

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et technologies

Filière : Industries pétrochimique

Spécialité : Génie pétrochimie

Présenté Par :

Khélili Mébarka & Derb Meroua

Thème :

**ETUDE MORPHOLOGIQUE DE L'ADDUCT
(UREE-PARAFFINE)**

Soutenu publiquement le :

Devant le jury composé de :

M ^r Akrich ahmed	MCA (UKM Ouargla)	Président
M ^{ell} Ben abdeslam soulef	MAA (UKM Ouargla)	Examineur
M ^{ell} Izza Hidaya	MCB (UKM Ouargla)	Encadreur

Année Universitaire : 2020/2021



Dédicace

Je suis honoré de dédier ce travail aux personnes

Les plus chères de ma vie,

Maman et papa. À mes frères et sœurs

À tous les membres De la famille sans exception

A tous mes amis sans exception,

À tous ceux qui cultivent le bonheur en moi Mon chemin.

Pour tous les professeurs des génies pétrochimiques

A mon cher pays, l'Algérie et ma belle ville.

Pour tout le monde que j'aime,

M.S





REMERCIEMENT

Au terme de ce travail, on tient à remercier dieu le tout puissant de nous avoir donné le Courage, la volonte et la patience pour achever ce travail.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mme IZZA HIDAYA on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait Mr AKRICH AHMED en étant président du jury et Dr BENABDESELAM SOULEF d'avoir accepté d'examiner ce travail et le responsable de laboratoire GHILANI DJEMAL

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et Soutenue de près ou de loin.

Résumé

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.

Nous avons donc fait cette étude de l'améliorer nous avons changé à chaque fois la quantité d'urée utilisée et après les expériences nous avons conclu que le rendement en paraffine augmente avec l'augmentation de la quantité d'urée utilisée par rapport à la charge à déparaffiner.

Nous avons également étudié la structure morphologique du complexe, et trouvé que l'urée et les hydrocarbures organique à chaîne linéaire forment des complexes moléculaires à travers un canal , à condition que le diamètre de la chaîne ne dépasse pas 5.5°

ملخص:

تعد إزالة شمع زيوت التشحيم البارافينية خطوة أساسية في إنتاج مادة تشحيم تبقى سائلة وتسمح للآلات بالعمل في درجات حرارة منخفضة.

لذلك قمنا بهذه الدراسة ومن أجل تحسينها غيرنا في كل مرة كمية اليوريا المستخدمة.

وبعد التجارب استنتجنا أن مردود البارافين يزداد مع زيادة كمية اليوريا المستخدمة بالنسبة للشحنة المراد المراد إزالتها من الشمع.

ولقد قمنا بدراسة أيضا البنية المورفولوجية للمركب, ووجدنا أن اليوريا و الهيدروكربونات العضوية ذات السلسلة الخطية تشكل معقدات جزيئية عبر قناة شرط أن لا يتجاوز قطر السلسلة 5.5°.

Abstract:

The dewaxing of paraffinic lubricating oils is an essential step in producing a lubricant that will remain fluid and allow machines to operate at low temperatures.

So we made this study to improve it we changed each time the amount of urea used and after the experiments we concluded that the paraffin yield increases with the increase in the amount of urea used compared to the filler to be dewaxed.

We have also studied the morphological structure of the complex, and found that urea and straight chain organic hydrocarbons form molecular complexes through a channel, provided the chain diameter does not exceed 5.5 °

Liste des tableaux :

Tableaux n°	Titre	page
I.1	Rendement de paraffines normales dans l'adsorbat	08
I.2	Résultats du déparaffinage à l'urée	09
I.3	Effet de la température sur la récupération des n-paraffines	15
II.1	Propriétés et caractéristiques des produits utilisés	23
III.1	Bilan matière du déparaffinage du Spindle (SPD1)	29
III.2	Bilan matière du déparaffinage du Spindle (SPD2)	30
III.3	Bilan matière du déparaffinage du Spindle (SPD3)	30
III.4	Bilan matière du déparaffinage du Spindle (SPD4)	31
Tableau III.5	Les résultats d'imageries de différents échantillons (complexe, urée)	35

Liste des figures :

Figure n°	Titre	Page
I.1	Production de paraffines normales par le procédé Edeleanu à l'urée.	08
I.2	Production de paraffines normales par le procédé B.P. aux tamis	10
I.3	Arrangement de réseau du système hexagonal du complexe d'urée	12
I.4	Les tailles relatives de l'adduct d'urée et des hydrocarbures spécifiques	12
I.5	Moles d'urée par rapport à la longueur de chaîne de carbone pour les alcanes, les alcènes et les autres molécules	13
I.6	Gaz chromatographie de la paraffine obtenue par le déparaffinage à l'urée	14
I.7	Influence de la longueur de chaîne sur les constantes d'équilibre pour les n-paraffines et l'urée	14
I.8	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	17
I.9	Points d'écoulement des fractions de distillation par rapport au point d'ébullition moyenne de distillation avant et après le déparaffinage à l'urée	17
I.10	Schéma du procédé de déparaffinage à l'urée (usine d'huile lubrifiante par Standard Oil Whiting, Indiana)	18
II.1	Installation du déparaffinage	24
II.2	Filtration du mélange à l'aide de filtre à vide	24
II.3	Le complexe obtenu	25
II.4	Lavage de la fraction déparaffinée	25
II.5	Récupération du solvant	26
II.6	Décomposition du complexe	26
II.7	Paraffines obtenues après la décomposition du complexe	27
III.1	Rendement en paraffine obtenue en fonction du rapport massique d'urée par rapport à la fraction SPD	31
III.2	Schéma représenter la appareil de microscope électronique à balayage MEB	34

Liste des abréviations

Liste des abréviations	Nom
A°	Angström
°C	Degré Celsius
C	
G	Gramme
Kg	Kilogramme
M	Masse
MEC	Méthyl éthyle cétone
MIBC	Méthyl isobutyl cétone
Min	Minute
Mol	Mole
N	Nombre d'atomes de carbone dans la chaîne
Procédé de BP	Britches Petroleum
SPd	Spindle
T	Température
%	Pourcentage
μ	Viscosités

Sommaire :

Introduction générale

Chapitre I: procédé de déparaffinage

I.1 -Les différents procédés de déparaffinage	04
I.1.1-L'extraction des paraffines par les solvants sélectifs.....	04
I.1.2-Procédé Dilchill	04
I.1.3-Déparaffinage par solvants chlorés.....	05
I.1.4-Déparaffinage au propane.....	05
I.1.5-Déparaffinage catalytique	06
I.1.6-Extraction des paraffines normales (n-alcanes)	06
I.1.7-Extraction par l'urée.....	06
I.1.7.1-Extraction par les tamis moléculaires	09
I.2-Procédé de déparaffinage à l'urée	11
I.2.1-Mécanisme de la formation du complexe	11
I.2.2- Etude comparative du déparaffinage par des méthodes de solvants et d'urée	16
I.2.3. Aspect technologique du procédé	18
I.3-Les paramètres opératoires du procédé de déparaffinage à l'urée.....	19
I.3.1- La Charge et proportion de l'urée.....	19
I.3.2- Activateurs du procédé.....	19
I.3.3 -Température du procédé	19
I.3.4 -Solvants.....	20
I.3.5-Contact et durée du contact.....	20

CHAPITRE-II : matériels et méthode

II.1.Matériels et réactifs.....	22
II.1.1.appareillage	22
II.1.2.produits utilisés	22
II.2.2. Les réactifs utilisés	22
II.2.Description du procédé à l'échelle laboratoire	23
II.2.1. Déroulement de l'expérience	23
II.2.2. filtration du mélange et lavage de l'adduct	24
II. 2.3.lavage du filtrat	25
II. 2.4. Récupération du solvant	26
II.2.5.Décomposition du complexe	26
II.3.le rapport entre le complexe et les paraffines obtenues	27

CHAPITRE-III : Résultats et discussions

III.1.1 .Bilan matière du déparaffinage	29
III.2.Etude micrographique par microscope électronique à balayage MEB.....	32
III.2.2.Les différents éléments constitutifs du MEB.....	32
III.2.2.Protocole d'observation en MEB.....	32
III.2.3.Les résultats d'imageries de différents échantillons	35
III.2.2.1.Interprétation des résultats	35
Conclusion général	38
Référence	39

Introduction générale

Introduction générale

Le raffinage du pétrole est un processus industriel qui transforme le pétrole brut en divers produits finaux tels que l'essence, le mazout lourd ou le naphta. Mélange hétérogène de différents hydrocarbures (molécules constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène), le pétrole brut ne peut pas être utilisé tel quel (il existe plusieurs types de pétrole brut qui se distinguent, entre autres, par leur viscosité et leur teneur. Soufre). Ses composants doivent être séparés afin d'obtenir des produits finaux directement exploitables.

La cire de paraffine est un mélange complexe d'hydrocarbures solides (à température ambiante) et ayant la consistance d'une cire. Les paraffines utilisées pour la production de bougies sont tirées essentiellement du pétrole, matière fossile. Le raffinage du pétrole génère un sous-produit appelé «gatsch». Un processus en plusieurs étapes – filtration, déshuilage, hydroraffinage – permet d'en extraire des paraffines ultrapures. Ces paraffines ultrapures sont soumises à un contrôle de qualité permanent et ne présentent pas le moindre risque toxicologique. Ainsi, la paraffine est également utilisée dans l'industrie alimentaire et dans celle des cosmétiques. La paraffine pure est biodégradable.

Les paraffines dures ont de nombreuses applications dans l'industrie et on les utilise en particulier pour la fabrication de bougies, pour l'enduction de différents emballages, comme cires anti-ozone, notamment dans les pneumatiques, ou encore dans les adhésifs à chaud connus sous l'appellation "hotmelts", etc. De plus, ces paraffines peuvent être, si elles sont totalement désaromatisées, utilisées dans l'industrie alimentaire et, en particulier, dans l'emballage des aliments. En revanche, les bases molles, à cause notamment de leur structure moléculaire particulière, de leur teneur importante en huile pouvant générer une couleur légèrement jaunâtre, de leur bas point de fusion, ainsi qu'également de leur dureté insuffisante, ne sont pas utilisées sur le marché courant réservé aujourd'hui aux paraffines dures, et notamment à la fabrication de bougies éclairantes. Elles sont par conséquent employées pour d'autres fins, en particulier, par exemple, comme charge dans une unité de craquage, dans laquelle leurs molécules sont cassées pour conduire à des composés plus légers nécessaires à la fabrication d'autres produits hydrocarbonés, telles les essences pour moteurs à explosion.

Le déparaffinage par l'urée est appliqué pour éliminer les paraffines de kérosène du gasoil et de l'huile légère.

L'objectif de cette étude est :

- Optimisation des paramètres de déparaffinage de l'huile légère (SPDL) par variation du pourcentage d'urée par rapport à la quantité d'huile à déparaffiner.
- Obtention des paraffines normales.
- Etude micrographique du complexe urée- paraffine obtenu

Ce manuscrit est scindé en trois chapitres :

- Chapitre I présente une étude bibliographique sur les procédés de déparaffinage, et essentiellement le déparaffinage à l'urée
- Chapitre II décrit les matériels et la méthode utilisée pour le déparaffinage à l'urée.
- Chapitre III présentation des résultats qui sont également discutés.
 - En améliorant les paramètres de processus
 - _ La différence de teneur en urée par rapport à l'huile à déparaffiner.
 - _ La variation du niveau de l'activateur par rapport à l'huile à déparaffiner.
 - Une étude morphologique de l'urée

Chapitre I

I.1-Les différents procédés de déparaffinage

I.1.1-L'extraction des paraffines par les solvants sélectifs :

Les procédés de déparaffinage au solvant sont conçus pour éliminer la cire des huiles lubrifiantes afin de conférer au produit de bonnes caractéristiques de fluidité à basses températures , plutôt que d'être utilisés pour traiter tout le pétrole brut .

Le mécanisme de déparaffinage au solvant implique soit la séparation de la cire sous forme de solide qui cristallise de l'huile à basse température, soit la séparation de la cire sous forme de liquide extrait à des températures supérieures à son point de fusion. Grâce à la sélectivité préférentielle du solvant, le premier mécanisme est généralement utilisé pour les procédés de déparaffinage commerciaux.

Le déparaffinage des huiles de base d'huile lubrifiante est nécessaire pour garantir que l'huile aura la viscosité appropriée à des températures inférieures à la température ambiante. Deux types de processus sont utilisés; hydrocraquage sélectif et déparaffinage au solvant. Ou deux catalyseurs zéolithiques sont utilisés pour craquer sélectivement les paraffines de cire. Ce dernier est plus répandu. Ici, l'alimentation en huile est diluée avec du solvant pour abaisser la viscosité de la solution, refroidie jusqu'à ce que la cire cristallise, puis filtrée pour l'éliminer. Les solvants utilisés pour ce procédé comprennent le propane et des mélanges de méthyl éthyl cétone (MEC) avec de la méthyl isobutyl cétone (MIBC) ou du (MEC) avec du toluène [1].

I.1.2-Procédé Dilchill :

C'est une modification du processus de déparaffinage cétonique qui utilise le refroidissement par choc de l'alimentation en huile cireuse par injection directe de solvant très froid dans un mélangeur fortement agité. Les cristaux de cire formés sont plus gros et plus denses que les des taux de filtration plus cristaux formés dans les refroidisseurs à surface raclée élimination de l'huile sont obtenus, ce qui réduit le capital et les coûts d'exploitation ainsi que les rendements d'huile déparaffinée plus élevés. Les refroidisseurs à surface raclée sont éliminés, mais les refroidisseurs sont toujours nécessaires [2].

I.1.3-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 [3-4-5-6].

I.1.4-Déparaffinage au propane :

Le processus de déparaffinage au propane est essentiellement le même que le processus à la cétone, à l'exception de ce qui suit: le propane est utilisé comme solvant de déparaffinage et un équipement à pression plus élevée est nécessaire, et le refroidissement est effectué dans des refroidisseurs par évaporation en vaporisant une partie du solvant de déparaffinage. Bien que ce procédé génère un meilleur produit et ne nécessite pas de cristalliseurs, la différence de température entre l'huile déparaffinée et la température de filtration est plus élevée que pour les procédés cétoniques (coûts énergétiques plus élevés), et des auxiliaires de déparaffinage sont nécessaires pour obtenir de bons taux de filtration [7].

Environ 85% des installations de déparaffinage utilisent des cétones comme solvant et les 15% restants utilisent du propane.

Les avantages et inconvénients comparatifs de procédé de déparaffinage au propane sont les suivants [8]:

1. Facilement disponible, moins cher et plus facile à récupérer.
2. Le refroidissement direct peut être effectué par vaporisation du solvant, ainsi

Réduire les coûts d'investissement et d'entretien des refroidisseurs à surface raclée.

3. Des taux de filtration élevés peuvent être obtenus en raison de sa faible viscosité à très basses températures.
4. Rejette les asphaltènes et les résines dans l'alimentation.
5. Grandes différences entre les températures de filtration et le point d'écoulement du fini huiles [25 à 45 ° F (5 à 25 ° C)].
6. Nécessite l'utilisation d'un agent de déparaffinage .

I.1.5-Déparaffinage catalytique :

Le déparaffinage catalytique est un procédé d'hydrocraquage particulier utilisé pour améliorer les propriétés d'écoulement à froid des distillats moyens et des lubrifiants en craquant les paraffines normales. Le déparaffinage peut être réalisé par isomérisation, comme le fait le procédé d'isodépilage de Chevron. Les iso paraffines ont des points de fusion inférieurs à ceux des paraffines normales. Les propriétés à améliorer sont le point d'écoulement et la viscosité des distillats moyens et des lubrifiants, le point de trouble du carburant diesel et le point de congélation du carburéacteur [9].

Il existe deux types de procédés d'hydrocraquage sélectif pour le déparaffinage de l'huile; on utilise un seul catalyseur pour la réduction du point d'écoulement uniquement et l'autre utilise deux catalyseurs pour réduire le point d'écoulement et améliorer la stabilité à l'oxygène du produit [10] [11].

I.1.6-Extraction des paraffines normales (n-alcane):

En chimie du pétrole et dans le langage des raffineurs, le mot paraffine signifie « Alcane » ;

n-paraffine ou normale-paraffine signifie alcane linéaire, tandis qu'iso-paraffine signifie alcane ramifié. La n-paraffine a des applications industrielles vastes et diversifiées.

Telles que la fabrication de détergents biodégradables gents, acides gras synthétiques, tensioactifs industriels, alcools secondaires, protéines unicellulaires et divers produits pharmaceutiques. La n-paraffine est produite à partir d'une large gamme de matières premières pétrolières principalement par adsorption sélective sur tamis moléculaires et techniques d'adduction d'urée. Les tamis moléculaires ont la capacité d'adsorber la n-paraffine et les oléfines mais d'exclure hydrocarbures à chaîne ramifiée, cycliques et aromatiques. Parce que les tamis moléculaires adsorbent sélectivement les molécules sur la base de la taille et de la forme, ils sont relativement incapables pour séparer la n-paraffine de haut poids moléculaire [12].

I.1.7-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 à 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 :

- 1) Formation de l'adduct entre 18° et 40° C .
- 2) Séparation de l'adduct et de la matière première privée des paraffines normales.
- 3) Décomposition de l'adduct qui libère les paraffines normales.
- 4) 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 [3.4.5.6].

Tableau. I.1: Rendement de paraffines normales dans l'adsorbat [4].

	Limites de Distillation	Nombre de C	% de paraffines normales dans l'adsorbat
Pétrole lampant	190°C-240° C	C10 à C16	96
Gas-oil	250°C-325° C	C15 à C22	95
Huile spindle	300°C-400° C	C18 à C28	95
Huile de recyclage	250°C-400° C	C14 à C30	95

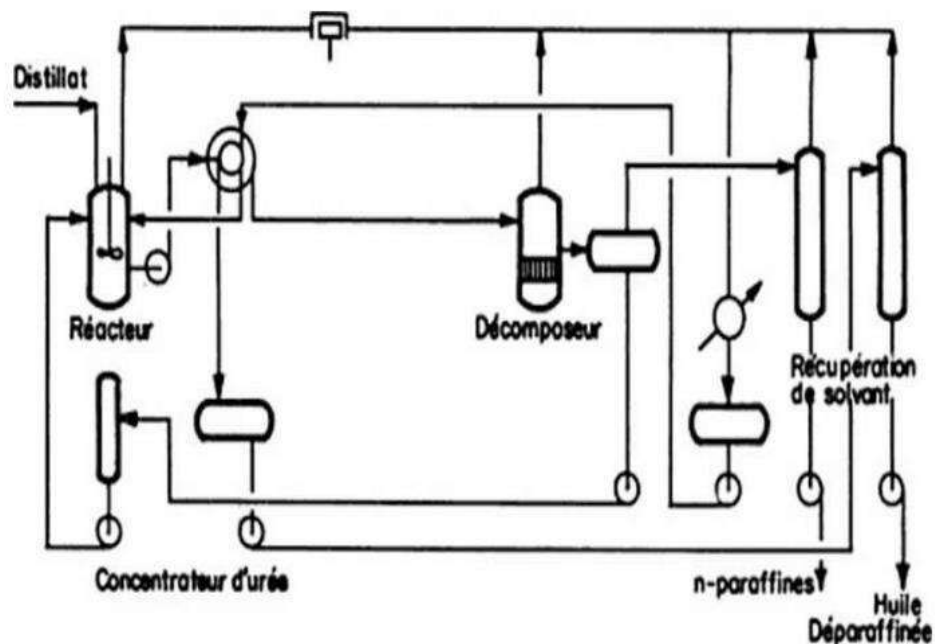


Figure. I.1: Production de paraffines normales par le procédé Edeleanu à l'urée [4].

I.1.7.1-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 quelque fois 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 [4].

Matière première	Gas-oil léger	Gas-oil lourd	Huile spindle
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	- 330C° 240 C°	-390C° 250 C°	-370C° 300 C°
<u>Huile déparaffinée</u>			
Rendement (% pds)	68	85	75
Masse volumique à 15°C	0.839		0.887
Point d'écoulement (°C)	-46 °C	-22 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)	+12C°	+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 décrirons 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 [4]

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 [3-4-5-6].

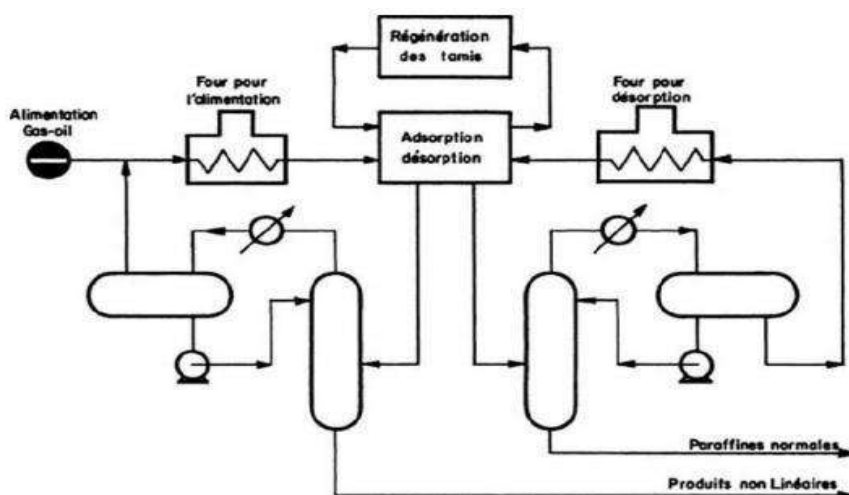


Figure. I.2: Production de paraffines normales par le procédé B.P (Britches. Petroleum) aux tamis moléculaires [4].

I.2 Procédé de déparaffinage à l'urée

I.2.1 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 [13], 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 [14].

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 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 5.5Å à 4.4Å , ce qui est assez grand pour recevoir les n-paraffines mais insuffisant pour les isoparaffines (6.0Å) ou les aromatiques (5.9Å). Ainsi pour former le complexe d'urée il faut d'abord transformer le réseau cristallin tétragonale de l'urée en réseau cristallin hexagonal [15].

La figure I.3 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.

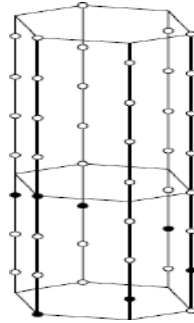


Figure I.3 : Arrangement de réseau du système hexagonal du complexe d'urée.

Il est à noter que cette cage forme uniquement lorsque le n-alcanes ou des molécules similaires et de l'urée coexistent en solution [16]. La figure 1.4 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 1.5. 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 [17].

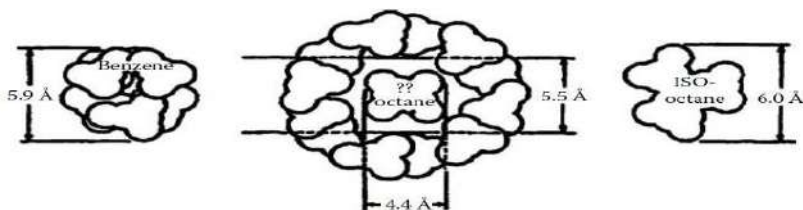


Figure I.4 : Les tailles relatives de l'adduct d'urée et des hydrocarbures spécifiques.

D'après les exemples de la figure I.5, on peut constater que ces clathrates d'urée ne sont pas limités de n-alcane, mais sont également formées avec des oléfines à chaîne droite, des alcools, des esters, les cétones, les halogénures, etc.

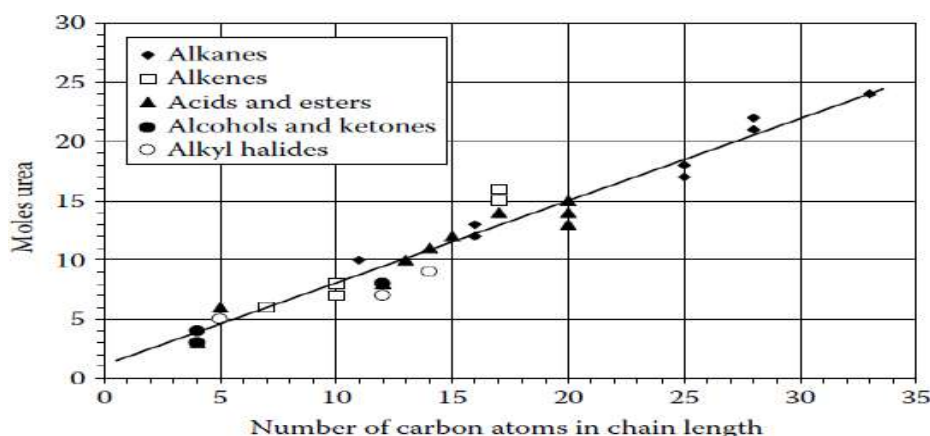


Figure I.5 : Moles d'urée par rapport à la longueur de chaîne de carbone pour les alcanes, les alcènes et les autres molécules.

- 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 tridécano 7-méthyle, une paraffine en C₁₃ 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^{ème} 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-phényléicosane, 1-cyclohexyleicosane, et 1-cyclopentyl heneicosane avec des longueurs de chaîne n-20 et 21 atomes de carbone, tous forment de l'adduct, mais phényléicosane-2,2-cyclohexyleicosane ne le font pas). Pour les isoparaffines avec des longueurs de chaîne supérieures à C₁₃, 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.6[15].

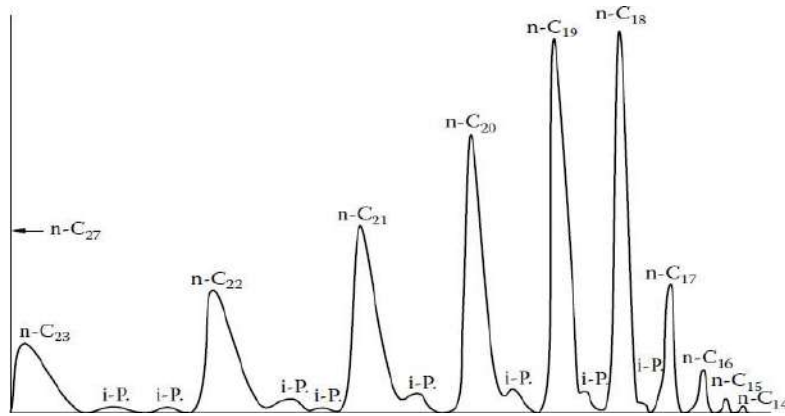
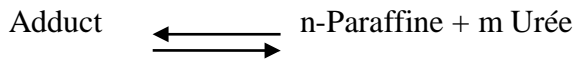


Figure I.6 : Gaz chromatographie de la paraffine obtenue par le déparaffinage à l'urée.

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'où

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

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

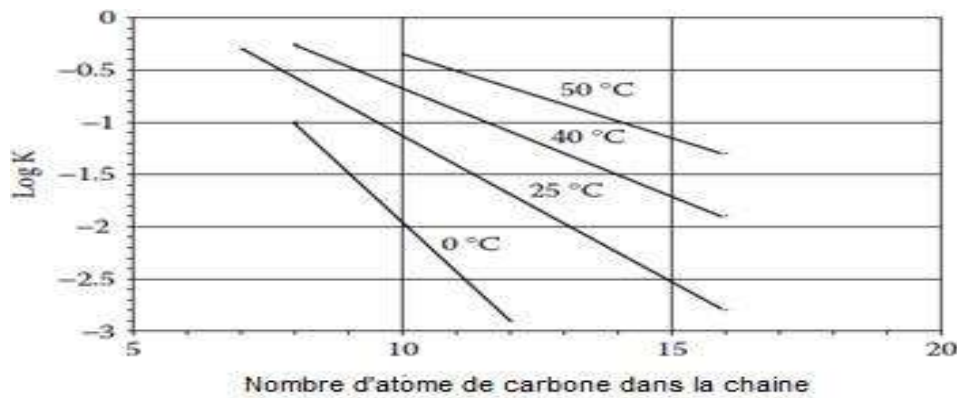


Figure I.7 : Influence de la longueur de chaîne sur les constantes d'équilibre pour les n-paraffines et l'urée.

$1/K$ est une mesure de la stabilité des adducts [17]. 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.7 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) [16, 18]. 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:

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

Et

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

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 [16, 19]. Kobe et damasse [20] 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 [17], 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. 3 : 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 de déparaffinage °C									
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.3). 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 C₁₇, la température de la formation d'adducts est sans importance et les récupérations sont à 100% ou proche de cela. Au-dessous de C₁₄, 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 C₂₀. Pour les charges plus légères, des températures proches de 0 ° C seraient bénéfique [21].

I.2.2. Etude comparative du déparaffinage par des méthodes de solvants et d'urée

Le déparaffinage à l'urée devrait avoir un plus grand 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 [22], 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 mesurés.

D'après le graphe qui représente les points d'écoulement par rapport au points de coupes d'ébullitions moyennes (Figure I.8), 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.

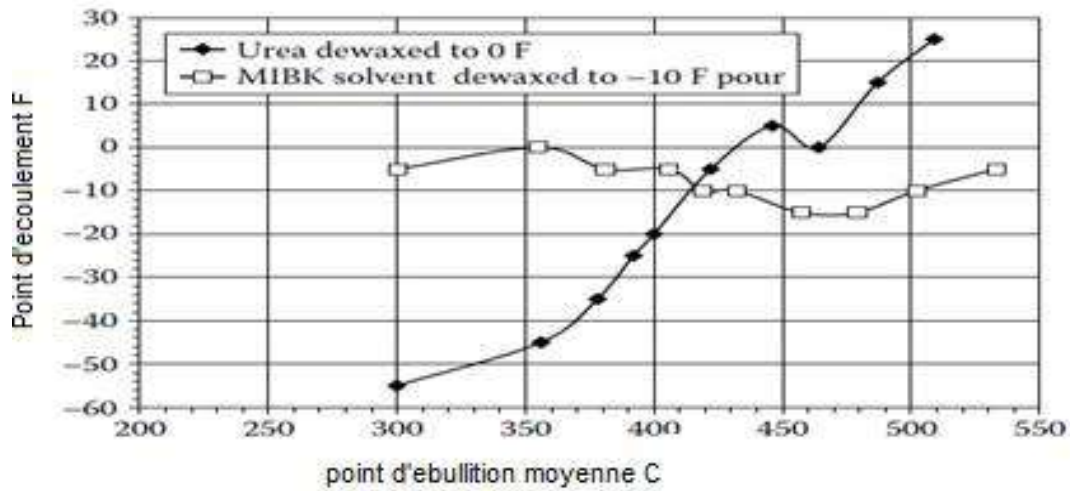


Figure I.8 : Déparaffinage des distillats paraffiniques par l'urée et le méthyl isobutylcétone: Dépendance du point d'écoulement sur la gamme de distillation et le procédé de déparaffinage.

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.

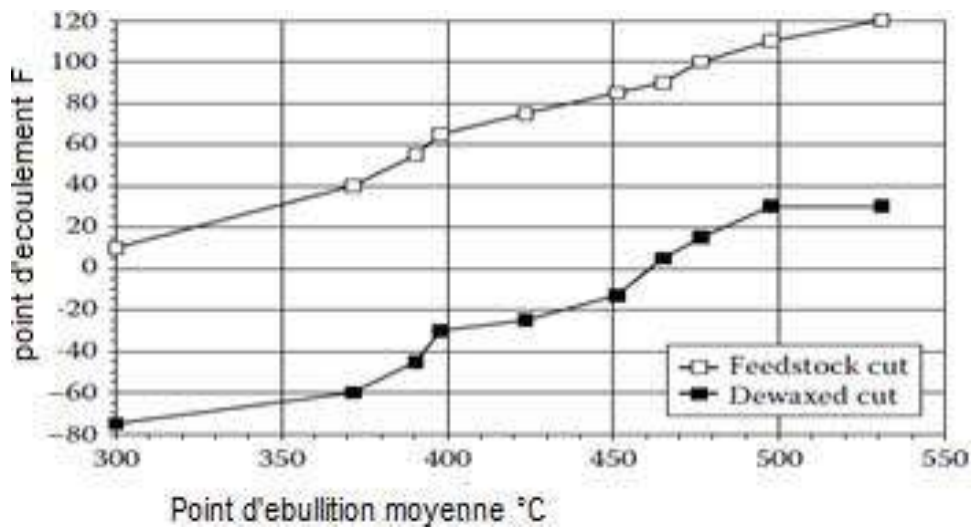


Figure I.9 : Points d'écoulement des fractions de distillation par rapport au point d'ébullition moyenne de distillation avant et après le déparaffinage à l'urée.

La figure 1.9 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.

I.2.3. Aspect technologique du procédé

Dans le procédé Edeleanu comme la montre la figure I.10, 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 stripeur d'où on élimine le solvant pour donner les n-paraffines [23,24, 25].

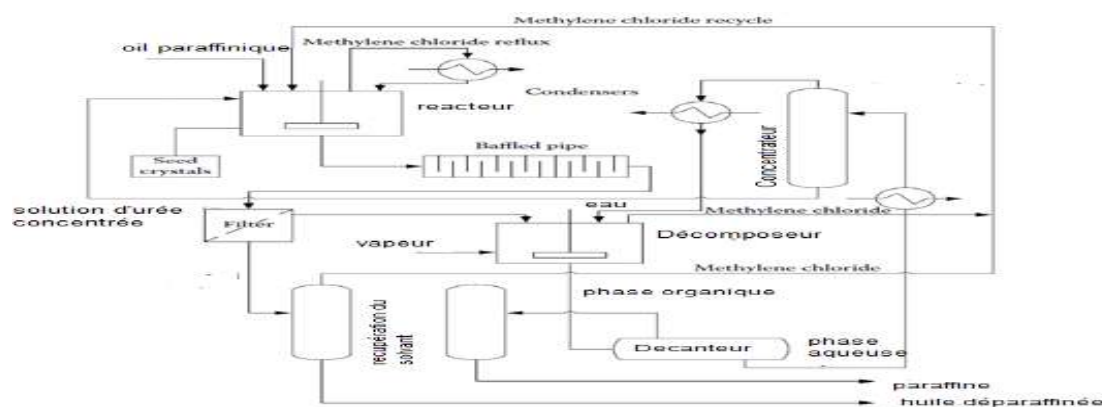


Figure I.10 : Schéma du procédé de déparaffinage à l'urée (usine d'huile lubrifiante par Standard Oil Whiting, Indiana).

I.3. Les paramètres opératoires du procédé de déparaffinage à l'urée

I.3.1. 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 C₉+ 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).

I.3. 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 (CH₃OH) et l'éthanol (C₂H₅OH) 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.

I.3.3. 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.

I.3. 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.

I.3.5. 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

Chapitre II

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

- Ballon deux cols.
- Entonnoir d'extraction.
- Balance précise Balance électronique type de Pioncer (OHAUS).
- Plaque chauffante avec agitation magnétique.
- Pompe à vide type de Vacubrand.
- Ampoule à décantation.
- Bain Marie.

II.1.2.produits utilisés :

- _ Charge à déparaffinée : Huile spindle
- _ Solvant : acétone.
- _ Activateur : acétone.
- _ Matière adsorbant : l'urée.
- _ Eau distillée.

II.2.2. 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.

Tableaux .II.1: Propriétés et caractéristiques des produits utilisés.

Produits utilisés	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
L'urée	Concentration (% masse): 99.78 Masse moléculaire : 60.06 g /mol

Description du procédé à l'échelle laboratoire

II. 2.1. Déroulement de l'expérience

On règle la température de la réaction de l'ordre de 50 °C par un bain marie munie d'une agitation magnétique. 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.

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.



Figure II.1 : Installation du déparaffinage.

II.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.



Figure II.2: Filtration du mélange à l'aide de filtre à vide.



Figure II.3 : Le complexe obtenu.

II. 2.3. 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 d'extraction en deux couches : supérieure (produit déparaffiné avec le solvant) et inférieure (solvant du carbamide dans le mélange acétone - eau). L'huile déparaffinée est déshydratée par dichlorure de calcium.

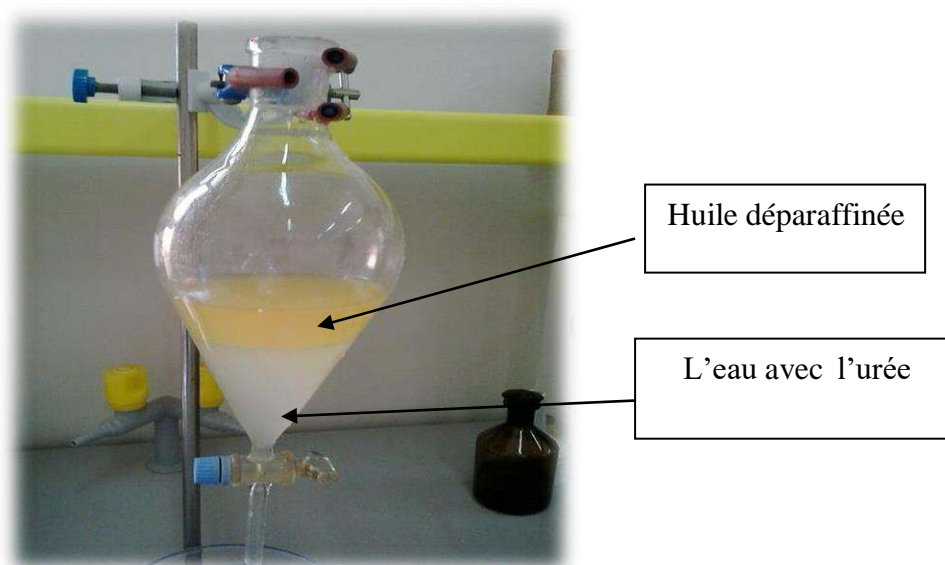


Figure II. 4 : Lavage de la fraction déparaffinée.

II. 2.4. 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.5 : Récupération du solvant.

II. 2.5. 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.

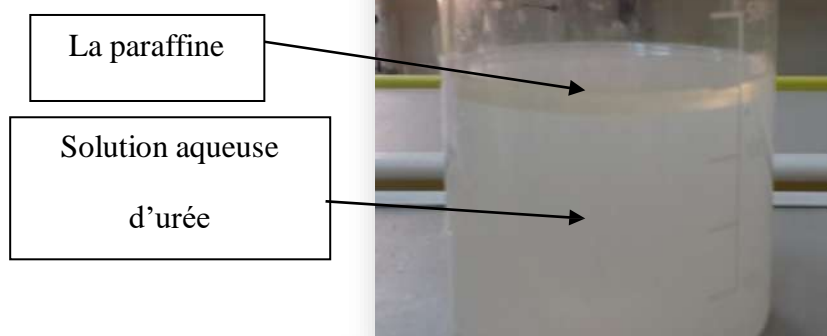


Figure II.6 : Décomposition du complexe.

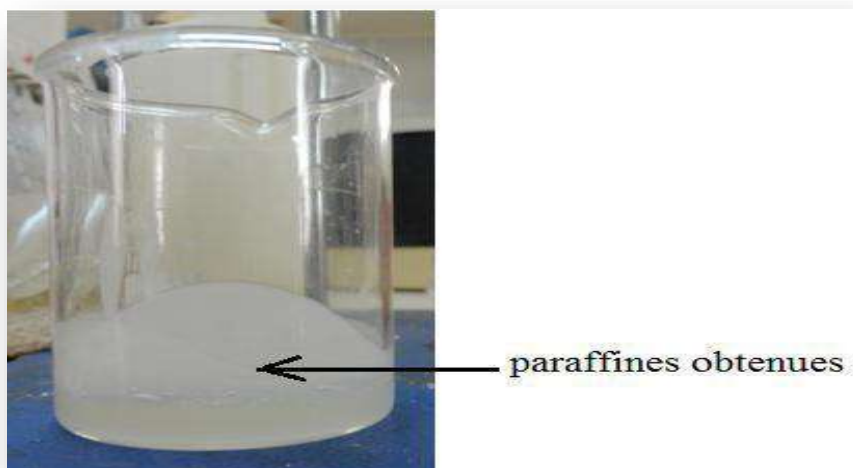


Figure II.7 : Paraffines obtenues après la décomposition du complexe.

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 :

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

Chapitre III

III.1.1. Bilan matière du déparaffinage

Ci-après sont reportés (tableaux III.1 à III.4) 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.1 à III.4 représentent les résultats de déparaffinage du Spindle (SPD) pour une charge de 70g et un rapport activateur /solvant : 80/10.

Tableau III.1 : 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
Masse du complexe	13.2	-
Paraffines obtenues	3.2	4.57
Fraction déparaffinée	34.7	49.57
Pertes	2.1	3
Rapport masse du complexe sur la masse de la paraffine	4.13	-

Tableau III.2 : 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
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.3 : 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
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.4 : 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
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	-

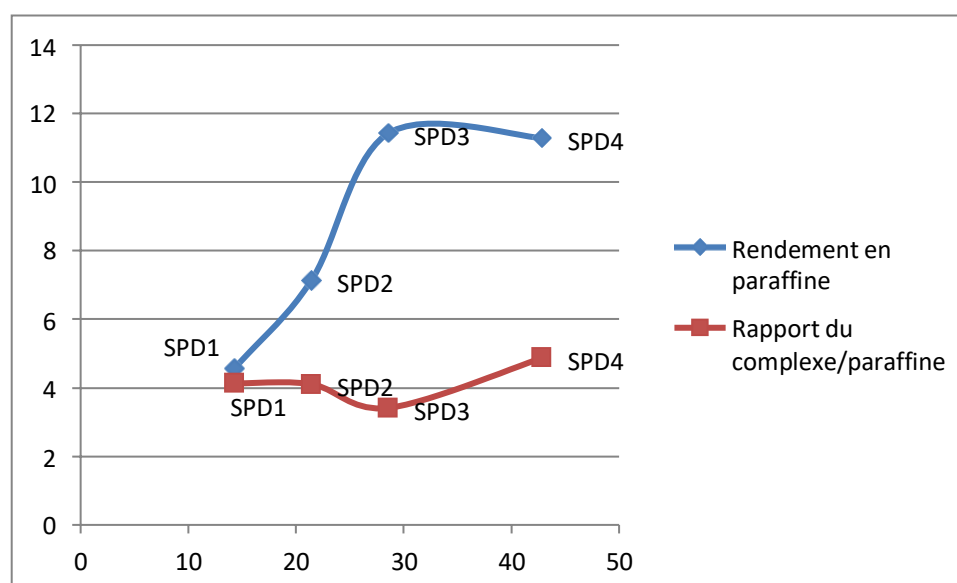


Figure III.1 : Rendement en paraffine obtenue en fonction du rapport massique d'urée par rapport à la fraction SPD (70g de la charge et un rapport activateur /solvant : 80/10)

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 4 fois la masse de la paraffine. Ce qui 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.

III.2. Etude micrographique par microscope électronique à balayage MEB

II.2.1. Les différents éléments constitutifs du MEB :

Un microscope électronique à balayage se compose de:

- Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon
- Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon
- Un écran vidéo pour l'observation des images
- Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions

Protocole d'observation en MEB :

- 1- Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30 KV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm.
- 2- Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit des interactions dont les suivantes:

- ✓ des électrons secondaires,
- ✓ des électrons rétrodiffusés,
- ✓ des rayons X...

3- Ces interactions pourront être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique.

Par un système de bobines de déflexions semblable à celui d'une télévision le faisceau peut être guidé de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Le moniteur permettant l'observation est lui même balayé en synchronisation avec le faisceau d'électron de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur est utilisé pour moduler la brillance du moniteur permettant l'observation.

4- Il s'établit alors une correspondance entre la quantité de signal produite par un point de l'échantillon et la brillance de l'élément de l'image vidéo correspondant à ce point.

Autrement dit si le faisceau d'électron est en haut à gauche de la zone balayée sur l'échantillon le faisceau d'électron de l'écran vidéo sera en haut et à gauche de l'image et si cette zone produit beaucoup d'électrons secondaires, la brillance de l'image en haut et à gauche sera importante.

Le grandissement obtenu est le rapport de la surface de l'image vidéo sur la surface balayée sur l'échantillon.

5- Le simulateur de MEB vous permettra de vous rendre compte de quelques réglages possibles sur le faisceau électronique pour obtenir une image de bonne qualité.

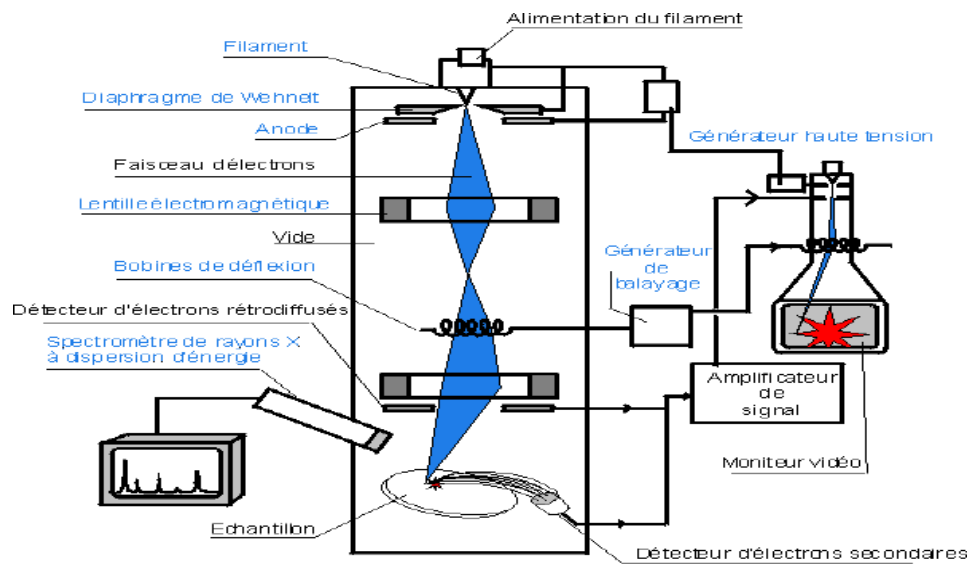


Figure III.2: Schéma représentant l'appareil de microscope électronique à balayage MEB

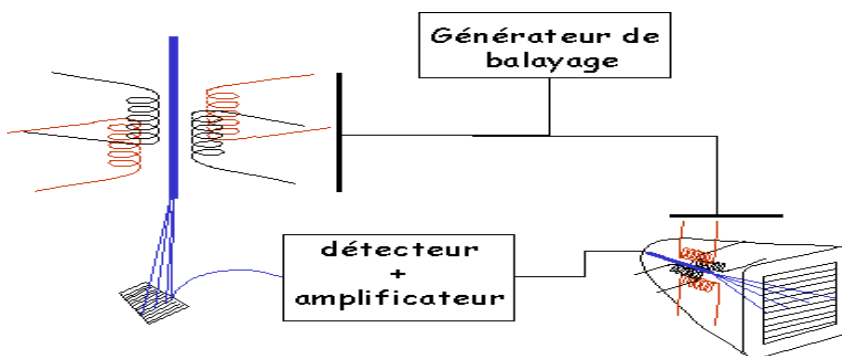
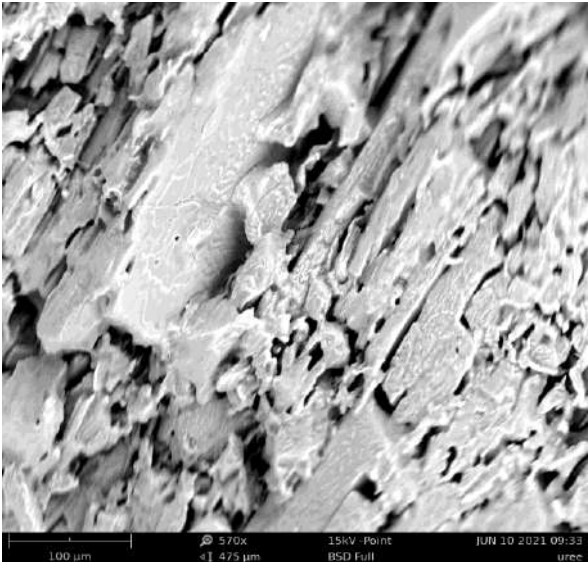
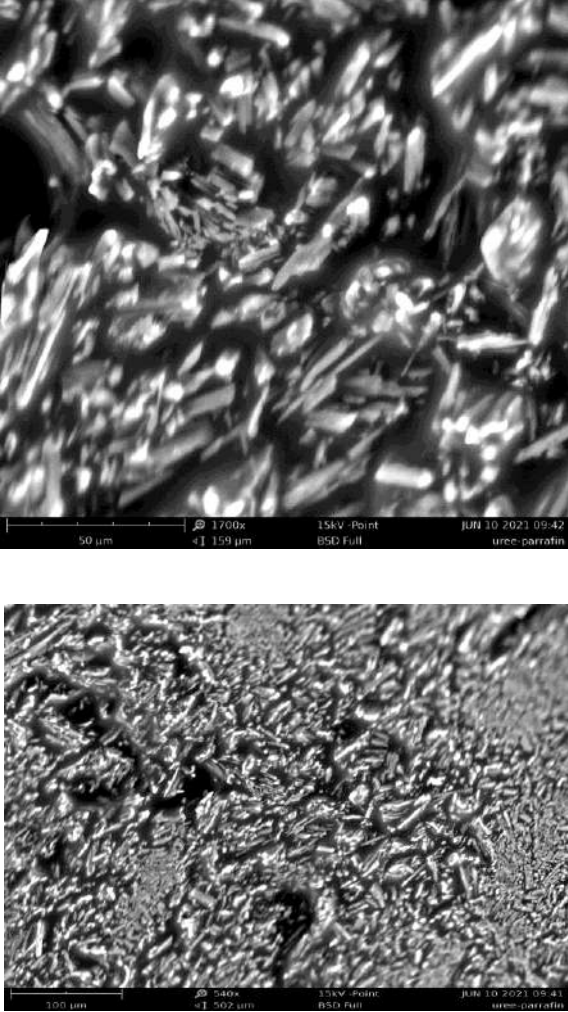


Tableau III.5 : Les résultats d'imageries de différents échantillons (complexe, urée):

Avant	Après
	
<p>Figure III.3: image microscopique de cristaux d'urée</p>	<p>Figure III.4: image microscopique de urée-paraffine</p>

III.2.2.1. Interprétation des résultats:

D'après l'image 1 et 2 la complexe urée–paraffine est sous forme des canaux (hexagonal) ce a qui permis la paraffine d'enchainé dans le canal. Les cristaux du complexe ont une structure hexagonale qui est caractérisée par la présence des canaux. Le diamètre de canal est de 5.5Å à 4.4Å , ce qui est assez grand pour recevoir les n- paraffine.

L'additif urée-paraffine est un matériau finement dispersé, qui se compose principalement de Particules d'un diamètre de 20 à 200 μ .

conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif unique des unités de déparaffinage était d'améliorer les propriétés à froid des bases d'huile à haut indice de viscosité à la sortie de l'unité d'extraction des aromatiques.

Déparaffinage à l'urée considéré comme un procédé de production d'huiles à bas point d'écoulement et d'utilisation l'urée qui forme un complexe solide (adduct) avec le paraffines de cire à chaîne droite dans le stock. , le déparaffinage à l'urée peut être réalisé sans recours à la réfrigération, le processus peut être particulièrement utile pour la production d'huiles de réfrigérateur huiles de transformateur et similaires.

De plus, la pureté de la n-paraffine récupérée est souvent très faible à cause des hydrocarbures non normaux participant à la formation d'adduits.

Dans notre étude nous avons trouvé quel 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%.

En général, nous rencontrons des difficultés à appliquer le processus du déparaffinage par l'urée à cause de la viscosité de l'huile, donc n'est pas obtenue un bon contact entre l'huile et l'urée et Nous avons des difficultés dans le processus de la filtration, il est nécessaire d'utiliser un solvant pour éviter ces troubles. Ce solvant doit dissoudre l'huile et la cire mais pas l'urée. On sait également que la sélectivité des le processus de déparaffinage à l'urée peut être amélioré en diluant le distillat d'huile minérale avec des solvants pétroliers. Huile appropriée les solvants comprennent les alcools de bas poids moléculaire et les cétones, les hydrocarbures à bas point d'ébullition tels que le butane, le pentane, l'isopentane, l'hexane et similaires.

Référence :

- [1] James G. Speight, in *The Refinery of the Future*, 2011 .
- [2] Soudel, M., *Hydrocarbon Process.* 53(12), pp. 59–66, 1974.
-] 3[A. SCHILLING. – Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs. Edition TECHNIP, IFP. 1975.
- [4] X. NORMAND. – l'industrie du raffinage du pétrole. (Tome 2). Edition TECHNIP. 1978.
- [5] J. P. WAUQUIER. – Le raffinage du pétrole. (Tome II). Edition TECHNIP. 1999.
- [6] PIERRE WUITHIER. – Raffinage et génie chimique. (Tome I). Edition TECHNIP, IFP. 1994.
- [7] James G. Speight PhD, DSc, PhD, in *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes* (deuxième édition), 2020.
- [8] M. Soudel, *Hydrocarbon Process.* 53(12), 59–66 (1974).
- [9] Hargrove, J.D., Elkes, G.J., and Richardson, A.H., *Oil Gas J.* 77(2), pp. 103–105, 1979.
- [10] Smith, K.W., Starr, W.C., and Chen, N.Y., *Oil Gas J.* 78(21), pp. 75–84, 1980.
- [11] Mohamed A. Fahim, ... Amal Elkilani, in *Fundamentals of Petroleum Refining*, 2010.
- W. F. Avery, U.S. Patent 3 422 005 (1969) . [12]
- [13] Bengenl. F.; German patent application, O.Z. 124438, 1940
- [14] Desiraju G. R.; *Chemistry Beyond the Molecule*, *Nature* 412:397; 2001
- [15] Rogers T. H., Brown J. S., Diekman R., Kerns G. D., *Urea Dewaxing Gets More Emphasis*; *Petroleum Refiner* 36(5):217-220, 1957
- [16] Kobe K. A., Domask W. G., *Extractive Crystallization-A New Separation Process; Part 1. Theoretical Basis*, *Petroleum Refiner* 31(3):106-113, 1952
- [17] 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
- [18] 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
- [19] Kobe K. A., Domask W. G.; *Extractive Crystallization-A New Separation Process; Part II. Thermodynamic Considerations*, *Petroleum Refiner* 31(5):151-157, 1952

- [20]. Kobe K. A and W. G. Domask, "Extractive Crystallization-A New Separation Process;Part III," *Petroleum Refiner* 31(7):125-129, 1952
- [21] 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
- [22] 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
- [22] 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 th World Petroleum Congress*, vol. V, Section IIIB, Paper 1, pp. 53-70, 1955
- [24] White M. A.; Origins of Thermodynamic Stability of Urea:Alkane Inclusion Compounds, *Canadian Journal of Chemistry* 76:1695-1698, 1998
- [25] Hoppe A.; Dewaxing with Urea in *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, vol. VIII (New York: Interscience Publishers, 193-234, 1964