est fortement accélérée grâce à l'emploi de Solvants activateurs.

La solution aqueuse d'urée saturée à 70° C est en effet accompagnée de méthanol et le distillât matière première est lui-même dissous dans le chlorure de méthyle.

Au moment du chargement, la solution d'urée est chauffée à 80° C . La formation de l'adduct est réalisée par agitation très violente et refroidissement simultané à moins de 40° C dans une succession de réacteurs du mélange des produits ci-dessus auxquels on ajoute une fraction du

filtrat obtenu après séparation de l'adduct. De cette façon, il est possible de maintenir la concentration de solides dans le mélange aussi basse qu'il convient, c'est-à-dire 20 à 25 % sans être obligé de faire appel à des quantités supplémentaires de solvant frais. Le refroidissement est obtenu par évaporation du chlorure de méthyle.

Il est important d'obtenir dans cette phase de fabrication une granulation convenable de l'adduct afin de faciliter ultérieurement sa filtration et son lavage sur le tambour de filtre rotatif placé à la suite de chaque réacteur.

Après filtration, les opérations se poursuivent par évaporation du solvant contenu dans le filtrat, ce qui permet d'une part de récupérer le solvant et d'autre part d'obtenir en résidu, des hydrocarbures dont la formule n'est pas en chaîne droite. L'adduct est lavé avec le solvant ci-dessus, avant d'être décomposé par chauffage. La solution d'urée est alors décantée et recyclée dans l'installation alors que les paraffines normales en solution sont recueillies séparément. Le solvant en sera chassé par évaporation.

On peut voir sur le tableau I.1, ci-après que la sélection est très bonne et que l'adsorbat contient au moins 95 % de paraffines normales.

Tableau.I.1: Rendement de paraffines normales dans l'adsorbat [2] .

	Limites de distillation	Nombre de C	% de paraffines normales dans l'adsorbat
Pétrole lampant	190°C-240° C	C ₁₀ à C ₁₆	96
Gas-oil	250°C-325° C	C ₁₅ à C ₂₂	95
Huile spindle	300°C-400° C	C ₁₈ à C ₂₈	95
Huile de recyclage	250°C-400° C	C ₁₄ à C ₃₀	95

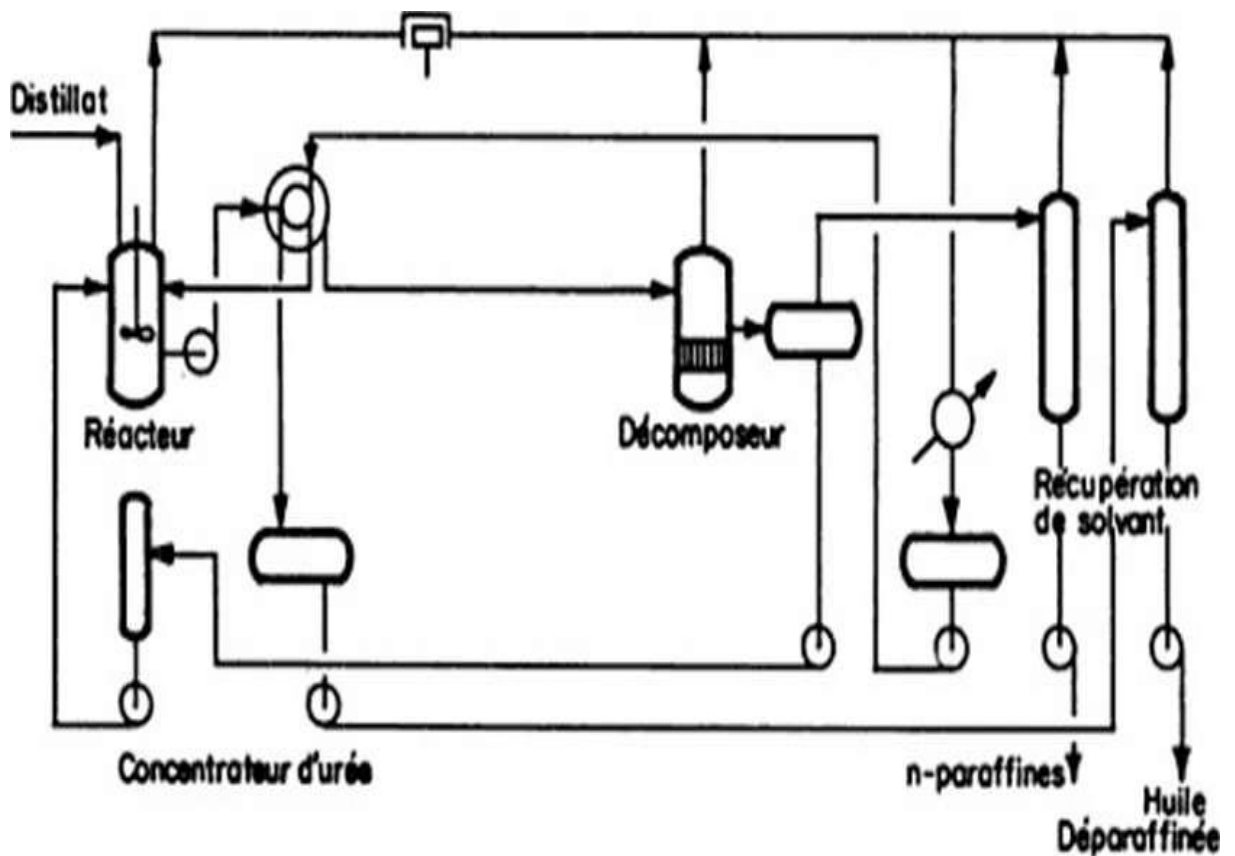


Figure.I.1: Production de paraffines normales par le procédé Edeleanu à l'urée [2].

I.2.6.2-Extraction par les tamis moléculaires :

Ces tamis sont des corps poreux que l'on prépare à partir de silico-aluminates métalliques naturels ou artificiels qui portent le nom de "zéolithes". Suivant la zéolithe de départ, le diamètre des pores peut s'étager entre 4 et 15 Å et quelquefois plus, mais à partir d'une zéolithe déterminée il est toujours le même tableau Résultats du déparaffinage à l'urée. Voir le tableau I.2

Tableau. I.2: Résultats du déparaffinage à l'urée [2].

	Gas-oil léger	Gas-oil lourd	Huile spindle
<u>Matière première</u>			
Masse volumique à 15°C	0.817	0.899	0.864
Point d'écoulement (°C)	- 3°	0°	+ 7°
Paraffines (%)	3, 5	4,3	9,2
Limites de distillation	240° C-330° C	250° C-390° C	300° C-370° C
<u>Huile déparaffinée</u>			
Rendement (% pds)	68	85	75
Masse volumique à 15°C	0.839	- 22° C	0.887
Point d'écoulement (°C)	- 46° C		- 48° C
<u>Produit adsorbé</u>			
Rendement (% pds)	32	15	25
Masse volumique à 15°C	0.776		0.796
Point d'écoulement (°C)	+ 12° C	+ 29° C	+ 31° C

L'expérience montre que si le métal est alcalino- terreux et plus particulièrement du calcium, le tamis moléculaire obtenue par déshydratation à des pores dont le diamètre est de 5 Å°.

Il existe un bon nombre de procédés industriels d'adsorption des paraffines normales par les tamis moléculaires et les plus connus portent les noms de Molex, B.P., Isosiv et Ensorb. Nous décrivons succinctement le procédé B.P.

Dans la première phase de travail, la matière première, pétrole ou gas-oil, est entièrement vaporisée dans un four classique, en présence d'une petite quantité d'azote qui passera avec elle dans le tamis moléculaire. L'installation comporte cinq récipients contenant tous la même quantité de tamis moléculaires et, lorsque le premier d'entre eux a reçu le volume convenable de vapeurs de gas-oil, on passe au suivant afin d'assurer la continuité de l'alimentation [2].

Le premier récipient est alors disponible pour la deuxième phase de travail qui est la purge des produits qui n'ont pas été adsorbés, autrement dit de ceux qui ne sont pas des paraffines normales. Cette purge s'effectuera avec de l'azote préalablement chauffé.

Une fois cette purge effectuée, on procède à la troisième phase du travail qui est la désorption des paraffines normales retenues sur les tamis moléculaires. On emploie alors du pentane normal chaud qui sera récupéré ensuite par évaporation.

Les tamis moléculaires sont ensuite régénérés comme pour un catalyseur de cracking avec des gaz chauds contenant un pour-cent d'oxygène.

On constate que les paraffines normales obtenues contiennent moins de 0,5 % de produits non linéaires [1, 2, 3, 4].

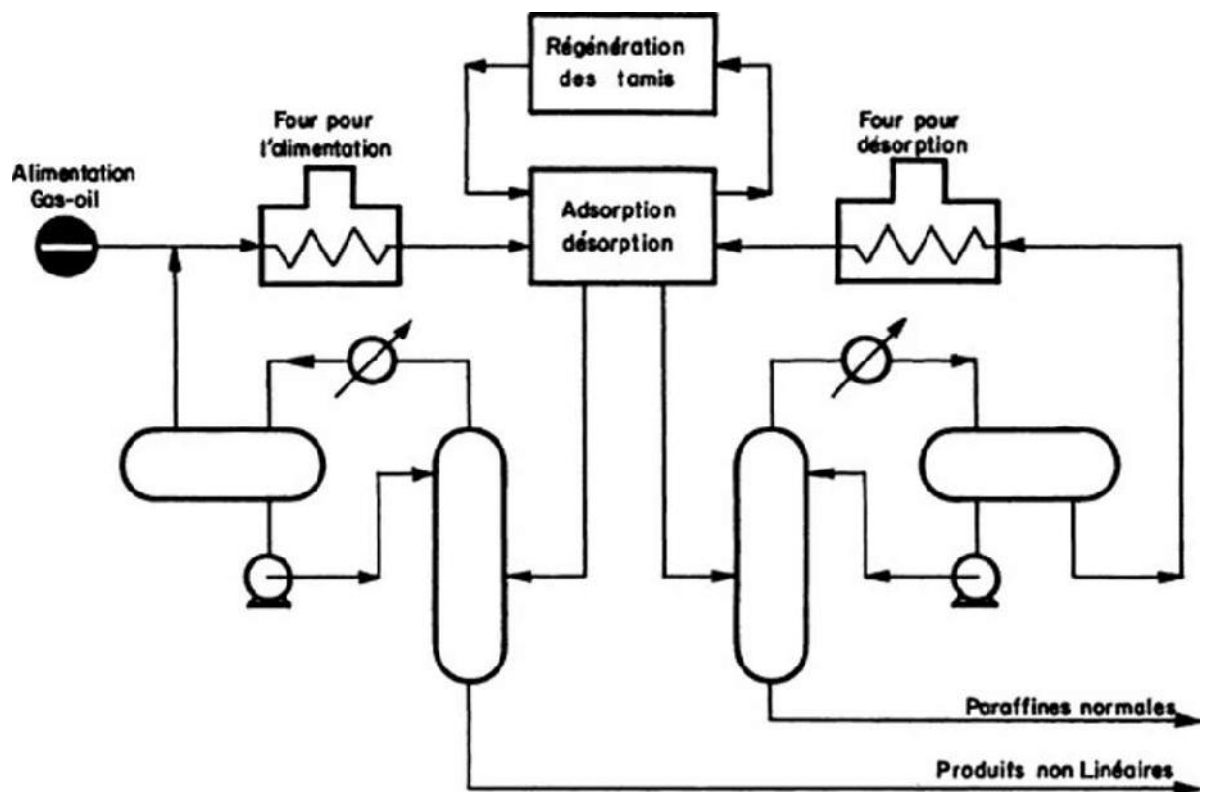


Figure. I.2: Production de paraffines normales par le procédé B.P (Britches. Petroleum). aux tamis moléculaires [2].

I.3. Destination du procédé de déparaffinage par l'urée au niveau de laboratoire :

Le déparaffinage par l'urée est appliqué pour éliminer les paraffines de kérosène du gasoil et de l'huile légère. Au cours du déparaffinage par l'urée on obtient les 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 gras des alcools gras des détergents, des protéines (allumine) etc. Actuellement le déparaffinage par l'urée a une grande importance au point de vue de l'augmentation de la matière de base pour la jeune industrie de la synthèse micro-biologique qui s'occupe de la production des produits albumino-vitamineux à base des hydrocarbures du pétrole.

Les produits albumino—vitamineux sont utilisés pour l'alimentation des animaux domestiques.

On applique aussi ce procédé dans un laboratoire pour le dégagement des hydrocarbures paraffiniques individuels. [5].

I.3.2-facteur principaux du procédé :**I.3.2.1-Mécanisme de la formation du complexe de l'urée avec les paraffines normales :**

Le déparaffinage par l'urée est basé sur la formation d'un complexe (adduct) de l'urée (le carbomide) NH_2CONH_2 avec les hydrocarbures paraffiniques normaux.

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

Selon les roentgéogrammes obtenus les cristaux de l'urée pure sont caractérisés par une structure tétragonale. 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 lesquels les molécules des corps pourraient se placer. On a établi que, les cristaux du complexe ont une structure hexagonale qui est caractérisée par la présence des canaux. Le diamètre de canal est de 5Å à 6Å . Cela donne la possibilité de placer à l'intérieur de ce canal une chaîne d'un hydrocarbure paraffinique normale dont la dimension transversale de la molécule est environ $3,8$ à $4,2\text{Å}$.

Les molécules des iso-paraffines et des hydrocarbures aromatiques ont les dimensions transversales supérieures à celles de paraffines normales, elles n'ont pas de possibilité de pénétrer dans le canal du réseau cristallin hexagonal de l'urée. Ainsi pour former le complexe

d'urée il faut d'abord transformer le réseau cristallin tétragonal de l'urée en réseau cristallin hexagonal.

Au cours de la transformation du réseau les hydrocarbures paraffiniques normaux pénètrent en canaux du réseau cristallin hexagonal.

La formation du complexe se déroule dans la couche mince adjacent à l'interface de deux liquides c'est pourquoi dans l'urée cristallin il faut ajouter une substance ayant la propriété de dissoudre l'urée et par conséquent de transformer le réseau cristallin de l'urée de tétragonal en hexagonal.

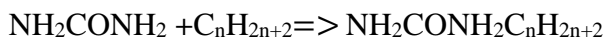
Les molécules de l'urée entrant dans le complexe sont placées en forme de spirale et sont liées entre elles par les liaisons d'hydrogène entre les atomes d'oxygène d'une molécule et les atomes d'azote du groupe d'amine d'une autre molécule. De ce fait un canal se forme où les chaînes droites des hydrocarbures paraffiniques normaux pénètrent. Les molécules de ces hydrocarbures sont attirées vers celles de l'urée par les forces de Van Der Waals ou par les forces électrostatiques induites.

Les complexes de l'urée de paraffines normales supérieures à C₉ sont relativement stables tandis que les complexes de paraffines à point d'ébullition (C₉ et moins) ne sont pas stables aux conditions normales.

C'est pourquoi pour la formation du complexe il faut que la chaîne d'un hydrocarbure paraffinique normale ait au moins 6 atomes de carbone.

Lorsque l'hydrocarbure paraffinique renferme un radical méthyle dans la chaîne droite, pour la formation du complexe il faut que la partie droite de la chaîne contienne de 10 à 13 atomes de carbone et en cas du radical éthyl - plus de 24 atomes de carbone [5].

La réaction de formation de complexe [6] :



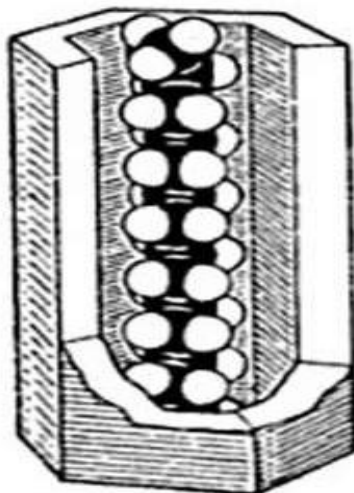


Figure I.3: représentation schématique d'une paraffine normale incluse dans un cristal hexagonal d'urée.

I.3.2.2-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 les hydrocarbures C₉+ et par conséquent obtenir le complexe stable à 20 °C.

Les fractions ayant la température d'ébullition supérieure à 420 °C contiennent beaucoup d'hydrocarbures mixtes qui ont la haute viscosité et à cause de cela l'efficacité du déparaffinage par l'urée est basse. Les hydrocarbures mixtes ne donnent pas le complexe avec l'urée. Compte tenu de ces raisons dans l'industrie de raffinage on utilise pour le déparaffinage par l'urée les fractions ayant la limite d'ébullition entre 150 °C et 420 °C.

Mais aujourd'hui on peut dire que dans un laboratoire on peut déparaffiner le pétrole brut et les fractions lourdes avec la température d'ébullition supérieure à 420°C. Les substances résineuses, les composés sulfurés et oxygénés diminuent la vitesse de la formation du complexe d'urée et ce pourquoi on limite leur teneur dans la charge.

Les hydrocarbures paraffiniques normaux avec chaîne plus longue sont capables de déplacer du complexe les paraffines à bas point d'ébullition. En raison de cela pour déparaffinage il faut utiliser les fractions étroites.

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

Pour chaque matière première il faut prendre une quantité optimale d'urée d'après les résultats expérimentaux. Avec l'augmentation de la quantité d'urée le rendement en produits déparaffines diminue et le rendement en paraffines normales augmente. La proportion de l'urée varie entre 70 % et 120 % pour le déparaffinage des gasoils et entre 100 % et 300 % pour les fractions lubrifiantes [5].

I.3.2.3-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 on a proposé, les alcools : méthanol, éthanol, n-lutanol etc ; les cétones ; acétone, méthyléthylcétone ; le dichlorèthane etc.

Pour les fractions légères le méthanol (CH_3OH) et l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) sont les meilleurs activateurs. Pour les fractions lourdes 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 do masse à cause de la formation de la solution homogène de l'urée et de la paraffine [5].

I.3.2.4-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.

En somme la stabilité des complexes diminue avec l'augmentation de la température du procédé et augmente avec l'élévation de la masse moléculaire de paraffines.

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

I.3.2.5-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 [5].

I.3.2.6-Contact et durée du contact :

Le contact entre la fraction à déparaffiné 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. [5].

II.1. Matériels et réactifs :**II.1.1. appareillage :**

- Réacteur cylindrique en verre.
- Entonnoir d'extraction.
- Balance précise Balance électronique type de Pioncer (OHAUS) ;
- Agitateur mécanique type de Yellw line (OST 20 basic) ;
- Pompe à vide type de Vacubrand ;
- Ampoule à décantation ;
- Bain thermostat transparent de SCHOTT-CT52.

II.1.2. produits utilisés :

- Charge à déparaffinée : Huile spindle
- Solvant : essence de fraction (80-130 C°)
- Activateur : acétone
- Matière adsorbant : l'urée.
- de dichlorure de calcium.

Tableau. II.1: caractéristiques des produits utilisés

Produits utilises	caractéristiques
Huile spindle	Densité 0.869 Point découlement : 10°C Température d'ébullition : (350-400°C) Indice de réfraction : 1.4913 Viscosités a 37.78°C est : 10.488 Masse volumique : 869kg/m ³ Masse moléculaire : 259.13g/mol
L'acétone	Masse volumique : 58.05 kg/m ³ Concentration (%masse): 99.78 Température d'ébullition : 56°C
Solvant : Essence (80-130°C)	T° fusion < -60 °C T° ébullition : 80 à 130 °C Masse volumique : 680 à 790 kg·m ⁻³ à (15 °C) T° d'auto-inflammation environ : 250 °C Densité : 0.826
L'urée	Concentration (%masse): 99.78 Masse moléculaire : 60.06 g /mol
de dichlorure de calcium	La Formule brute : CaCl ₂ Masse molaire : 110,99g/mol (anhydre), 147,02 g/mol dihydraté 219,08 g/mol hexahydraté La Solubilité dans l'eau : 74,9 g dans 100 ml d'eau (20°C)

II.2. but de l'expérience :

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

II.3.Procédé de l'expérience :**II.3.1Choix du procédé :**

Le procédé qu'on a réalisé c'est le déparaffinage par l'urée car :

- Notre fraction à déparaffiner (huile spindle 350-400°C) est réalisée dans les conditions de ce procédé.
- le complexe (adduct) est stable à la température ambiante.
- la simplicité du procédé.

II.3.2.Description du procédé à l'échelle laboratoire :**II.3.2.1 Déroulement de l'expérience :**

On branche le bain à thermostat et on maintient la température de l'ordre de 40 °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 7000 tr /min.

Le procédé de mélange s'effectue à la température de 40°C pendant 60 minutes.

Ensuite on arrête l'agitateur et on décharge le mélange formé dans un entonnoir à filtration [5].

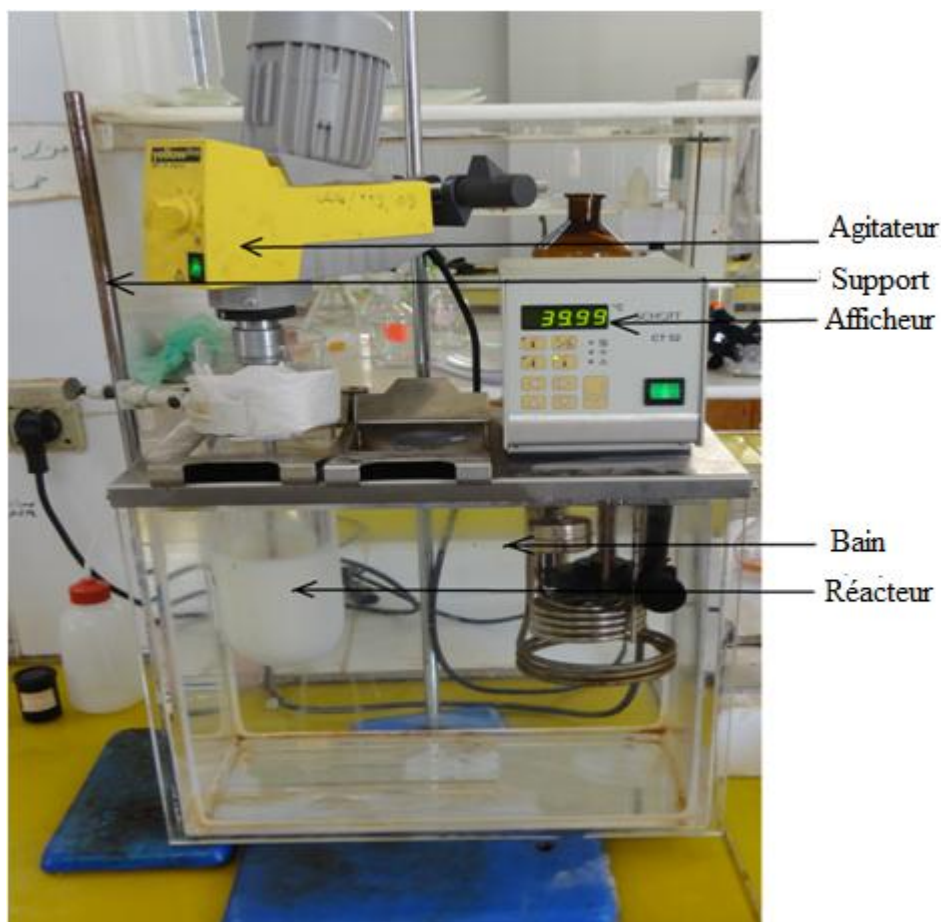


Photo.II.1: représentation de l'installation

II.3.2.2. 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 [5].



Photo. II.2 : filtration du mélange à l'aide de filtre à vide



Photo. II.3: le complexe obtenu

II.3.2.3.lavage du filtrat :

Après cela on mélange et agit 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 dichlorure de calcium [5].

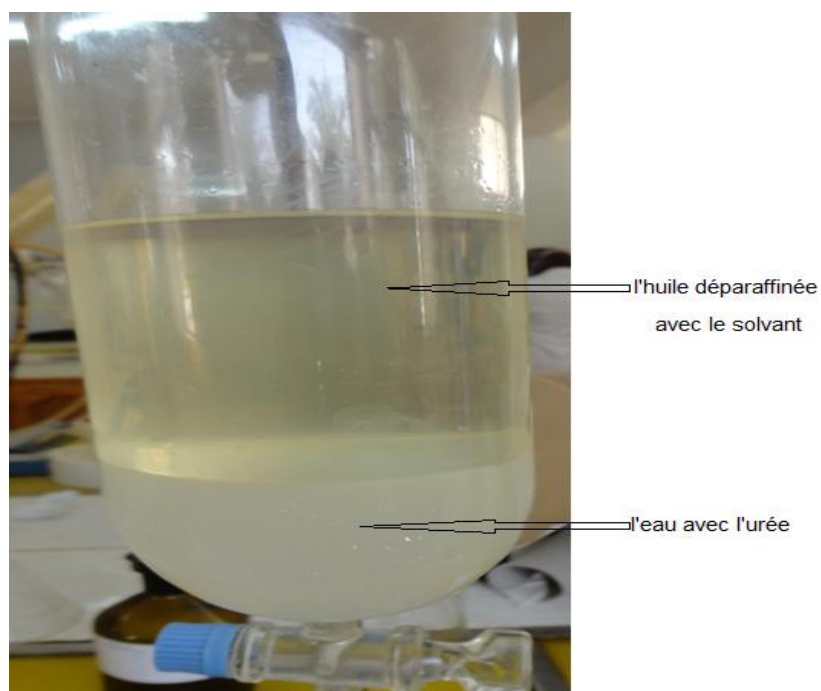


Photo.II.4: lavage de la fraction déparaffinée pour éliminer l'urée

II.3.2.4. récupération du solvant :

On effectue la distillation simple du filtrat (solvant + fraction déparaffinée) pour éliminer le solvant. La température maximum de la distillation est égale au point final du solvant (130°C).

On pèse la quantité de la fraction déparaffinée.



Photo.II.5: récupération du solvant

II.3.2.4. 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 dans l'entonnoir à décantation en deux couches : supérieure (paraffines obtenues) et inférieure (solution aqueuse d'urée)

On pèse la quantité des paraffines obtenues.

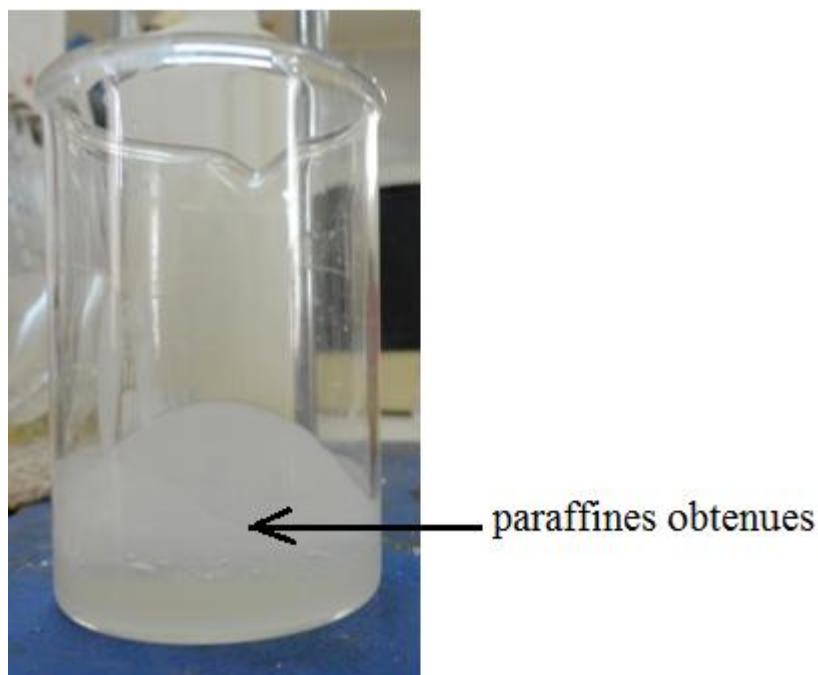


Photo.II.6: paraffines obtenues après la décomposition du complexe

II.3.2.5. 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 :

$$M \text{ massique} = \frac{G: \text{masse de complexe (gr)}}{GP: \text{masse des paraffines obtenues (gr)}}$$

II.3.3. détermination des caractéristiques des produits obtenus:**II.3.3.1. détermination du taux de pureté des paraffines obtenues:**

Pour déterminer le degré de pureté des paraffines obtenues, on doit mesurer la densité des paraffines ainsi pour l'huile déparaffinée.

A l'aide d'un pycnomètre, on mesure la densité des paraffines à 20°C par rapport à la densité d'eau à 4°C.

Le degré de pureté des paraffines est calculé d'après la formule suivante :

$$P = \frac{df-dp}{df-dh}$$

df - densité de la fraction déparaffinée ;

dp : densité des paraffines obtenues ;

dh : densité de la paraffine normale avec la température d'ébullition on correspondant à la température de 50 % distillé de la fraction à déparaffiner.

II.3.3.2. mesure de la densité des produits obtenus:

Pour mesurer la densité des produits obtenus, on a utilisé le pycnomètre et on a suivie ces étapes suivantes :

- On pèse le pycnomètre vide,
- On remplié le pycnomètre par l'eau et on pose le pycnomètre dans un bain d'eau à température 20°C dans 30 minute et on pèse le pycnomètre,
- On remplié le pycnomètre par le produit obtenue et on pose le pycnomètre dans un bain d'eau à température 20°C dans 30 minute et on pèse le pycnomètre,
- On applique la formule suivante :

$$D = \frac{\text{poids de pycnomètre remplié par le produit à } 20^{\circ}\text{C} - \text{poids de pycnomètre vide}}{\text{poids de pycnomètre remplié par l'eau à } 20^{\circ}\text{C} - \text{poids de pycnomètre vide}}$$

II.3.3.3. mesure de l'indice de réfraction :

On détermine l'indice de réfraction à l'aide des appareils spéciaux, dits réfractomètres, avec une précision de l'ordre de 0.0001.

Dans notre cas l'indice de réfraction est déterminé d'après la méthode de prise de mesure décrite dans l'instruction de service.

On effectue les mesures à plusieurs (3-4 fois) reprises. la moyenne arithmétique du total des mesures est considérée comme résultat des mesures [7].

II.3.3.4. mesure du point découlement des huiles:

Le point d'écoulement est une propriété importante pour les huiles lubrifiantes qui caractérise leur usage au froid. Plus le point d'écoulement est bas plus la qualité d'huile est meilleur.

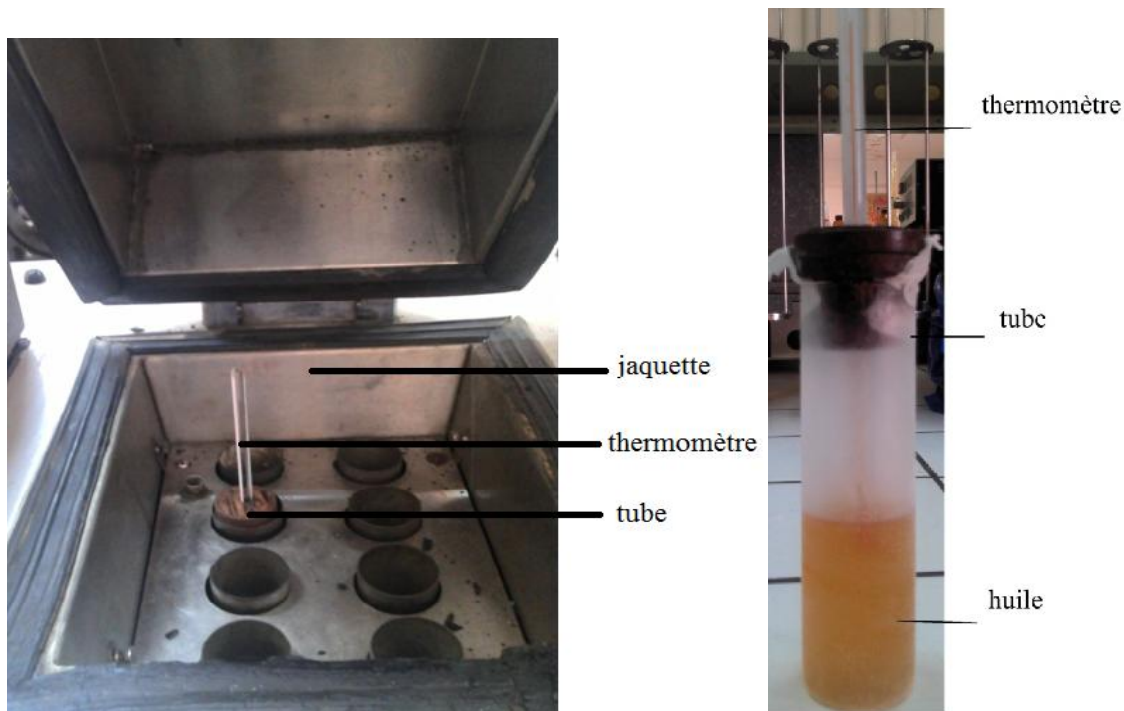
Description de la méthode :

Photo.II.7: appareil de mesure de point découlement

On verse le produit à l'essayer dans le tube jusqu'au repère marqué (30 mm du fond du tube). Ensuite on fixe le thermomètre dans le tube verticalement, et on place le tube dans le bain d'eau préchauffé à 50°C, ensuite on place le tube dans la jaquette. et on fixe l'appareil assemblé à l'aide du support. On laisse à la température ambiante jusqu'à le produit se refroidisse.

Ensuite on place l'appareil dans un réfrigérant thermo-isolé refroidissés à l'aide d'un gaz circule à l'intérieur. On maintient la température du mélange dans un verre de 5°C inférieure à la température de congélation présumée.

Quand le thermomètre dans le tube indique la température supposée de congélation, on incline, l'appareil de façon qu'il forme un angle de 45° et on laisse dans cette position pendant 1 minute.

Ensuite on enlève le tube de la jaquette, on essuie rapidement et on observe la position du ménisque du produit. Si le changement de la position du ménisque a lieu on enlève le tube de

la jaquette placé dans un bain d'eau, chauffé jusqu'à 50°C. Puis on répète l'essai à une température de 4°C plus basse que la température précédente afin de n'obtenir aucun changement de la position du ménisque. Si le ménisque ne change pas sa position on enlève le tube de la jaquette, puis on le place dans un bain d'eau, on le chauffe jusqu'à 50°C puis on répète l'essai à une température de 2°C plus haute que la température précédente afin d'observer le changement de la position du ménisque. Après la détermination des limites de congélation, on répète l'essai en changeant la température de 2°C (plus haute ou plus basse) pour définir le point de congélation du produit essayé.

On calcul des résultats :

On Prendre comme point de congélation la température à laquelle le ménisque sera constant, mais avec l'augmentation de la température pour 2°C le ménisque sera capable de placer.

La divergence entre deux déterminations parallèles ne doit pas dépasser 2°C [7].

III.1.caractéristiques de l'huile (spindle) :

Les caractéristiques de notre huile à déparaffiner sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau.III.1 : les caractéristiques d'huile

Densité	0.869
Indice de réfraction	1.4913
Point d'écoulement	10°C

III.2.Optimisation des paramètres de déparaffinage :

Les différentes variables étudiées sont :

- variation de pourcentage d'urée par rapport à la quantité de l'huile à déparaffiner,
- variation de pourcentage d'activateur par rapport à la quantité d'huile.

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

III.2.1. variation de la quantité d'urée par rapport à l'huile à déparaffiner :**III.2.1.1. Bilan matière du procédé pour un rapport massique d'urée par rapport à la charge est de 100/100 (% mass.)****Tableau.III.2: Charge du réacteur de l'expérience 1**

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner (huile de spindle)	50	100
Urée	50	100
Activateur (Acétone)	25	50
Solvant (essence 80 à 130°C)	50	100
Total	175	350

Tableau.III.3: bilan de matière de l'expérience 1

Produits	Quantité en Gramme	Rendement
Matière première	50	100
Fraction déparaffinée	42.07	84.14
Paraffines obtenues	3.31	6.62
Pertes	4.62	9.24
Totale	50	100

III.2.1.2. Bilan matière du procédé pour un rapport massique d'urée par rapport à la charge est de 150/100 (% mass.)

Tableau.III.4: Charge du réacteur de l'expérience 2

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner (huile de spindle)	50	100
Urée	75	150
Activateur (Acétone)	25	50
Fraction d'essence de 80 à 130°C	50	100
Total	200	400

Tableau.III.5: bilan de matière de l'expérience 2

Produits	Gramme	rendement %
Matière première	50	100
Fraction déparaffinée	40.85	81.17
Paraffines obtenues	6.94	13.88
Pertes	2.21	4.42
Totale	50	100

III.2.1.3. Bilan matière du procédé pour un rapport massique d'urée par rapport à la charge est de 250/100 (% mass.)

Tableau.III.6: Charge du réacteur de l'expérience 3

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner (huile de spindle)	50	100
Urée	125	250
Activateur (Acétone)	25	50
Solvant (essence 80 à 130°C)	75	150
Total	275	550

Tableau.III.7: bilan de matière de l'expérience 3

Produits	Gramme	Rendement %
Matière première	50	100
Fraction déparaffinée	34.5	69
Paraffines obtenues	7.91	15.82
Pertes	7.59	15.18
Totale	50	100

III.2.1.4. Bilan matière du procédé pour un rapport massique d'urée par rapport à la charge est de 300/100 (% mass.)

Tableau.III.8: Charge du réacteur de l'expérience 4

Constituent	Masse en grammes	% par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner (huile de spindle)	50	100
Urée	150	300
Activateur (Acétone)	25	50
Solvant (essence 80 à 130°C)	100	200
Total	325	650

Tableau.III.9: bilan de matière de l'expérience 4

Produits	Gramme	rendement en %mass.
Matière première	50	100
Fraction déparaffinée	40.01	80.02
Paraffines obtenues	6.29	12.58
Pertes	3.70	7.40
Totale	50	100

La teneur en paraffine normale par rapport à l'urée est représenté dans le graphe suivant :

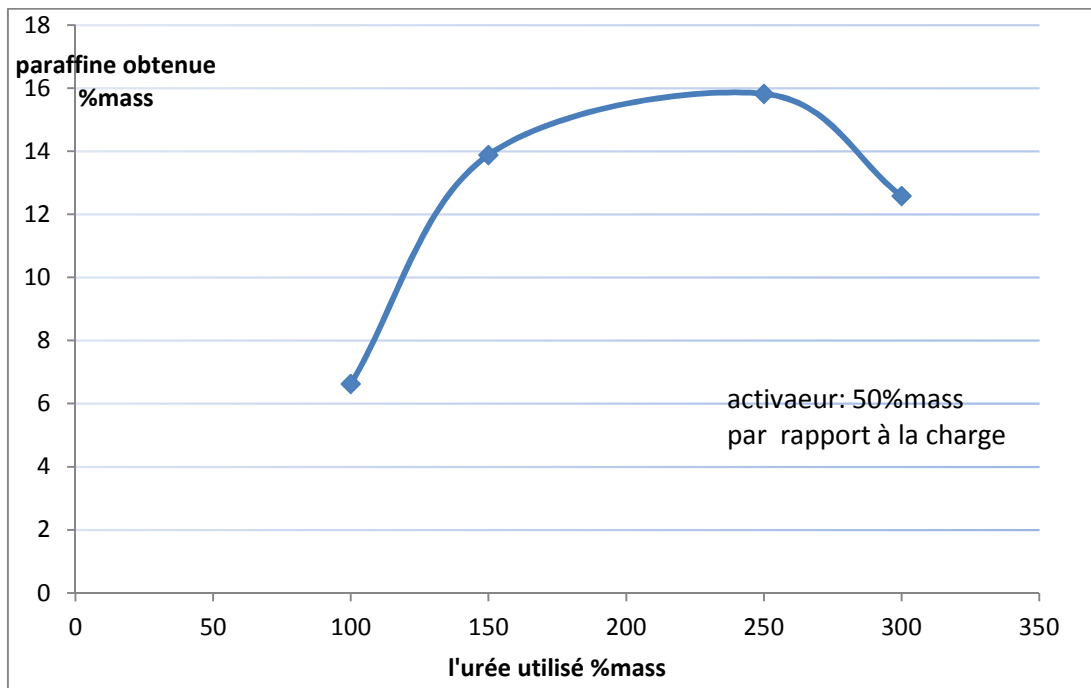


Figure.III.1:rendement en paraffine obtenue en fonction du rapport massique d'urée par rapport à la fraction à déparaffiner

On observe d'après le graphe que la teneur en paraffine augmente avec l'augmentation du rapport d'urée utilisé par rapport à la charge à déparaffinée jusqu'à une quantité de 250% mass qui correspond à 15,82% de la paraffine normale. Une quantité de 300% d'urée par rapport à la charge à fait diminué la teneur en paraffine de 12,58% car la quantité d'activateur était insuffisante pour la formation du complexe.

Le rendement en huile déparaffinée par rapport à l'urée est représenté dans le graphe suivant :

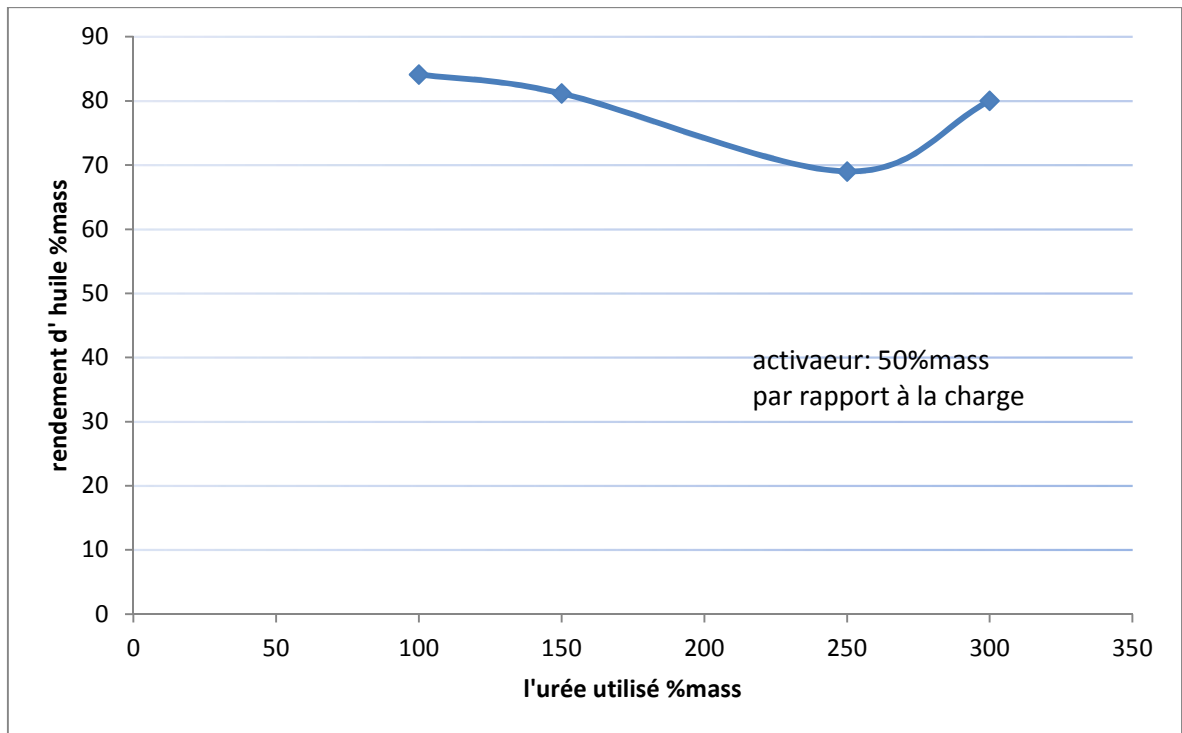


Figure.III.2: rendement d'huile déparaffinée en fonction de rapport d'urée par rapport à la fraction à déparaffiner

Dans ce graphe, on remarque que le rendement en huile déparaffinée diminue avec l'augmentation du taux d'urée. Plus de 250% le rendement augmente.

III.2.2. variation de la quantité d'activateur par rapport à l'huile à déparaffiner :

III.2.2.1. Bilan matière du procédé pour un rapport massique de l'activateur par rapport à la charge est de 100/100 (% mass.)

Tableau.III.10: Charge du réacteur de l'expérience 5

Constituent	Masse en grammes	% mass.par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner (huile de spindle)	50	100
Urée	150	300
Activateur (Acétone)	50	100
Solvant (essence 80 à 130°C)	100	200
Total	350	700

Tableau.III.11: bilan de matière de l'expérience 5

Produits	Gramme	Rendement en % masse
Matière première	50	100
Fraction déparaffinée	39.30	78.6
Paraffines obtenues	8.24	16.48
Pertes	2.46	4.92
Totale	50	100

III.2.2.2. Bilan matière du procédé pour un rapport massique de l'activateur par rapport à la charge est de 150/100 (% mass.)

Tableau.III.12: Charge du réacteur de l'expérience 6

Constituent	Masse en grammes	% mass. par rapport à la fraction à déparaffiner
Fraction à déparaffiner (huile de spindle)	50	100
Urée	150	300
Activateur (Acétone)	75	150
Solvant (essence 80 à 130°C)	100	200
Total	375	750

Tableau.III.13: bilan de matière de l'expérience 6

Produits	Gramme	Rendement en % mass.
Matière première	50	100
Fraction déparaffinée	42	84
Paraffines obtenues	7.03	13.06
Pertes	0.97	2.94
Totale	50	100

La teneur en paraffine normale par rapport à l'activateur est représentée dans le graphe suivant :

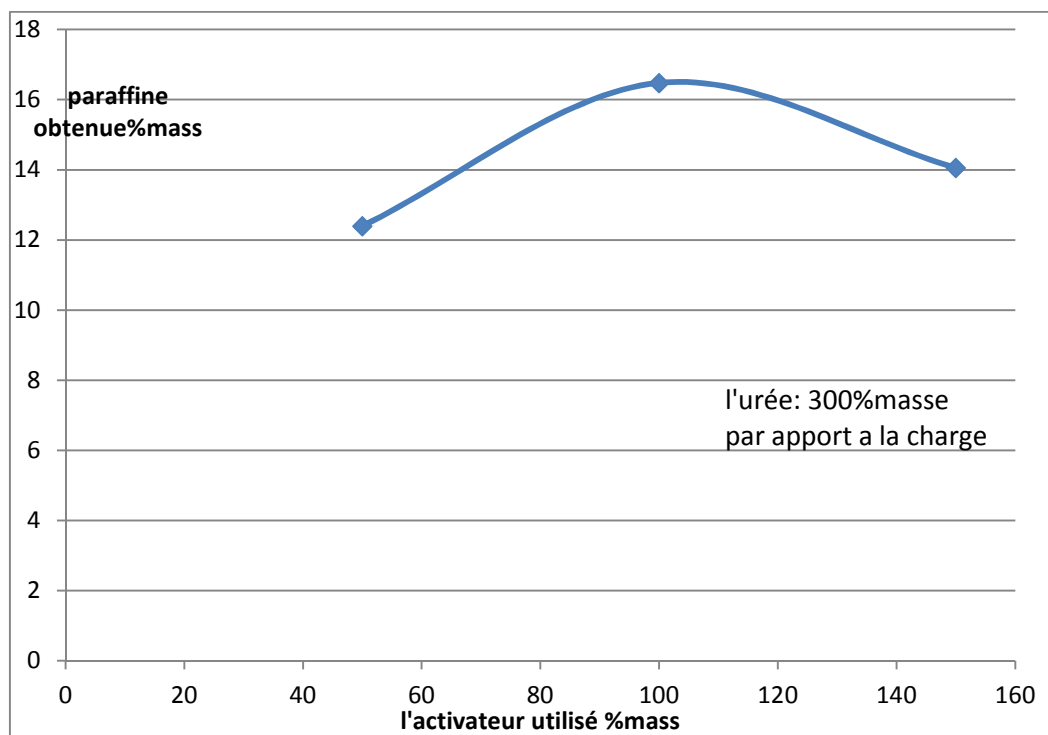


Figure III.3:rendement de paraffine obtenue en fonction de rapport massique d'activateur par rapport à la fraction à déparaffiner

Suite aux résultats précédents, on a optimisé la réaction d'absorption de la paraffine par l'urée en variant la quantité de l'activateur utilisé par rapport à la charge à déparaffiner. On observe d'après ce graphe, que la teneur en paraffine augmente avec l'augmentation de la quantité d'activateur jusqu'à une quantité de 100% qui correspond à 16,48% de la paraffine obtenue.

Plus de 100% d'activateur par rapport à la charge, le rendement en paraffine diminue. Car en augmentant le taux de l'activateur ce dernier joue le rôle d'un solvant et par conséquent diminue la vitesse de la formation du complexe.

Le rendement en huile déparaffinée par rapport à l'activateur est représenté dans le graphe suivant :

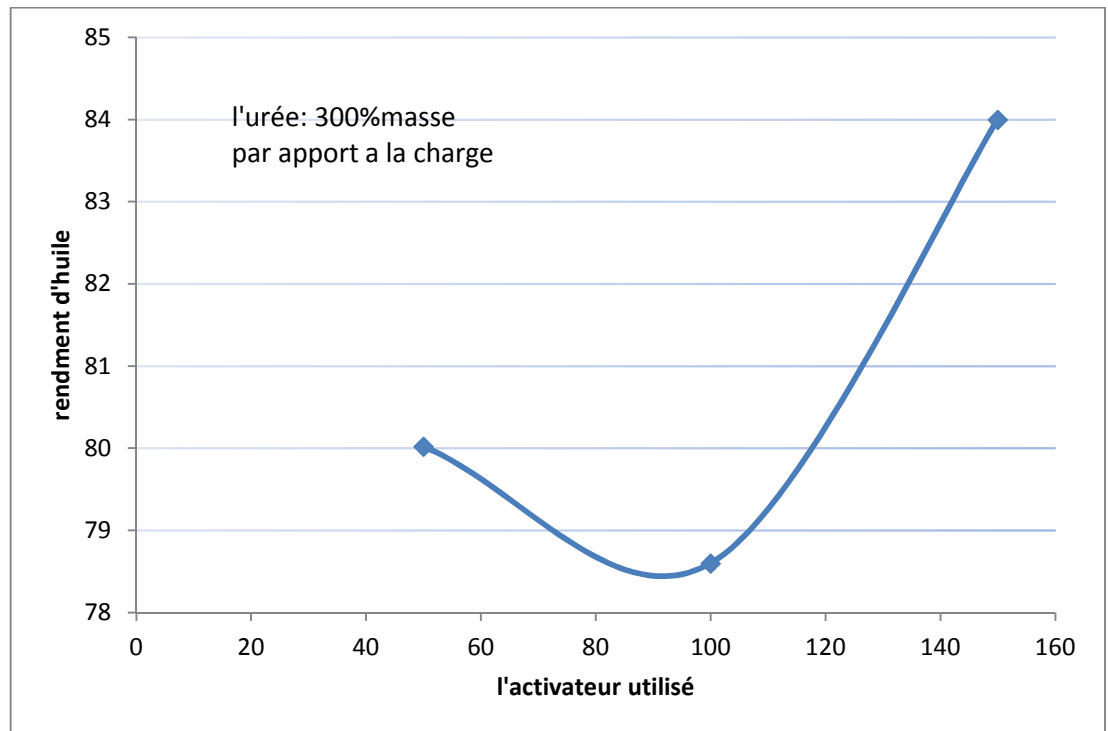


Figure.III.4: rendement en l'huile déparaffinée en fonction du rapport de l'activateur par rapport à la fraction à déparaffiner

Pour un taux d'activateur plus de 100%, le rendement en huile augmente et par conséquent la teneur en paraffines diminue.

III.3.Détermination le rapport entre l'urée et les paraffines obtenues:**Tableau.III.14: rapport entre l'urée et les paraffine**

Les fractions déparaffinée	Poids de complexe	
	En gramme	Rapport
Huile déparaffiné avec 100% d'urée	54.62	16.50
Huile déparaffiné avec 150% d'urée	79	11.38
Huile déparaffiné avec 250% d'urée	128	16.18
Huile déparaffiné avec 300% d'urée	115	18.28
Huile déparaffiné avec 300% d'urée et 100% d'activateur	157.09	19.06
Huile déparaffiné avec 300% d'urée et 150% d'activateur	158.10	24.21

III.4.Détermination des caractéristiques des huiles déparaffinées :**III.4.1.Détermination de la densité et l'indice de réfraction :**

L'huile déparaffinée est caractérisée par sa densité et son indice de réfraction et les résultats de mesure sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau.III.15: caractéristiques des produits obtenus

Les fractions déparaffinées	Densité	Indice de réfraction
Huile déparaffinée avec 100% d'urée	0.880	1.49282
Huile déparaffinée avec 150% d'urée	0.882	1.4981
Huile déparaffinée avec 250% d'urée	0.883	1.4981
Huile déparaffinée avec 300% d'urée et 50% d'activateur	0.880	1.4918
Huile déparaffinée avec 300% d'urée et 100% d'activateur	0.884	1.4948
Huile déparaffinée avec 300% d'urée et 150% d'activateur	0.881	1.4948

On remarque que la densité des huiles après le déparaffinage augmente suite à la diminution du taux des paraffines.

L'indice de réfraction aussi augmente avec diminution du taux des paraffines.

La couleur des huiles obtenues deviennent plus foncée après le déparaffinage.

III.4.2.Détermination de Point d'écoulement :

Le Point d'écoulement d'huile déparaffinée avec 300% d'urée et 100% d'activateur est de -34°C et le point de congélation est -37°C . Le point d'écoulement représente la plus basse température le quel quand on incline le tube à essai l'huile ne s'écoule pas.

Ce résultat prouve très bien l'efficacité de ce procédé, dont le but c'était d'abaisser le point d'écoulement à une température plus basse pour son usage au froid.

.III.4.3.Détermination du taux de pureté de la paraffine obtenue :

-La densité des paraffines obtenues $d_p = 0.812$.

-Le degré de pureté = $0.92 = 92\%$ de n-paraffines.

-Le degré de pureté est élevé car le déparaffinage par l'urée est très sélectif pour les paraffines normales.

-Les paraffines obtenues sont à l'état solide dans la température ambiante.

Conclusion

Les traitements appliqués aux huiles lubrifiantes sont importantes pour produire des huiles répondant aux spécifications demandés dans le marché et pour les différentes conditions d'utilisation dans les moteurs (démarrage à froid, température de fonctionnement, etc.)

Le déparaffinage des huiles lubrifiantes a pour but de diminuer le taux des paraffines dans une huile, afin d'obtenir un bas point d'écoulement.

Ils existent plusieurs méthodes de déparaffinage, dans notre cas on a étudié la méthode de déparaffinage par l'urée. On a choisi cette méthode car notre fraction à déparaffinée est légère, son intervalle de fractionnement ne dépasse pas 420 °C, et complexe (adduct) obtenu ainsi est stable à la température ambiante ce qui simplifie le procédé.

Le déparaffinage par l'urée est un procédé d'absorption des paraffines normales considéré aussi une réaction chimique.

On a optimisé deux paramètres : le taux d'urée et d'activateur par rapport à la quantité d'huile à déparaffinée.

D'après les expériences effectuées, On a conclu que la teneur optimal en paraffine a été obtenu si on utilise 250% massique pour l'urée et 100% pour l'activateur par rapport à la charge à déparaffiner.

L'avantage de ce procédé, ce que les huiles déparaffinées ont un point d'écoulement plus bas que celui du procédé basé sur la cristallisation au solvant méthyle éthyle cétone dont son point d'écoulement ne dépasse pas -15 °C. Mais malheureusement ce procédé ne convient pas pour les fractions dont leur point d'ébullition dépasse 420 °C. En Plus le procédé à l'urée sélectionne seulement les normales paraffines qui sont indésirables dans les huiles par ce que il se condense à la température ambiante.

Les paraffines obtenues ont un degré de pureté élevé, elles n'emprisonnent pas dans leur mailles cristallines les huiles comme c'est le cas pour le procédé au méthyle éthyle cétone, et par conséquent le procédé à l'urée augmente le rendement en l'huile déparaffinée.

Les n-paraffines pur obtenu sont très valorisées, elles sont utilisées pour la préparation des détergents dits "biodégradables". Ce sont également des paraffines normales, et pour la préparation de plastifiants très appréciés.

ANNEXE

Composition des complexes pour les différentes paraffines

Paraffines	M massé mol.	P_4^{20}	Température d'ébullition °C	Rapport urée/paraffine Molaire	Rapport urée/paraffine massique
$C_{10}H_{22}$	142	0,730	174	8,3	3,5
$C_{11}H_{24}$	156	0,740	196,8	9,1	3,5
$C_{12}H_{26}$	170	0,749	216,3	9,7	3,3
$C_{13}H_{28}$	184	0,757	236,5	10,5	—
$C_{14}H_{30}$	198	0,763	253,5	11,0	—
$C_{15}H_{32}$	212	0,769	272,7	12,5	—
$C_{16}H_{34}$	226	0,773	286,5	13,0	3,1
$C_{18}H_{38}$	254	0,782	318,0	14,0	3,3
$C_{24}H_{50}$	338	0,810	403,0	18,0	3,2
$C_{28}H_{58}$	394	0,812	442,0	21,6	3,3
$C_{32}H_{66}$	450	0,815	475	23,3	3,1

[Tapez un texte]

Bibliographie

[1] **A. SCHILLING.** – Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs. **Edition TECHNIP, IFP.** 1975.

[2] **X. NORMAND.** – l'industrie du raffinage du pétrole. (Tome 2). **Edition TECHNIP.** 1978.

[3] **J. P. WAUQUIER.** – Le raffinage du pétrole. (Tome II). **Edition TECHNIP.** 1999.

[4] **PIERRE WUITHIER.** – Raffinage et génie chimique. (Tome I). **Edition TECHNIP, IFP.** 1994.

[5] **B.KISSELEV-A.KORJ-V.KOUZIAEV-** travaux de laboratoire sur la technologie du pétrole et du gaz.(partie 2).1987.

[6] **V.RIABOV-E.GORATOV.** Chimie du pétrole. **Edition TECHNIP.** 1993.

[7] **B.M.REBEKH-** Analyse de pétrole et des produits pétroliers.1982.

ملخص:

إن التطور في الصناعات الميكانيكية مرتبط مباشرة بتحسين نوعية زيوت التشحيم. زيوت التشحيم هي نتاج العديد من العلاجات التي تطبق على المكونات الثقيلة للبتترول الخام. الهدف من إزالة البارافين من زيوت التشحيم هو الحصول على زيوت التشحيم بدرجة حرارة تجمد منخفضة قابلة للاستخدام في أي موسم. هناك طرق مختلفة لإزالة البارافين ، ونحن في دراستنا اخترنا طريقة إزالة البارافين باستعمال اليوريا. من أجل تحسين هذه الطريقة قمنا بتغيير عاملين هما كمية اليوريا المستعملة و كمية المنشط المستعمل. بعد التجارب استنتجنا أن كمية البارافين الأمتل تم الحصول عليها في حالة استخدام 250٪ بالوزن لليوريا و 100٪ بالوزن للمنشط بالنسبة لكمية الزيت المعالجة. الكلمات الدالة : النفط، البارافين، اليوريا، زيت، الشمع، التشحيم، استخلاص، امتصاص.

Résumé :

Le développement dans les fabrications mécaniques s'est également accompagné de l'augmentation de la quantité et l'amélioration de la qualité des huiles lubrifiantes.

Les huiles lubrifiantes sont des résultats des plusieurs traitements appliqués sur un résidu de distillation atmosphérique.

Le déparaffinage des huiles lubrifiantes a pour but pour diminuer le taux des paraffines afin d'obtenir un bas point d'écoulement d'une huile prête pour son usage à toute saison.

il existe différentes méthodes, on a choisé dans notre étude, le procédé de déparaffinage à l'urée, dont l'objective est l'optimisation des paramètres : taux d'urée et taux d'activateur par rapport à la quantité d'huile à déparaffinée.

D'Après les expériences effectuées, On a conclue que la teneur optimal en paraffine a été obtenu si on utilise 250% massique pour l'urée et 100% massique pour l'activateur par apport à la charge à déparaffiner.

Mots clés : pétrole, huile, paraffine, déparaffinage, l'urée, lubrification, extraction, traitement, adsorption.

Abstract:

Development in the mechanical production is also accompanied by an increase in the quantity and improving the quality of lubricating oils.

Lubricating oils are the results of several treatments applied on the residuum from atmospheric distillation.

Dewaxing of lubricating oils is designed to reduce the rate for the paraffins in order to obtain a suitable oil of low pour point for its use in all seasons.

there are different methods in our study, we conducted the urea dewaxing, whose objective is the optimization of parameters: urea and activator rate compared to the amount of dewaxed oil.

On After the experiments, we conclude that the optimal paraffin content was obtained if using 250 wt% for urea and 100wt% for the activator contribution to the charge dewaxed.

Keywords: oil, paraffin, Dewaxing, urea, lubrication, extraction, processing, adsorption.