

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES
FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE
DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES



Mémoire de Magister

Thème :

**Extraction des hydrocarbures aromatiques à partir d'une coupe
pétrolière par microémulsion**

Spécialité : Génie des procédés

Option : Pétrochimie

Présenté Par : M^{elle} ZOUGAB Dahbia

Date de soutenance : 11/06/2007

Soutenu devant le jury composé de :

M ^r HAMMOUDI, K.	Professeur	UMBB	Président
M ^r MOULAY, N.	Professeur	CU Médéa	Examineur
M ^r KADDOUR, O.	Maître de Conférence	UMBB	Examineur
M ^r GHERBI, A.	Maître de Conférence	UMBB	Examineur
M ^r HAMADA, B.	Professeur	UMBB	Rapporteur

Boumerdés 2007

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de synthèse pétrochimique; université M'hamed Bougara de Boumerdés, sous la direction du Professeur Monsieur B.HAMADA.

Ainsi je lui exprime ma reconnaissance pour m'avoir confié la réalisation de ce thème .Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide, les conseils, les critiques et le suivi de ce travail, la patience et la compréhension dont il a fait preuve et pour m'avoir fait profiter de son expérience et de sa grande compétence.

Mes sincères remerciements s'adressent au Professeur HAMMOUDI,K. de l'université de Boumerdés pour avoir accepté de présider le jury, et au Professeur MOULAY.N. du Centre universitaire de Médéa pour l'honneur qu'il m'a fait de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Messieurs GHERBI, A. et KADDOUR,O. de l'Université de Boumerdés, d'avoir soutenue, aidée, encouragée et pour leurs précieux conseils ,et avoir également accepté d'examiner ce travail .Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur AIT YAHIA, A. et M^{elle} HAMZA, K. de l'Ecole Supérieure des Enseignants de Kouba, pour m'avoir aidée à acquérir un grand nombre de documents et répondu à mes questions. Ces précieux conseils m'ont permis de mieux orienter mes recherches et interprétations.

Je tiens aussi à adresser mes remerciements à :
M^fAmrani, Ingénieur au Laboratoire de synthèse pétrochimique, pour avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour le bon déroulement de ce travail.
M^{me}Bournissa (secrétaire de direction du laboratoire) pour son soutien constant et sa disponibilité.

Enfin, je remercie l'ensemble des enseignants, techniciens, responsables de la bibliothèque et administrateurs de l'université de Boumerdés et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Résumé :

Les microémulsions, sont largement utilisés dans différents domaines fondamentaux.

L'extraction des hydrocarbures aromatiques à partir d'une coupe pétrolière nécessite l'utilisation des solvants coûteux et un apport énergétique très important. Leur régénération nécessite une rectification à haute température ce qui engendre les pertes en solvants.

L'utilisation de la technique d'extraction des hydrocarbures aromatiques par microémulsion à basse température est très recommandée, de plus elle permet la régénération de tensioactif. Bien que le taux d'extraction des hydrocarbures aromatiques est bas par rapport à l'extraction par solvant.

Ce travail consiste à l'étude du procédé d'extraction des hydrocarbures aromatiques par microémulsion. Pour cela nous avons pris une coupe pétrolière riche en aromatiques, puis on a procédé à l'élaboration d'un diagramme de phases en utilisant un tensioactif anionique, afin de déterminer le domaine d'existence des microémulsions correspondantes.

A partir de la microémulsion obtenue, on a procédé à l'extraction des hydrocarbures aromatiques en se basant sur leur polarité par l'etherdiéthylique comme solvant.

L'analyse des résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse montre qu'il est possible d'éliminer des quantités importantes d'hydrocarbures aromatiques dans la coupe pétrolière par ce procédé.

Summary

Microemulsions are largely used in various fundamental fields and applied; what leads to increasingly interesting research.

The extraction of aromatic hydrocarbons starting from oil cut requires the expensive solvents and a very significant energy contribution, their regeneration occurs at high temperature which generates the solvent and inhibe oxidation process.

We are interested to use the extraction method by microemulsion. This process uses a low temperature and the regeneration of the surfactant is possible, although the rate of extraction of aromatic hydrocarbons is low compared to the solvent extraction.

In this work, we are used this process in a system of microemulsion, to determine in aromatic, then we carried out development of ternary phase diagram by using anionic surfactant, in order to determine the amount of aromatic compounds in the cut.

Extraction of aromatic compounds from the microémulsion is based on the difference on the polarity of these materials. The solvent used in this extraction is the etherdiéthylique.

Analysis of the results obtained by gas chromatography show that it is possible to eliminate significant quantities of aromatic hydrocarbons in the oil cut (reformat).

ملخص:

المستحلبات المجهرية تستعمل في عديد من الميادين الأساسية. فصل العطريات من أجزاء ببتروولية يستوجب استعمال مذيبات باهضة الثمن وطاقة معتبرة. تجديد هذه المذيبات يتطلب تصحيح باستعمال درجة حرارة مرتفعة هذا ما يولد فقدان هذه المذيبات. استعمال طريقة فصل العطريات باستعمال المستحلبات المجهرية بدرجة حرارة منخفضة، إضافة انها تساعد على تجديد المنشط السطحي، رغم أن نسبة الفصل العطريات منخفض بالمقارنة بطريقة الفصل باستعمال المذيب. الهدف من هذا العمل هو دراسة عملية الفصل العطريات باستعمال المستحلبات المجهرية. لهذا استعملنا جزء ببتروولي غني بالعطريات، ثم رسم مخطط الأطوار، باستعمال مادة ذات نشاط أنيوني من أجل تعيين مجال تواجد المستحلبات المجهرية المراد استعمالها. من المستحلبات المجهرية المحصل عليها قمنا بفصل العطريات وهذا اعتمادا على الظاهرة القطبية، مع إثير ثنائي الإثيل كمذيب للفصل. تحليل النتائج المحصل عليها باستعمال كروماتوغرافي في وسط غازي تبين أننا باستطاعتنا فصل كميات معتبرة من العطريات في الجزء البتروولي عن طريق هذه العملية.

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Extraction des hydrocarbures aromatiques

I-1 Introduction	4
I-2 Les sources des hydrocarbures aromatiques	4
I-3 Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures aromatiques	5
I-4 Méthodes d'obtention des hydrocarbures aromatiques.....	6
I-4-1 Le reforming catalytique.....	7
I-4-2 Le steam-cracking.....	7
I-4-3 Extraction des hydrocarbures aromatiques.....	8
I-5 Les différents types de solvants.....	8
I-5-1 Propriétés physiques.....	9
I-5-2 Propriétés solvantes	9
I-5-3 Choix du solvant	11
I-6 Détermination de la teneur en famille d'hydrocarbures	11
I-7 Domaines d'utilisation des hydrocarbures aromatiques	12

Chapitre II : Les agents tensioactifs

II-1 Introduction	13
II-2 Historique sur les tensioactifs	13
II- 3 Utilisations et critères de choix des tensioactifs	14
II-3-1 Mouillage	15
II-3-2 Suspension solide-liquide.....	16
II-3-3 Mousses	17
II-4 La voie de production des tensioactifs pétrochimiques	17

Chapitre III : Les microémulsions

III-1 Les tensioactifs en extraction liquide-liquide	18
III-2 Extraction par microémulsion.....	18
III-3 Propriétés des microémulsions.....	19
III-3-1 Aspect	19
III-3-2 Effet Tyndall.....	19
III-3-3 Conductivité électrique.....	19

III-3-4 Percolation.....	19
III-3-5 Viscosité	19
III-3-6 Energie de surface.....	19
III-3-6-1 calcul de l'interface développé.....	20
III-3-6-2 l'interphase.....	21
III-3-7 Fluidité	22
III-3-8 Dilution	22
III-4 Paramètres influençant sur la formation et la stabilité de la microémulsion	23
III-4-1 Influence de la concentration en tensioactifs	23
III-4-2 Influence de la salinité	23
III-4-3 Influence de la quantité d'hydrocarbures à disperser	24
III-4-4 Influence de la température	25
III-4-5 Effet des sels minéraux.....	26
III-4-6 Influence des composés organiques.....	27
III-4-7 Influence du PH.....	27
III-4-8 Rôle et l'influence du cotensioactif.....	28
III-4-9 Pénétration à l'interface.....	31
III-5 Technique de caractérisation des microémulsions	31
III-6 Travaux réalisés dans le domaine de la microémulsion.....	32

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV-1 Objectif.....	35
IV-2 Produits et réactifs.....	35
IV-2-1 La coupe pétrolière.....	35
IV-2-2 Les réactifs et les solvants.....	36
IV-3 Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures	36
IV-3-1 Méthode basée sur des calculs empiriques.....	37
IV-4 Etude du comportement de phases	
IV-4-1 Etablissement de diagramme de phases.....	38
IV-4-1-1 Mode opératoire.....	39
IV-5 Extraction des hydrocarbures aromatiques par adjonction de l'etherdiéthylique.....	40
IV-5-1 Choix du solvant	40
IV-5-2 Mode opératoire	40
IV-5-3 Caractérisation de la fraction récupérée	42
IV-5-3-1 Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures	42
IV-5-3-2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse.....	42
IV-5-3-2-1 Conditions opératoires	43

Chapitre V : Résultats et discussions

V-1 Analyse de la coupe pétrolière.....	45
V-1-1 Analyse de coupe pétrolière par chromatographie en phase gazeuse.....	45
V-1-2 Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures de la coupe pétrolière.....	46
V-2 Etude de la microémulsion	46
V-2-1 Etablissement d'un diagramme de phases : eau/reformat/ (SDBS/ 1-butanol)...	47
V-2-1-1 Réalisation de la courbe de démixtion inférieure.....	47
V-2-1-2 Réalisation de la courbe de démixtion supérieure.....	49
V-2-1-3 Le tracé de diagramme de phases	50
V-2-2 Conclusion.....	51
V-3 Extraction des hydrocarbures aromatiques	52
V-3-1 Analyse de la fraction récupérée.....	52
V-3-1-1 Par la méthode ndPa.....	52
V-3-1-2 Analyse par IR.....	52
V-3-1-3 Analyse par chromatographie en phase gazeuse.....	54
V-4 Bilan matière.....	55
V-4-1 Solution initiale.....	55
V-4-2 Solution obtenue.....	56
V-4-3 Le taux d'extraction des hydrocarbures aromatiques	56
V-4-3-1 Quantité d'aromatiques extraite.....	56
V-5 Le taux d'extraction des BTX et les autres hydrocarbures aromatiques.....	57
V-6 Conclusion.....	57
Conclusion générale.....	58
Référence bibliographique.....	59
Annexes.....	
Listes des illustrations ,graphiques et tableaux.....	

Introduction Générale

L'industrie du pétrole est parmi les industries de fractionnement et de transformation de matières naturelles qui connaissent une évolution très rapide.

De nos jours, le problème de ressources énergétiques se pose de façon très sérieuse. Malgré les grands efforts employés pour remplacer le pétrole, il demeure toujours la source d'énergie la plus sûre pour le prochain avenir.

Le pétrole est un mélange de différents produits hydrocarbonés. Il contient des composés aromatiques qui se trouvent essentiellement après distillation dans le naphta. Les hydrocarbures aromatiques sont utilisés dans des différentes branches de l'industrie, d'où la nécessité de les valoriser pour leur utilisation en synthèse pétrochimique. Cette extraction concerne essentiellement le benzène, le toluène, les trois isomères de xylènes et l'ethylbenzène. Ces composés sont utilisés comme matières premières pour la synthèse des polyamides, polyesters, pour la fabrication des fibres artificielles et aussi dans la production des solvants. Ceci a fait l'objet de nombreuses recherches.

Pour extraire ces aromatiques aux paraffines et aux naphtènes, l'extraction par solvant s'avère être la technique de séparation la mieux appropriée. Elle a l'avantage de délivrer un raffinat riche en paraffines et en naphtènes et un extrait riche en aromatiques.

Les procédés d'extraction par solvant sont déjà anciens, ils ont pour précurseur, le procédé **EDELEANU en 1907**, basé sur l'utilisation d'anhydride sulfureux liquide comme solvant.

D'autres solvants et surtout le phénol et le furfural plus faciles d'emploi, ont progressivement supplanté l'anhydride sulfureux.

On voit donc apparaître progressivement des nouveaux procédés avec des solvants plus efficaces tels que le diéthylène-glycol, le tétraéthylène-glycol, le sulfolane, le N-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, la N-formylmorpholine.

La régénération de ces solvants nécessite une rectification qui se passe à haute température, ce qui engendre les pertes en solvants à cause de leurs faibles stabilités thermiques et de l'apparition du processus d'oxydation.

Malgré que le taux d'extraction est élevé, le procédé d'extraction des hydrocarbures aromatiques nécessite un apport énergétique assez important, qui est lié directement au prix de revient de ces aromatiques.

Pour remédier et minimiser l'apport énergétique au procédé d'extraction par solvant, on a opté pour une étude d'extraction des hydrocarbures aromatiques par microémulsion.

Le processus s'effectue généralement à basse température et en même temps la récupération des tensioactifs est possible (la rupture de la microémulsion s'effectue généralement à des températures relativement basses).

La microémulsion a été étudiée pour extraire les aromatiques à haute pureté malgré que le taux d'extraction est relativement bas par rapport au procédé d'extraction par solvant.

La technique de l'extraction par microémulsion a été développée en biotechnologie, et en pétrochimie afin de concevoir les processus de séparation hautement efficaces et très économiques.

WASSANA et **POMTHONG** ont proposé d'utiliser les micelles inverses pour extraire des protéines à partir des complexes biomdum en utilisant le système :

Bis (2-ethylhexyl) phosphate (NADEHP) /isooctane/ l'eau ; cela afin d'extraire le alpha-chymotrypsine de la phase aqueuse, d'où ils ont montré l'efficacité de l'extraction à 90%.

De nombreux travaux de recherche ont été rapportés concernant l'utilisation des systèmes de microémulsion, dans la récupération assisté du pétrole. On utilise un fluide pousseur constitué d'une microémulsion, à base de tensioactif capable de se mélanger.

Dans ce cas pour délimiter la zone de microémulsion, il était nécessaire dans un premier temps d'élaborer un diagramme de phases. En effet la connaissance avec précision de ce domaine aide énormément à avoir des meilleures zones de microémulsions utilisées dans le travail d'extraction des parties aromatiques.

L'objectif de ce travail porte sur la rupture de la microémulsion par l'ajout d'un solvant, ce qui nous permet de passer d'un système à un autre et isoler ainsi les composés aromatiques. C'est ce qu'on essayera de prouver et de réaliser dans ce thème.

Pour cela, nous avons utilisé des systèmes de microémulsions à base de tensioactif SDBS de type anionique qui présentent des propriétés très importantes vis-à-vis des aromatiques.

La partie pratique comprend deux les parties suivantes :

- ✓ Formulation de microémulsion avec le tensioactif anionique SDBS, en passant obligatoirement par le tracé d'un diagramme de phases, (afin de limiter la zone de microémulsion).

- ✓ L'extraction des hydrocarbures aromatiques contenus dans la coupe pétrolière, dans un système de microémulsion par adjonction d'un solvant (etherdiéthylique) ; et la caractérisation du raffinat par chromatographie en phase gazeuse .

Nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous résumons les principaux résultats de notre étude.

Chapitre I

Extraction des hydrocarbures aromatiques

I -1 Introduction

Les hydrocarbures aromatiques de première génération les plus utilisés ; le benzène, le toluène et les trois isomères de xylènes ; occupent une place particulière.

Les tonnages les plus significatifs de ces produits non séparés sont consommés pour la fabrication de carburants. A l'état pur, ils servent également de matières premières pour de nombreuses synthèses pétrochimiques.

Plus de 90% des BTX produits dans le monde proviennent des unités de conversion de coupes pétrolières et principalement du reformage catalytique et du vapocraquage du naphta. Les essences de distillation de la houille ne représentent qu'une source marginale. **[1]**

Les essences de reformage et de vapocraquage subissent toutes, une série de traitement permettant la séparation physique du benzène, du toluène et des xylènes. Ces derniers sont obtenus dans des proportions non adaptées à la demande. Il est alors nécessaire de procéder à des transformations complémentaires :

- Conversion des aromatiques par hydrosalkylation du toluène en benzène ;
- Isomérisation des xylènes et de l'éthylbenzène ;
- Désalkylation de l'éthylbenzène ;
- Dismutation / transalkylation du toluène, etc.

Pour pouvoir être commercialisés, les BTX doivent répondre à des spécifications de pureté très sévères. **[2]**

Il existe de nombreuses techniques pour extraire à un haut degré de pureté les composés aromatiques des essences produites soit dans le vapocraquage, soit dans le reforming catalytique. Parmi ces traitements, on distingue l'extraction par solvant des hydrocarbures aromatiques qui se trouvent en mélange avec les paraffines et les naphènes dans la coupe légère du reformat **[2,3]**

I-2 Les sources d'hydrocarbures aromatiques

Le développement considérable de la pétrochimie,lié à la croissance des industries productrices de matières plastiques, de fibres et de caoutchoucs synthétiques , de détergents et de nombreux autres produits de la chimie organique requiert chaque année des quantités plus importantes de matières premières hydrocarbonées.**[4]**

Or, le gaz naturel et les fractions pétrolières obtenues après le fractionnement primaire du brut par distillation sont principalement constitués d'hydrocarbures saturés, paraffines et naphènes, dont la réactivité chimique s'avère médiocre, ne permettant guère le développement de lignées diversifiées de composés chimiques plus ou moins complexes. Pour ce faire, il faut s'adresser à des hydrocarbures insaturés de nature aliphatique et aromatique qui, en raison de leurs possibilités réactionnelles nombreuses, présentent sur le plan de la synthèse organique une flexibilité d'emploi remarquable.

Le vapocraquage consiste en pyrolyse d'hydrocarbures saturés exemple : gaz naturel, ou pétrole en présence de vapeur d'eau ; produit en premier lieu de l'éthylène, mais aussi du propylène, selon la charge utilisée, une coupe C₄ riche en butadiène et une coupe C₅ à forte teneur en aromatiques et plus particulièrement en benzène. [5]

A l'origine, le reformage catalytique était pratiqué dans deux types différents d'installations, selon son utilisation en raffinage ou en pétrochimie. Par suite, cette distinction, liée à la sévérité des conditions opératoires, s'est estompée en raison, d'une part de l'accroissement des besoins en carburants de hautes performances, plus rapide que celui de benzène, toluène ou xylène pour la chimie, d'autre part à la recherche d'un indice d'octane élevé, c'est-à-dire d'une augmentation de la teneur en aromatiques des reformats. Cette tendance s'est trouvée renforcée dans un premier temps par les réglementations antipollution et l'élimination partielle du plomb des essences, ainsi que par les mesures d'économies d'énergie poussant à une meilleure valorisation des coupes pétrolières.

D'une manière générale, le reformage catalytique reste un procédé de raffinage. Suivant certains aspects principaux et applications particulières, il sert à l'obtention des bases pétrochimiques. [5,6]

En ce qui concerne le goudron, la distillation sous-vide en présence de vapeur surchauffée fournit des différentes coupes dont les benzols entre 80 °C et 160°C qui constituent 0.5 à 0.2% du poids du goudron et donnent par distillation le cyclopentane, le benzène ; le toluène et les xylènes. [6,7]

I-3 Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures aromatiques

La séparation et la purification des divers éléments de la coupe C₈ aromatique soulèvent un certain nombre de difficultés qui fait apparaître immédiatement l'examen des propriétés physico-chimiques de ces composés.

Les benzéniques ont tous une odeur, d'où le nom d'aromatiques. Ils sont aussi toxiques. A 20 °C et à la pression atmosphérique, les premiers benzéniques sont liquides tandis que le naphthalène est solide. Le benzène, toluène et xylène sont d'excellents solvants, des liquides incolores d'odeur aromatique, mais insolubles dans l'eau et de densité inférieure à celle de l'eau. Cependant, ils peuvent contaminer l'eau plus que les paraffines à cause de leur toxicité.

Les propriétés physiques des BTX et de l'ethyl-benzène sont énumérées dans le tableau suivant :

Tableau I-1 - Propriétés physiques des produits aromatiques [5]						
	Benzène	Toluène	Éthylbenzène	Para- - xylène	Méta - xylène	Ortho - xylène
Masse moléculaire	78,1	92,1	106,2	106,2	106,2	106,2
Densité d_4^{20}	0,8787	0,8669	0,8670	0,8611	0,8642	0,8802
Température normale d'ébullition (° C)	80,1	110,6	136,2	138,3	139,1	144,4
Température de fusion (° C)	5,5	- 59,4	- 95,0	13,3	- 47,9	- 25,2
Température critique (°C)	288,5	320,6	346,0	344,0	346,0	357,0

Le noyau benzénique est hautement insaturé, et portant à 20°C, les hydrocarbures benzéniques sont stables vis-à-vis de l'air et des réactifs. La réactivité s'amorce à des températures supérieures à 50°C et les réactions de substitution prédominent : alkylation, désalkylation, isomérisation, oxydation, nitration, sulfonation, chloration. [6]

I-4 Procédés d'obtention des hydrocarbures aromatiques

En dehors des produits liquides issus de la distillation de la houille, les hydrocarbures aromatiques proviennent essentiellement soit des reformats, soit des essences de pyrolyse de naphta. La teneur en aromatiques des effluents de reformage

catalytique varie selon la composition de la charge et également suivant la sévérité de l'opération. Plus la sévérité de l'opération augmente, plus on obtient une teneur en aromatiques élevée.

On constate que les deux sources d'aromatiques (reformat et essences de pyrolyse) offrent des compositions très différentes, de sorte que selon la demande du marché, l'une ou l'autre peut être employée. S'il convient de produire essentiellement du benzène, l'essence de pyrolyse est en principe la mieux adaptée, si au contraire on recherche les xylènes, le reformat devient la matière première indispensable. [8]

Parmi les procédés d'obtention des hydrocarbures aromatiques citons :

I-4-1 Le reforming catalytique

Le but essentiel du reformage catalytique était la transformation des coupes pétrolières à faible indice d'octane couramment appelées naphthes, en base pour carburants à haut indice d'octane. Il existe maintenant des techniques fonctionnant à plus haute sévérité où la production d'aromatiques est optimisée.

Le reforming catalytique est donc principalement un procédé de raffinage, très largement décrit par ailleurs dans divers ouvrages spécialisés. [4,8]

I-4-2 Le steam-cracking

De nombreuses techniques de pyrolyse ont été expérimentées. Cependant la pyrolyse des hydrocarbures mélangés à la vapeur d'eau des tubes chauffés par des brûleurs, s'est universellement répandue et constitue actuellement le procédé quasi unique de fabrication des oléfines. Cette technique, généralement appelée steam-cracking sert également à la fabrication des hydrocarbures aromatiques en particulier le benzène.

On peut employer de nombreuses techniques pour extraire à haut degré de pureté les composés aromatiques des essences produites, soit dans le steam-cracking, soit dans le reforming catalytique. Ces traitements reposent pour la plupart sur des processus physico-chimiques et sont parfois sur le plan économique, plus spécifiques de certains types de charge ou de certaines conditions d'opération bien qu'ils soient, en principe, aptes à traiter tous les types d'essences aromatiques. Ce sont : la cristallisation, adsorption, la distillation, la distillation azéotropique, la distillation extractive et l'extraction par solvant. [5]

I-4-3 Extraction des hydrocarbures aromatiques

Les techniques employées pour extraire à haut degré de pureté les composés aromatiques des essences produites par des procédés de raffinage sont nombreuses. Nous pouvons citer la cristallisation, absorption, la distillation azéotropique ou extractive, l'extraction par solvant et enfin l'adsorption.

Ces traitements reposent donc sur des processus physico-chimiques dont la plupart font appel au transfert de matière entre deux phases.

Il existe un cas particulier qui est l'extraction par solvant des composés aromatiques, cas assez complexe à cause de la charge qui rend difficile l'application de la théorie des ternaires. En effet ; en approximant notre système par un ternaire, nous assimilons des mélanges à des constituants uniques en considérant comme soluté tout ce qui est aromatique et comme diluant tout ce qui ne l'est pas. [9,10]

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur la différence de solubilité des produits aromatiques et non aromatiques dans les solvants polaires. Le solvant sélectif doit avoir un intervalle de miscibilité dans le diagramme des phases, une basse viscosité et une densité relativement élevée.

L'adjonction à la charge d'un solvant partiellement miscible provoque l'apparition d'une seconde phase liquide vers laquelle transfèrent sélectivement les constituants les plus solubles. La séparation des phases par décantation, suivie de l'élimination du solvant qu'elles contiennent, donne deux fractions dont les compositions dépendent des paramètres de l'extraction.

L'extraction par solvant est particulièrement bien adaptée à la séparation de constituants par familles chimiques. Dans le domaine du pétrole elle est appliquée de longue date et à très grande échelle pour la désaromatisation des gazoles et des huiles lubrifiantes, le désasphaltage des coupes lourdes et l'extraction des aromatiques BTX. Les grandes industries telles que l'hydrométallurgie, le nucléaire et la chimie organique y ont largement recours. [11,12]

I-5 Les différents types de solvants :

Les solvants des procédés industrialisés sont, soit des glycols : les di-, tri-, et tétra-éthylènes glycols, soit les amides : la N- méthylpyrrolidone (NMP), la N-formylmorpholine (NFM), soit des dérivés oxygénés de molécules soufrés comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou la tétraméthylènesulfone (sulfolane). Ils possèdent évidemment les propriétés générales des solvants industriels.

I-5-1 Propriétés physiques

D'après les principales propriétés physiques regroupées dans le tableau I-2, on peut constater en particulier que tous les solvants ont :

- Une température de cristallisation suffisamment basse pour qu'ils puissent être mis en œuvre sans complication d'appareillage .Tout au plus, des solvants tels que le sulfolane, le DMSO et la NFM, qui ont les températures de cristallisation les plus élevées, nécessitent que certaines lignes et bacs de stockage soient tracés à la vapeur.
- Une température d'ébullition nettement supérieure à celle du xylène ($\approx 140^\circ \text{C}$) qui est généralement le moins volatil des aromatiques à extraire.
- Une densité proche ou supérieure à 1.1, ce qui assure un différentiel de densité avec les hydrocarbures de la charge (masse volumique à 20°C de 0.660 à 0.880 g/cm^3) favorable à une décantation convenable des phases et au bon fonctionnement des extracteurs.
- Une viscosité qui peut être élevée à température ordinaire, notamment pour les glycols, mais qui est toujours inférieure à 2.5 m Pa.s à la température d'utilisation dans l'extracteur (les secondes valeurs de viscosité indiquées dans le tableau I-1) et qui est par conséquent favorable à une température de transfert de matière rapide.

I-5-2 Propriétés solvantes

Les solvants ont une structure moléculaire constituée d'un radical ou d'un cycle hydrocarboné relativement court, et d'un groupement polaire (deuxième colonne du tableau I-2) .Cette structure leur confère d'une part, la propriété d'être miscibles entre eux et avec l'eau ,et d'autre part la propriété de sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures. Avec un hydrocarbure donné, ils présentent en effet une solubilité qui dépend de la nature chimique de l'hydrocarbure et, à un degré moindre, de la taille moléculaire de ce dernier. Plus précisément, si l'on considère les différentes familles chimiques d'hydrocarbures, on a toujours, pour des constituants de même nombre d'atomes de carbone, des solubilités décroissantes dans l'ordre:

Aromatiques > dioléfines > oléfines > naphènes> paraffines .

Les propriétés des principaux solvants d'extraction des hydrocarbures aromatiques figurent dans le tableau suivant :

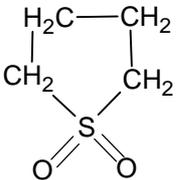
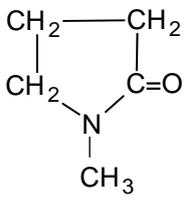
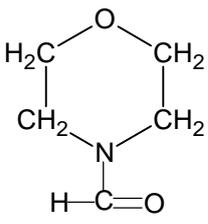
Solvant pur	Formule développée	M (Kg/Kmole)	T _f (°C)	T _b (°C) 760 mmHg	ρ (Kg/m ³) (à 20°C)	$\frac{\mu(mPa.s)}{\theta(^{\circ}C)}$
Diéthylène-glycol (DEG)	$H(OCH_2-CH_2)_2OH$	106.1	-8	245	1116	35.7/20 0.97/140
Triéthylène-glycol (TEG)	$H(OCH_2-CH_2)_3OH$	150.2	-7	288	1123	49/20 0.70/140
Tétraéthylène-glycol (TETRA)	$H(OCH_2-CH_2)_4OH$	194.2	-4	291 (sous 300 mmHg)	1125	10.3/30 2.2/100
Sulfolane		120.2	27.6	287	1266 (à 30°C)	10.3/30 2.5/100
N-méthylpyrrolidone (NMP)		99.1	-24.4	202	1027	1.65/25 1.3/30
N-Formylmorpholine (NFM)		115.1	20	244	1150	8.13/20 0.65/150

Tableau I-2: Propriétés des principaux solvants d'extraction des aromatiques. [03]

I-6 Choix du solvant d'extraction

L'extraction liquide-liquide utilise des solvants polaires capables de dissoudre les composés aromatiques et d'être peu miscibles avec les hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques.

Le choix de solvant d'extraction se base sur plusieurs propriétés :

- ✓ Le solvant doit avoir une densité aussi différente que possible de celle de la charge et une viscosité faible.
- ✓ Le solvant doit avoir une température d'ébullition suffisamment différente de celle des produits aromatiques et une bonne stabilité thermique. En effet cette température et la quantité en circulation déterminent les besoins énergétiques lors de la régénération du solvant.
- ✓ Le solvant doit permettre la zone de non-miscibilité (domaine de concentration dans lequel il existe deux phases en équilibre) avec les charges à traiter.

Plusieurs procédés sont utilisés industriellement pour l'extraction des composés aromatiques. Les solvants utilisés dans certains procédés ainsi que les conditions opératoires de l'extraction sont représentés sur le tableau suivant : [13,14]

Tableau I-3 : Conditions opératoires de l'extraction par solvants des composés aromatiques.

Procédé	Solvant	Conditions d'extraction	Rapport de solvant /matière première
Udex (UOP-Dow)	Diéthylglycol	130-150°C 5- 8 bar	6-8 : 1
Sulfolane (shell-UOP)	Sulfolane	100°C 2bar	3-6 :1
Arosolvau (Lurgi)	N-méthyl pyrrolidone	20-40°C	4-5 :1
IFP	Diméthylsulfoxyde	20-40°C 1bar	3-5 :1

I-7 Détermination de la teneur en famille d'hydrocarbures

Plusieurs méthodes d'analyse permettent de déterminer la composition des fractions pétrolières. Certaines de ces méthodes basées sur un calcul empirique, ne peuvent pas assurer une bonne précision. Mais actuellement, c'est le moyen le plus pratique d'analyse des fractions pétrolières. D'autres méthodes plus élaborées ont pris leur importance pour l'identification des composants des fractions pétrolières telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie en phase liquide à hautes performances (HPLC), ainsi que la spectroscopie de masse, la spectroscopie infrarouge et la CPG couplée à la spectrométrie de masse [15]

I-8 Domaines d'utilisation des hydrocarbures aromatiques

Composés	Usage
Benzène	<ul style="list-style-type: none"> - solvant d'extraction dans l'industrie des parfums et les laboratoire de recherches. - obtention du phénol, chlorobenzène, cyclohexane, l'éthylbenzene, nitrobenzène, isopropylbenzène.....etc.
Toluène	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication des explosifs. - Solvant pour peinture, vernis, colles, encre d'imprimerie, industrie pharmaceutique. - Matière première pour la synthèse organique. - Synthèse de benzène, l'acide benzoïqueetc.
Xylènes	<ul style="list-style-type: none"> - Solvant pour peinture, vernis, colles, encre d'imprimerie, industrie pharmaceutique. - Préparation des insecticides, matières colorantes - Industries de caoutchouc. - Industrie des produits pharmaceutiques.

Tableau I-4 : Domaines d'utilisation des hydrocarbures aromatiques [15].

Chapitre II

Les agents tensioactifs

II-1 Introduction

Les microémulsions sont constituées de deux liquides non miscibles. Pour obtenir ces systèmes, il faut modifier la tension interfaciale entre les deux liquides. Ceci est réalisé par l'ajout de molécules particulières appelées agents de surface, amphiphiles, tensioactifs ou surfactants. **[16]**

Du fait que les agents de surface sont utilisés surtout en milieux aqueux, ils possèdent une même particularité fondamentale d'avoir dans les structures de leurs molécules deux parties distinctes qui leur confèrent deux propriétés antagonistes. **[17].**

Dans de très nombreux cas, les agents tensioactifs jouent un rôle irremplaçable dans la mise en contact de phases au cours d'opérations de séparation, et leur présence améliore les performances des procédés correspondants. Toutefois le choix du tensioactif adéquat n'est pas toujours immédiat. **[18]**

II-2 Historique sur les tensioactifs

Dés la fin de la seconde guerre mondiale, les agents de surfaces synthétiques ont connu un développement considérable, du fait de la diversité de leurs usages. L'emploi des agents de surface anioniques et non ioniques dans les détergents à usages ménagères ou industrielles a pour conséquence l'apparition de nuisances au niveau des stations d'épuration et des milieux récepteurs (perturbation du transfert de l'oxygène, apparition de mousses abondantes, mortalité de poissonsetc.). **[19]**

Dés 1960 , il s'est avéré indispensable de supprimer ou tout au moins de limiter de telles nuisances ,en interdisant l'emploi des agents de surface non biodégradables qui n'étaient pas éliminés dans les stations de traitement et persistaient au sein des milieux aquatiques. **[20]**

Les tensioactifs sont synthétisés à partir de ressources pétrochimiques. Aujourd'hui les tensioactifs d'origine renouvelable représentent environ 20% de la production mondiale. La moitié des produits actuellement sont des alkylbenzènes, viennent ensuite les tensioactifs synthétisés à partir des alcools gras, voie en expansion .Les alcools gras peuvent provenir de ressources pétrochimiques ou végétales.

Les agents de surface, notamment en tant que substances chimiques sont soumis à une législation spécifique impliquée par leur commercialisation. Lorsqu'il s'agit de développer ces molécules, ces aspects réglementaires doivent être considérés. [21]

II-3 Utilisations et Critères de choix des tensioactifs

La stabilité est le critère fondamental d'une émulsion. Elle est dépendante des facteurs suivants : granulométrie des gouttes d'émulsion, rapport des densités des deux phases, concentration des deux phases, apport en énergie mécanique, température, pH et présence d'électrolytes. Cependant ces derniers ne peuvent à eux-seuls assurer cette stabilité, car ce système en équilibre subit une évolution plus au moins rapide qui se traduit par une séparation des deux phases. Nous touchons donc là toute l'importance du choix du surfactant pour retarder la séparation et assurer la stabilité [22,23].

Pour réaliser une émulsion inverse (eau dans huile), il est nécessaire d'utiliser un tensioactif à tendance lipophile. A l'inverse pour réaliser une émulsion directe : (l'huile dans l'eau), le tensioactif requis est à tendance hydrophile. [23,24,]

On définit ainsi la HLB (hydrophilic to lipophilic balance), grandeur adimensionnelle traduisant l'importance relative des groupements polaires et la partie apolaire. Elle conditionne les affinités relatives de la molécule pour l'eau et pour les milieux organiques. Cette notion s'applique aux tensioactifs non ioniques, mais peut dans une certaine mesure être étendue aux surfactants ioniques. [23].

Le tableau (II.1) indique les propriétés de l'agent tensioactif en fonction de sa valeur HLB:

Propriétés de l'agent	HLB min	HLB max
Antimoussant	1.5	3
Emulsifiant eau dans l'huile	3	6
Mouillant	7	9
Emulsifiant huile dans l'eau	8	13
Détergent	13	15
Solubilisant	15	20

Tableau II-1 : Propriétés de l'agent tensioactif en fonction de sa valeur HLB. [20]

Connaissant la HLB d'un émulsifiant ou d'un mélange d'émulsifiants, on peut savoir si le système à émulsifier donnera une émulsion huile dans l'eau ou eau dans l'huile.

La HLB d'un émulsifiant est liée à sa solubilité, par conséquent, l'émulsifiant de HLB peu élevée aura tendance à être soluble dans l'huile, dans le cas contraire il sera soluble dans l'eau [20].

Dans le cas d'émulsions de type eau dans l'huile, on utilise des tensioactifs de faible HLB ($HLB < 7$).

Pour des émulsions de type huile dans l'eau, on choisit des tensioactifs de plus forte HLB ($HLB \geq 8$).

Le choix du système tensioactif doit également tenir compte des phénomènes physico-chimiques (mouvements browniens, diffusion moléculaire, attraction de Vanderwaals) responsables de la déstabilisation des émulsions (floculation, coalescence). La viscosité de l'émulsion résultante constitue également un critère de choix puisque la stabilité des émulsions est en général améliorée par un accroissement de la viscosité (diminution de la vitesse de sédimentation). [25]

II-3-1 mouillage

En raison de la complexité des phénomènes d'adsorption et de mouillage (influence des paramètres de tensions interfaciales, influence de la nature du solide, etc.), il est difficile d'établir des relations générales entre la structure d'un composé tensioactif et ses propriétés d'agent mouillant. D'après les données de la littérature, un certain nombre de critères de choix des agents mouillants peuvent cependant être soulignés.

Règles générales :

- ✓ Les tensioactifs ayant des valeurs intermédiaires de HLB ($7 \leq HLB \leq 9$) présentent en général, les meilleures propriétés d'agents mouillants pour des solutions aqueuses sur la plupart des surfaces solides.

- ✓ Les tensioactifs comportant un groupement polaire interne symétriquement substitué sont plus efficaces que leurs analogues linéaires. Par exemple les alkylbézènesulfonates ortho-substitués sont de meilleurs agents mouillants que les isomères para - substitués. Les propriétés d'agent mouillant d'un tensioactif sont influencées par des facteurs externes tels que la température, le pH, la présence d'électrolyte ou l'addition de composés organiques polaires.

L'accroissement de température diminue en général les propriétés de la plupart des tensioactifs ioniques. Pour un type de tensioactif ionique donné, la longueur de chaîne optimale croît avec la température d'utilisation. Les électrolytes qui provoquent une diminution de la tension de surface des solutions de tensioactif améliorent le mouillage. En conséquence, pour les tensioactifs ioniques, des longueurs de chaînes plus courtes peuvent être utilisées lorsque la concentration en électrolyte est importante. Le pH influe sur les propriétés d'agent mouillant des tensioactifs comportant des groupements polaires faiblement acides ou basiques.

II-3-2 Suspension solide - liquide

La mise en suspension de particules solides (organique ou aqueuse), procédé usuel dans de nombreux domaines (peinture, encre, agrochimie, cosmétique, pharmacie, alimentaire), nécessite le plus souvent la présence d'un ou plusieurs agents tensioactifs.

Le rôle du système tensioactif peut être multiple. Il peut intervenir dans le procédé de préparation et /ou dans la stabilisation de la suspension en évitant la réaggrégation des particules. Le tensioactif doit s'absorber et donc présenter une bonne affinité pour la surface de la particule. On choisit des tensioactifs plus ou moins lipophiles en fonction de la nature apolaire ou polaire du solide.

Le choix de la méthode de stabilisation et de la nature du (des) tensioactif(s) dépend à la fois de la nature de la particule (surface polaire, apolaire, chargée) et de la phase liquide continue (organique ou aqueuse).

- Dans le cas des suspensions aqueuses, les trois méthodes de stabilisation peuvent être envisagées. Par contre ; seule la stabilité stérique est effective pour les suspensions en milieu organique.
- Le tensioactif doit s'adsorber et donc présente une bonne affinité pour la surface de la particule. On choisit des tensioactifs plus ou moins lipophiles en fonction de la nature apolaire du solide.
- Le tensioactif doit être bien solvaté par la phase liquide continue. Ce critère est essentiel dans le cas de la stabilisation stérique.
- Un certain nombre de paramètres externes doivent être pris en compte : la concentration en électrolytes dans le cas des stabilisations électrostatiques (modification de la double couche électrique) et la température qui modifie la solvatation dans le cas de stabilisation stérique par des tensioactifs non ioniques.

II-3-3 Mousses

La formation de mousses, dispersion d'un gaz (air) dans un liquide, (eau) requiert la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air. Le choix du tensioactif et des additifs est primordial pour contrôler le niveau de mousse et sa stabilité. Les paramètres responsables de stabilisation des mousses sont :

- Une viscosité importante de la phase liquide (rôle des additifs polymériques),
- Une grande viscosité de surface (rôle du tensioactif),
- L'élasticité du film,
- Les répulsions électrostatiques et stériques entre les interfaces adjacentes (les rôles des tensioactifs ioniques et non ioniques ou macromoléculaires).

Les critères qui suivent peuvent être retenus pour choisir le tensioactif (s) et la concentration requise.

- La quantité de mousse produite varie avec la concentration en tensioactif jusqu'à la concentration micellaire critique (CMC). Il est donc préférable d'opérer à une concentration proche de la CMC, en général très légèrement supérieure.
- Pour une série de homologues de tensioactif, le pouvoir moussant passe par un maximum lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente.
- La présence de ramifications sur la partie hydrophobe du tensioactif.

[25]

II-4 La voie de production des tensioactifs pétrochimiques

Les tensioactifs sont fabriqués à partir des produits de base tels que l'éthylène, le propylène, les benzènes et les paraffines comme illustré sur la figure n° II-1. La chaîne carbonée lipophile peut être synthétisée à partir d'éthylène via les procédés SHOP (shell's Higher Olefin Process) et Ziegler, ou bien être obtenue à partir d'oléfines linéaires extraites des paraffines via le procédé Oxo. Ainsi sont obtenus majoritairement des alcools gras à chaîne moyenne (12 et 14 atomes de carbone). Pour former le tensioactif, un groupement hydrophile, sulfate, sulfonate ou éthoxylate, est ensuite greffé. **[26]**

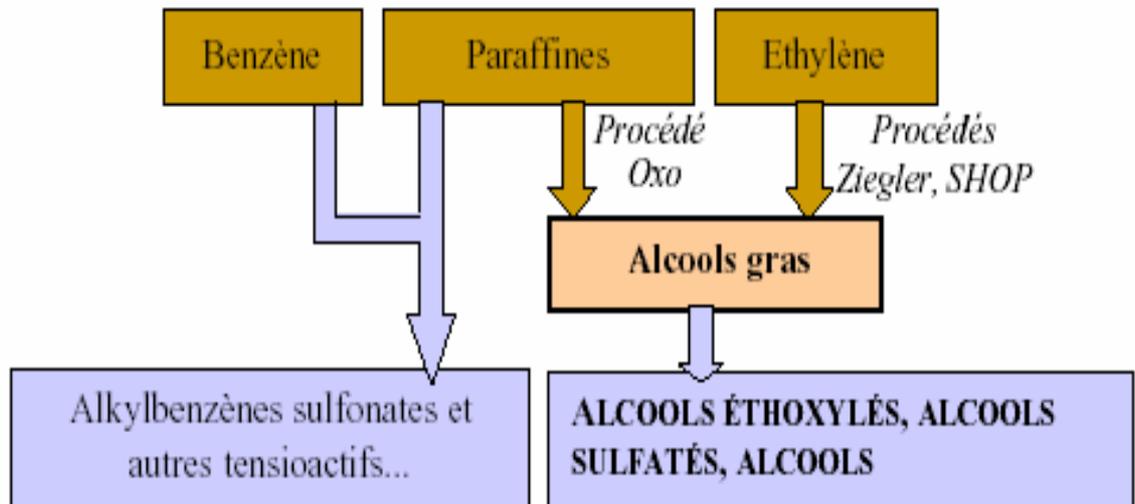


Figure II-1 : Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques

Les alkylbenzènes sulfonates sont les tensioactifs les plus utilisés, à raison d'environ 50% de la production totale (parant, 1999). Les tensioactifs issus d'alcools gras représentent également une importante (environ 40%). Les alcools gras constituent un intermédiaire chimique également synthésisé à partir d'huiles végétales. [21]

Les agents de surface anioniques constituent la plus grande partie de la matière active dans les poudres ménagères modernes. Les principaux tensioactifs anioniques des détergents pour textiles ont été pendant longtemps les ABS. Alkylbenzène sulfonate de sodium (ABS), dont la partie polaire (hydrophile) est un sulfonate et la partie non polaire une série de 12 atomes de carbones liés entre eux selon une structure ramifiée.

Les bactéries et les protozoaires utilisés dans les stations d'épuration n'arrivent à en biodégrader que moins de 40%, l'ABS fut abandonné. La chaîne ramifiée, a été remplacée par une chaîne linéaire.

La biodégradabilité passe alors à 80%- 90%, aujourd'hui certains fabricants cherchent à améliorer ce taux.

Le dodécylbenzène sulfonate de sodium linéaire est un excellent détergent anionique à plus (80-90%). Il est moins actif à température plus basse, d'où la nécessité de le combiner à des agents de surface non ioniques. Les dodécylbenzène sulfonate de sodium sont également des produits fortement moussants. L'importance de cette mousse est contrôlée par l'addition de contrôleurs de mousse (savon, silicones). [21,27]

Chapitre III

Les microémulsions

III-1 Les tensioactifs en extraction liquide –liquide :

Des systèmes d'extraction basés sur les tensioactifs non ioniques ont été décrits comme une alternative aux systèmes conventionnels d'extraction liquide-liquide (Watanabe et Tanaka, 1978 ; Gullickson et coll ; 1989 ; Hinze et Pramauro, 1993 ; Zaslasky, 1994 ; Rodgers et Eiteman, 1995 ; Quina et Hinze, 1999 ; Raghavarao et coll ; 2003).

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces réduit l'énergie libre superficielle des systèmes liquide-liquide .C'est pourquoi ces espèces jouent un rôle important et favorable dans plusieurs procédés d'extraction liquide-liquide : micelles inverses, membranes liquides, microémulsions et point de trouble. **[28]**

III-2 Extraction par microémulsions

En présence de tensioactif en proportion suffisante, et parfois d'un mélange de composés amphiphiles (tensioactifs plus co-tensioactif), deux liquides non miscibles (typiquement une phase huileuse et une phase aqueuses), éventuellement en proportions comparables, peuvent former spontanément un liquide macroscopiquement homogène (mais microscopiquement hétérogène), donc transparent ou opalescent ,thermodynamiquement stable,isotrope et , en général peu visqueux appelé microémulsion (Hoar et Schulman, 1943).

Les microémulsions se présentent sous forme de microdomaines pas nécessairement sphériques, de petites dimensions, typiquement de l'ordre de 10 à 50 nm, fluctuant rapidement dans le temps et dans l'espace. Elles sont caractérisées par une aire interfaciale très développée entre les domaines d'huile et d'eau ,une faible tension interfaciale vis- à - vis des vraies phases aqueuses ou organiques ,et une grande capacité de solubilisation .

Si l'on examine par exemple les différentes zones qui forment un diagramme isotherme, pour un mélange en proportion variables : hydrocarbure/tensioactif/co-tensioactif et eau, on voit apparaître les zones (Winsor, 1948) : Winsor I, II, III, et IV, en fonction des rapports des différents composés en présence.

Les microémulsions se forment, si un équilibre existe entre les différents éléments qui la constituent. De ce fait, sur le diagramme isotherme qui définit la nature des phases liquide-liquide présentes selon la variation des rapports respectifs des éléments constitutifs, la ou les surfaces représentant les microémulsions peuvent être relativement restreintes. **[28]**

III - Propriétés des microémulsions

III-3-1 Aspect

Selon la finesse des particules dispersées, les microémulsions se présentent sous la forme de liquides bleutés (100 nm), opalescents (50nm) ou transparents, possédant des propriétés particulières de réflexion à la lumière. [29]

III-3-2 Effet Tyndall

La transparence plus ou moins accentuée d'une microémulsion est due à la proportion de lumière réfléchie transmise par un faisceau lumineux ; l'intensité lumineuse du faisceau ayant traversé, étant inférieure à celle du faisceau incident. Une partie du faisceau absorbé par les particules dispersées dans tout l'espace environnant. La lumière réfléchie est plus riche en radiation bleue et violette et moins riche en radiation jaune et rouge, d'où l'aspect bleuté que prennent les microémulsions finement dispersées. C'est l'effet Tyndall. [29,30]

III-3-3 Conductivité électrique

La conductivité électrique des microémulsions varie suivant leurs types. Dans les systèmes bicontinus, qui sont le siège d'une « percolation », on note une modification rapide de la conductivité, au-dessus d'une valeur critique dite limite de percolation. La conductivité croît en fonction de la fraction volumique d'eau présente. [31]

III-3-4 Percolation

La percolation est le déplacement de la phase hydrophile à travers les agglomérats hydrophobes de l'émulsion. Le coefficient d'autodiffusion de l'eau et des autres éléments présents dans le système est élevé, sans séparation franche entre les domaines hydrophile et hydrophobe. L'interface est flexible et facilement déformable (la variation pour le système bicontinu est de 10^2 fois supérieure à celle de systèmes à séparation).

En absence de percolation, la conductance est faible ; c'est le cas des structures statiques avec des noyaux aqueux possédant des interfaces bien définis. Le coefficient d'autodiffusion de l'eau est faible . [32]

III-3-5 Viscosité

Les viscosités présentées par les microémulsions bicontinues et les microémulsions qui ne sont pas le siège de phénomène de percolation sont très différentes. Les microémulsions bicontinues ont des viscosités plus basses. La viscosité est en fonction de la valeur critique de percolation. Mais il n'est pas possible de relier directement les valeurs présentées à la viscosité intrinsèque.

Il faut noter que, dans la microémulsion, la taille des gouttelettes est en fonction de tensioactif et de cotensioactif, et que plus la proportion d'émulsifiant et de coémulsifiant augmente, plus le rayon des gouttelettes diminue, ce qui n'est pas sans incidence sur la viscosité. [29,33]

III-3-6 Energie de surface

Les microémulsions présentent des gouttelettes dont le rayon est cent fois plus petit que celui des émulsions. Les gouttelettes sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière visible. Pour obtenir cette dispersion, il est nécessaire de connaître la quantité de tensioactif minimale à mettre en œuvre pour atteindre le résultat cherché. Si, par exemple. On a 1cm^3 d'huile à émulsionner dans 1cm^3 d'eau, au départ, la surface de contact entre l'eau et l'huile est de l'ordre du cm^2 . Si l'on forme une émulsion dont les gouttelettes sont de l'ordre du micron, la surface est de l'ordre du m^2 et, pour une microémulsion dont les gouttelettes ont un diamètre de l'ordre du millimicron, on s'approche d'une interface voisine de l'hectare.

Il en résulte que la quantité de molécules indispensables à l'obtention d'une microémulsion est plus importante que celle pour former une émulsion. Cependant, en pratique, l'emploi de cotensioactif en faible quantité conduit à l'obtention d'une microémulsion plus facilement qu'il paraît, sans mettre en œuvre des taux très importants de tensioactif.

L'énergie à fournir pour émulsifier 1cm^3 d'huile dans 1cm^3 d'eau, sous forme d'une émulsion ayant une interface de 1 m^2 , est dix mille fois supérieure à l'énergie initiale ; elle sera d'un million de fois supérieure pour former une microémulsion. [28,34].

III-3-6-1- Calcul de l'interface développé

Pour augmenter l'interface δ_S , il faut fournir une énergie dE :

$$dE = \delta_S \times \partial \quad [1]$$

∂ étant la valeur de la tension interfaciale.

Examinons le cas d'une goutte de liquide de volume V_0 qui doit être dispersée en un nombre N de gouttelettes. Le rayon de cette goutte, estimée sphérique, est R_0 .

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi R_0^3$$

La surface de la goutte est S_0 : $S_0 = 4 \pi R_0^2$

Après dispersion en N gouttelettes, le volume de chaque gouttelette $v=V_0/N$ et son rayon r ; le volume v est aussi égal à $r^3 4/3 \pi$ d'où : $v = V_0/N = r^3 4/3 \pi$

$$\text{d'où} \quad r^3 = R_0^3 1.33 \pi / N 1.33 \pi = R_0^3 / N$$

$$\text{et donc } N = (R_0 / r)^3$$

La surface d'une gouttelette est $s = 4 \pi r^2$

L'interface total S de l'ensemble des gouttelettes devient :

$$S = N * 4 \pi r^2$$

En remplaçant r par sa valeur : $r = R_0 / \sqrt[3]{N}$

d'où en remplaçant $\sqrt[3]{N}$ par sa valeur R_0 / r , la surface totale S est égale à :

$$S = N * 4 \pi (R_0 / R_0 / r)^2$$

Comme $N = (R_0 / r)^3$

$$S = N * 4 \pi * R_0^2 / (R_0 / r)^2 \quad \text{devient} \quad (R_0 / r)^3 * 4 \pi * R_0^2 / (R_0 / r)^2$$

En remplaçant $4 \pi * R_0^2$ par sa valeur S_0 , on a :

$$S = (R_0 / r)^3 * S_0 / (R_0 / r)^2$$

d'où

$$S = S_0 * (R_0 / r)$$

La surface de l'interface développé est égale à la surface de la goutte initiale multipliée par le rapport du rayon de la goutte à celui de la gouttelette. **[29,35]**

III-3-6-2- L'interphase

Dans une microémulsion, trois phases sont en présence : l'huile, l'eau et l'interphase constituée par le tensioactif et le cotensioactif. Le concept de tension interfaciale négative ou très faible permet d'expliquer la formation de la microémulsion. En fait, on admet qu'à ce niveau, il y aurait deux tensions interfaciales

- ✓ Une entre le film mixte et l'huile δ_H
- ✓ Une entre les sites hydrophiles et l'eau δ_E

La somme de ces deux tensions a pour valeur : $\delta_I = \delta_{H/E} - \pi \dots$ [2]

Où $\delta_{H/E}$ = Tension interfaciale entre l'huile et l'eau pure.

π : Pression d'étalement à l'interface eau/huile du cotensioactif et du tensioactif.

Lorsque la tension interfaciale eau/huile $\delta_{H/E} < \pi$, on a $\delta_I < 0$, il y a augmentation de l'interface (équation 2), jusqu'à ce que δ_I devienne nulle par diminution de pression

Dans le cas où $\delta_I > 0$, on ne peut former de microémulsion mais seulement des émulsions par apport d'énergie. Il a été démontré que l'équation 2 n'était applicable qu'en adoptant une valeur $\delta_{H/E}$ qui tenait compte du partage du cotensioactif entre les trois phases : eau, huile, interphase. Pour un film plat, la pression d'étalement prend une valeur π_E par rapport à l'eau et π_H par rapport à l'huile. Soumis à ces différences de pression, le film s'incurve jusqu'à égaliser les pressions π_E et π_H . On a alors $\pi'_H = 1/2$, $\delta_{H/E} = \pi_E$ et la pression interfaciale δ_I devient pratiquement nulle d'après l'équation (2). Pour qu'il y ait formation d'une microémulsion, la tension interfaciale doit être faible et voisine de zéro.

III-3-7- Fluidité

Il a été démontré que si une interphase rigide stabilise une émulsion, une trop forte rigidité nuit à la formation d'une microémulsion.

Les diagrammes aux rayons x révèlent que les films interfaciaux fluides ont une organisation plus désordonnée qu'un solide, mais beaucoup plus ordonnée qu'un liquide ou qu'une microémulsion. La rigidité doit être suffisamment faible pour permettre la formation de la microémulsion dont l'interface est extrêmement fluide. [36]

III-3-8- Dilution

La dilution de la microémulsion par l'une des deux phases qui la composent (par exemple l'eau) permet le passage progressif d'une microémulsion E/H à une microémulsion H/E par l'intermédiaire du milieu bicontin.

Cette transition est observée dès que l'on atteint des variations volumiques d'eau de 10% à 40% suivant la composition du mélange. [29,37]

III-4 Paramètres influençant sur la formation et la stabilité de la microémulsion.

III-4-1 Influence de la concentration en tensioactif

Lorsque le système eau-huile-tensioactif est un ternaire, la zone triphasique (Winsor III) est localisée à l'intérieur de la zone polyphasique, pour laquelle la microémulsion contient un volume égal d'eau et d'huile et présente une courbure interfaciale moyenne nulle. Si l'on augmente progressivement la quantité de surfactif en maintenant constantes les variables de formulation et le rapport eau/ huile, on reste dans la formulation optimale. Mais la microémulsion absorbe de plus en plus d'eau et d'huile jusqu'à atteindre le point critique où le système devient monophasique (Winsor IV). Au contraire, si l'on diminue la quantité de surfactif, le volume de la microémulsion décroît jusqu'à disparition complète lorsque la concentration du surfactif devient inférieure à sa CMC. [38]

III-4-2 Influence de la salinité

Le principal intérêt des microémulsions est d'associer deux milieux de polarités très différentes. Il faut donc déterminer le rôle de la force ionique sur la structure des microémulsions. Il a été établi que les sels et le cotensioactif jouaient un rôle similaire : ils diminuent les forces coulombiennes entre les têtes polaires du tensioactif. On observe sur la Figure III-3 (page 36) une augmentation du domaine d'existence des microémulsions avec un faible ajout de sel (moins de 1%). Lorsque la proportion de sel devient moins ionisée et les forces électriques deviennent faibles : le domaine d'existence des microémulsions diminue. Ce diagramme représente la variation de la concentration en tensioactif en fonction de salinité lorsque l'on cherche à obtenir des microémulsions. Le chlorure de sodium agit sur les têtes polaires des tensioactifs et diminue leur hydrophilie.

Lorsque la salinité augmente, les microémulsions sont obtenues en utilisant des tensioactifs moins lipophiles afin d'avoir un tensioactif équilibré (puisque l'hydrophilie du tensioactif diminue avec l'augmentation de la salinité).

Cependant, l'efficacité est moindre puisqu'il faut augmenter la concentration en tensioactifs. Il aurait été préférable d'augmenter l'hydrophilie du tensioactif lorsque la salinité augmentait afin d'avoir toujours un tensioactif équilibré. [39]

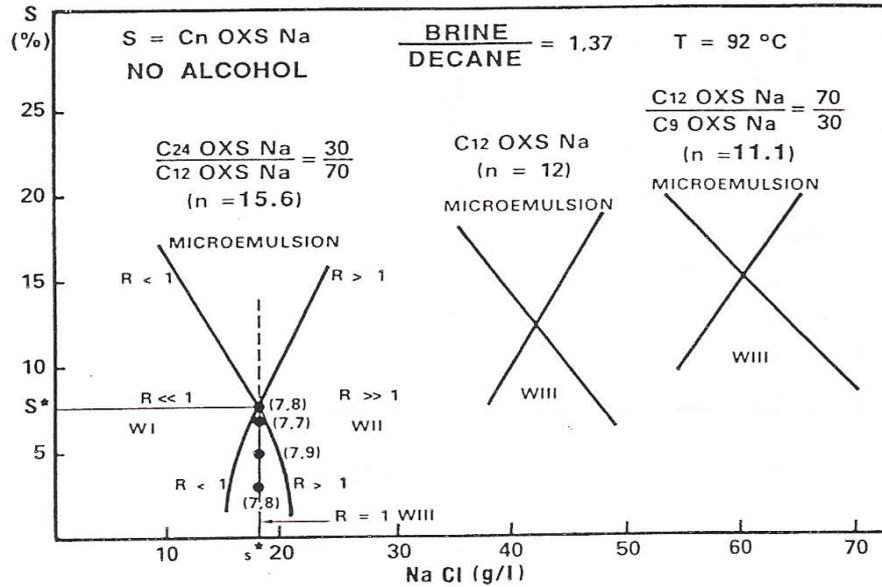


Figure III-1 : Influence de la salinité sur la microémulsion

III-4-3 Influence de la quantité d’hydrocarbures à disperser

La quantité d’hydrocarbures à émulsionner dépend également de développement de l’aire et de la microémulsion qui peut croître avec la quantité d’hydrocarbures mise en œuvre, comme le montrent les diagrammes établis pour un mélange d’eau et de benzène, en présence de tensioactif (oléate de potassium) et de cotensioactif (pentanol), l’hydrocarbure étudié dans ce cas étant le benzène.

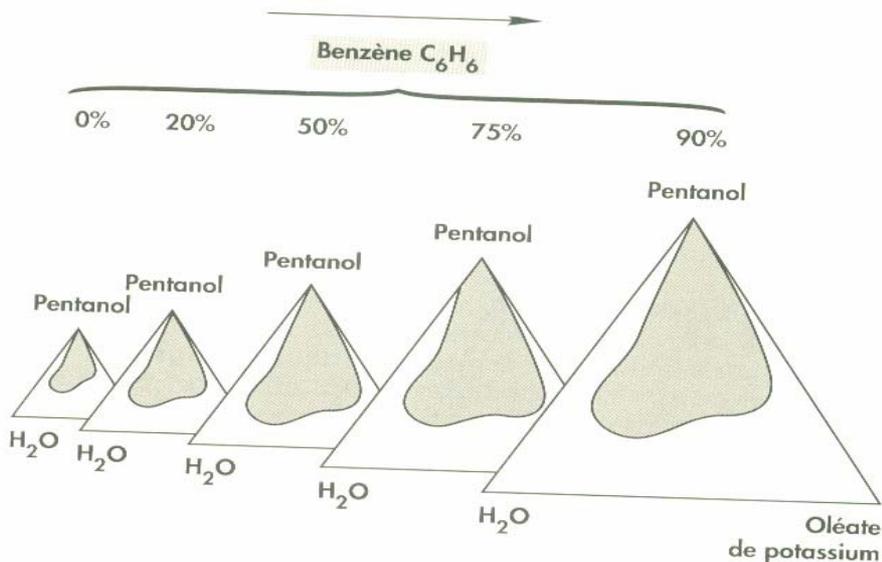


Figure III-2 : Développement de l’aire d’une microémulsion : par addition d’un hydrocarbure aromatique.

Il existe des nombreux paramètres qui influent sur la formation et la stabilité des microémulsions .Le rapport R de Winsor et les études qui en découlent ont mis en évidence l'influence exercée par les additifs volontairement, au système. [29,40]

III-4-4 Influence de la température

La température influe sur le comportement des microémulsions : par exemple , dans une microémulsion E/H constituée d'eau, d'heptane et de bis (2ethylhexyl) sulfosuccinate de sodium (AOT) , le diamètre des gouttelettes d'eau passe de 11 à 30 nm quant la température augmente de 15 à 36°C.

Les microémulsions formées avec des tensioactifs non ioniques sont les plus sensibles à la température au dessous de la température d'inversion de phases, des systèmes H/E existant tandis qu'au dessous de PIT, les microémulsions E/H sont privilégiées.

Ces transformations modifient complètement l'allure du diagramme ternaire. L'étude thermodynamique de l'influence de l'ensemble des paramètres, nature et concentration du cotensioactif, salinité et la température, a été faite par Ruckenstein et Krishnan pour les systèmes ioniques et non ioniques.

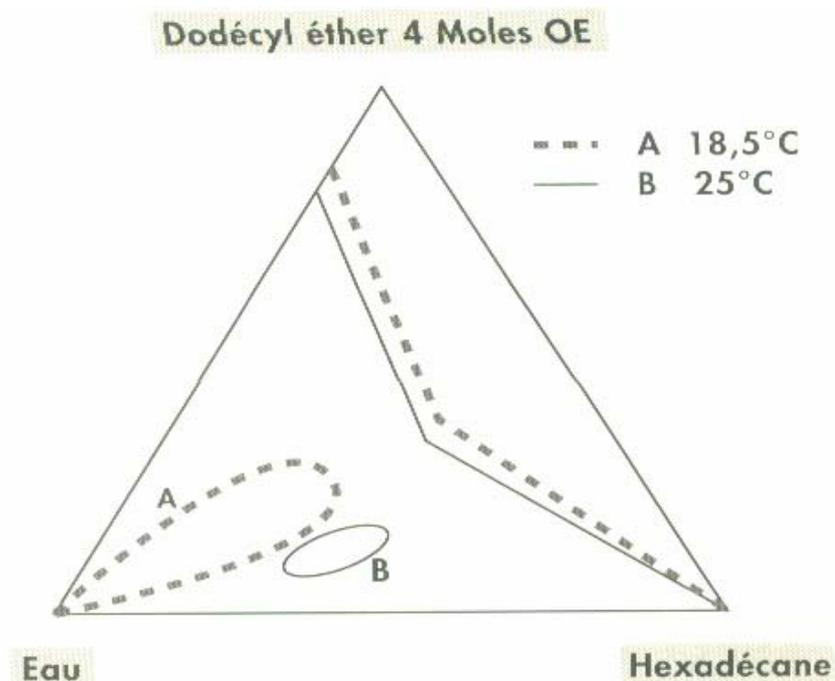


Figure III-3 : Diagramme en fonction de la température
Solution isotropique de dodécyl éther à 4 Moles d'oxyde d'éthylène.

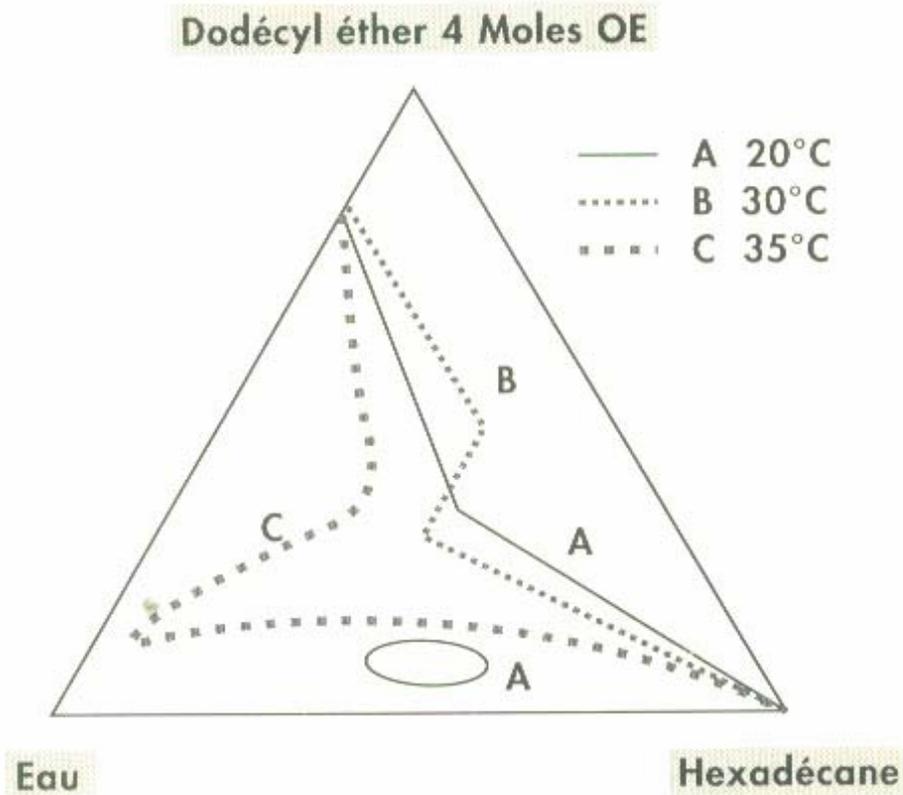


Figure III-4 : Diagramme en fonction de la température.

Ces transformations modifient très sensiblement l'allure des diagrammes ternaires et la surface des zones d'existence des microémulsions.

En fonction de la température, un surfactant non ionique est soluble dans l'eau en-dessous de son point de trouble (TCD), et devient soluble dans l'huile au-dessus de ce même point ; il convient d'en tenir compte. [29,41]

III-4-5 Effet des sels minéraux

La présence de sels minéraux solubles dans l'eau diminue le point de trouble des composés tensioactifs non ioniques. Cet effet est d'autant plus sensible que la concentration en sels est élevée.

Il est possible, dans les cas extrêmes, de faire sortir le tensioactif non ionique de sa solution. A cet égard, on peut classer les cations selon l'ordre croissant suivant : Na^+ , Ca^+ , Mg^{++} , Fe^{+++} . L'anion qui est lié au métal a également une influence.

Par exemple, les sulfates de magnésium font baisser le point de trouble par contre les nitrates de magnésium l'augmentent. [42]

III-4-6 Influence des composés organiques

L'addition de liquides non polaires augmente le point de trouble ; c'est le cas des tensioactifs anioniques qui, souvent, sont ajoutés aux composés non ioniques pour améliorer les propriétés (détergence, mouillage, etc.).

De même les colloïdes hydrophiles peuvent conduire à une stabilisation des émulsions.

Tableau III-1 : variation de point de trouble [29]

	Eau distillée	Solution NaCl 3%	Solution phénolique 0.95 Mole
Nonylphénol à 15 moles OE	98° C	85° C	
Nonylphénol à 10 moles OE			
Concentration 1%	68°C		30°C
Concentration 3%	68°C		43°C
Concentration 5%	68°C		52°C
Alcool gras à 10 moles OE			
C ₁₂	88°C		
C ₁₄	75°C		
C ₁₆	74°C		
C ₁₈	68°C		

III-4-7 Influence du pH

Nous savons que le pH a une influence sur la formation et l'existence des microémulsions, selon que l'on est en présence ou non de tensioactif ou de cotensioactif qui se forment in situ ou qui s'ionisent plus ou moins (amphotères), en fonction de leur point iso-électrique. Il faut noter également qu'un excès d'agent neutralisant provoque un effet de salification souvent nuisible au système.

Par exemple, le Kérosène avec l'acide oléique ne donne pas de microémulsion en milieu fortement alcalin mais, l'addition d'un tensioactif (alcool stéarique) en maintenant le pH à 8 permet d'obtenir une bonne microémulsion.

Les tensions superficielles et interfaciales des phases en présence sont sensibles aux variations de pH. [43]

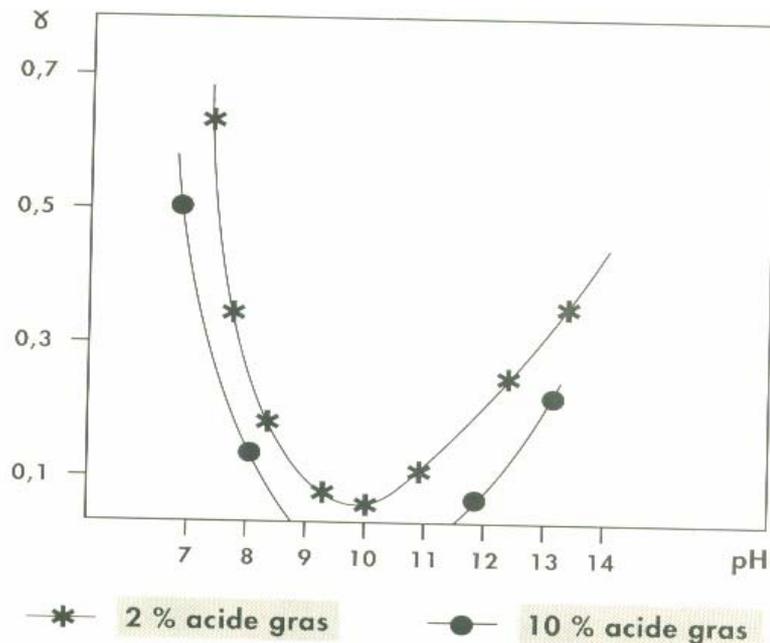


Figure III-5 : Tension interfaciale entre l'huile de paraffine contenant de l'acide oléique et une solution aqueuse alcaline, en fonction de pH.

III-4-8 Rôle et Influence du cotensioactif

Le cotensioactif est une molécule non ionique associée au tensioactif ionique. Dans la plupart des cas, on utilise un alcool, mais les amines ou des acides organiques peuvent jouer le même rôle. Le cotensioactif doit être un peu soluble dans l'eau et ne doit dissoudre qu'une très faible proportion de tensioactif. Les alcools, du butanol à l'éctanol remplissent ces conditions.

Récemment **Biais** et **Col** ont mis en évidence le partage du film mixte qui permet de prévoir certains diagrammes ternaires. Dans un système eau huile, tensioactif, le cotensioactif intervient par sa nature et par sa concentration.

Bensal et **Shah** ont étudié la pénétration du film interfacial par les molécules d'huile. Ils ont montré que le cas le plus favorable est rencontré lorsque la longueur de la chaîne du surfactant est égale à la somme des longueurs du cotensioactif plus huile. [44]

Le diagramme pseudoternaire présente alors un domaine maximum d'existence de microémulsions. Ainsi la molécule de SDS ayant une longueur de chaîne de 2 nm et celle de décane 1.4 nm, le pentanol (longueur de chaîne 0.7 nm) sera le meilleur cotensioactif de ce système. Le butanol, plus court, donne un domaine moins étendu. Avec l'hexanol on observe la séparation du domaine en deux parties, L_1 et L_2 . Et avec l'heptanol le domaine de microémulsions L_1 disparaît pratiquement Figure III-4. Ce modèle n'est pas général puisque le comportement de la Figure III-4 s'observe aussi avec le toluène comme l'huile.

Pour déterminer le rapport optimal tensioactif / cotensioactif, on peut tracer un diagramme tridimensionnel tétraédrique eau, huile, tensioactif, cotensioactif. La quantité optimale d'alcool est liée à sa solubilité dans l'huile et dans l'eau. Un alcool léger (propanol, butanol) devra être présent en plus grande quantité qu'un alcool plus lourd. Il est plus soluble dans l'eau.

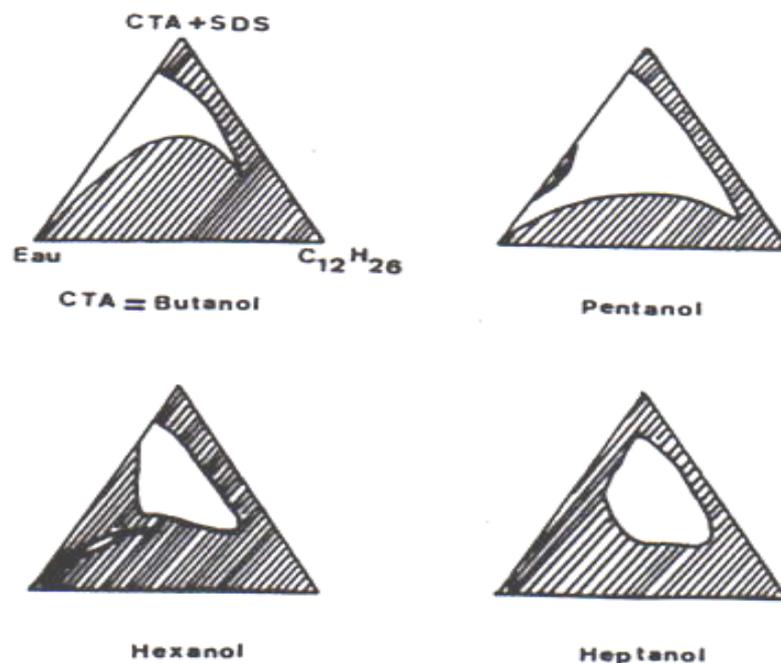


Figure III-6 : Influence de la nature du cotensioactif dans le système eau, dodécane, SDS, pour chaque alcool.

Les cotensioactifs possèdent trois rôles essentiels :

- ◆ Ils permettent d'obtenir des tensions interfaciales très basses.
- ◆ Ils introduisent plus de possibilités dans les structures en jouant sur la courbure de l'interface, en fonction de leur écoulement et du rapport entre la force du groupement hydrophile et l'importance de la chaîne carbonée, ainsi que de sa ramification.
- ◆ Ils améliorent la fluidité du film interfacial.

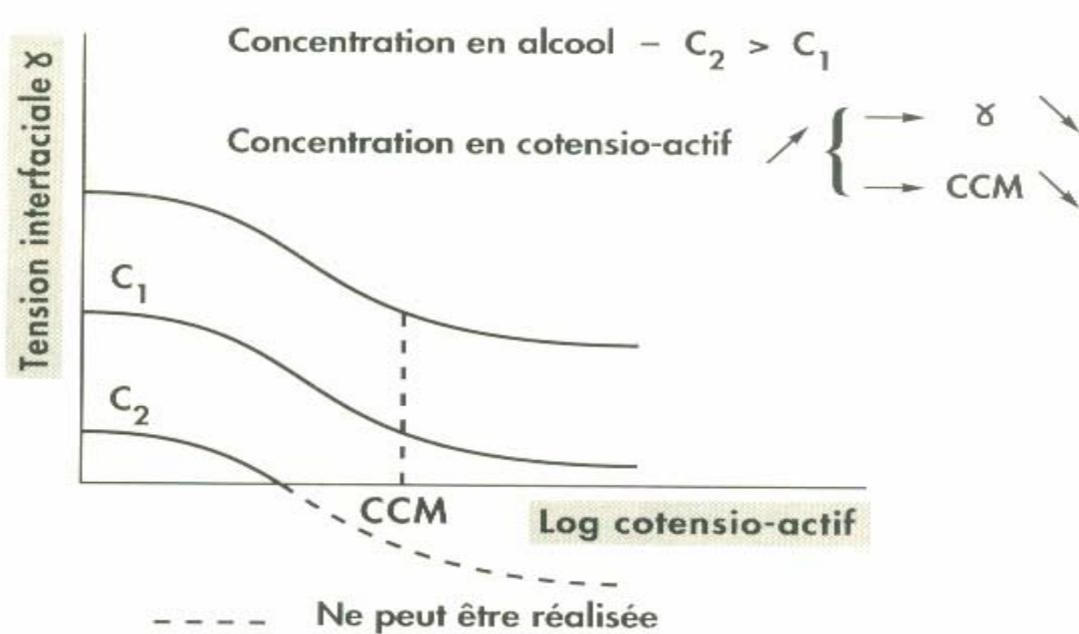


Figure III-7 : Variation de la tension interfaciale en fonction du logarithme de la concentration en cotensioactif.

Les cotensioactifs : alcools, amines, acides organiques, sont composés d'un groupement hydrophobe (chaîne carbonée ou moins ramifiée) et d'un groupement polaire hydrophile. En pratique, plus l'hydrophilie est importante par rapport à l'hydrophobie du cotensioactif, plus on obtient facilement la dispersion de gouttelettes d'huile dans l'eau et le contraire. Le cotensioactif doit être peu soluble dans la phase organique, peu soluble dans l'eau et ne doit pas être un bon solvant du tensioactif. [29,45]

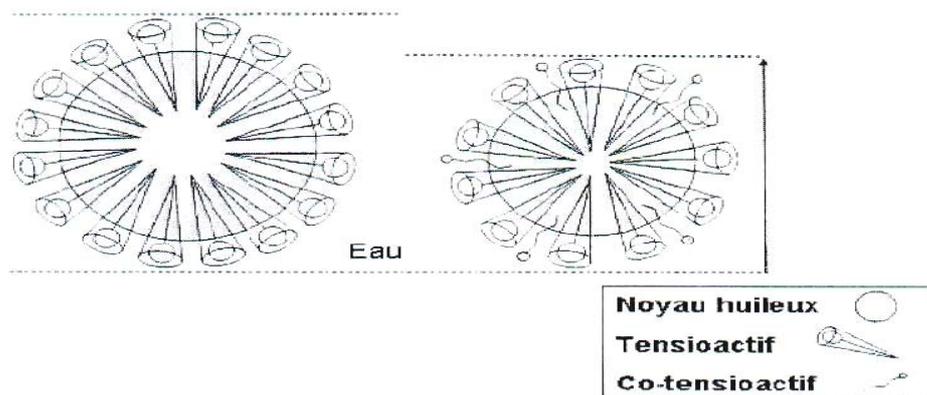


Figure III-8 : Schéma représentant l'action du cotensioactif sur le rayon de courbure et sur la taille de la gouttelette d'émulsion.

III-4-9 Pénétration à l'interface

La pénétration du film interfacial par la phase organique favorise l'obtention d'une large surface de microémulsion dans un diagramme isotherme pseudoternaire.

Le meilleur résultat est obtenu en utilisant des tensioactifs de longueur de chaîne supérieure à celle des huiles à émulsifier, celle-ci devant être égale à la somme des longueurs de chaînes de l'huile et de cotensioactif.

Il est possible, pour un système émulsifiant/ émulsifié donné, de choisir à l'avance le cotensioactif le plus convenable.

Les plus grandes difficultés apparaissent pour les formulations complexes dans lesquelles le nombre des éléments présents réduit généralement l'éventail de cotensioactifs capables de donner satisfaction à la fois du point de vue de la stabilité du produit et de la bonne tenue de l'émulsion ou de la microémulsion. Le seul recours est parfois l'augmentation de la dose d'émulsifiant mise en œuvre. **[46,47]**

III-5 Technique de caractérisation des microémulsions

La caractéristique d'une structure microémulsion c'est d'offrir une aire interfaciale microscopique gigantesque (typiquement 10^5 m².) avec une vitesse d'échange élevée entre la phase continue (phase d'alimentation classique) et la phase aqueuse dispersée (phase aqueuse se trouvant dans le cœur des microgouttelettes). Néanmoins, malgré un tel échange, ces deux phases aqueuses n'ont pas exactement la même composition. De plus, certains auteurs pensent que les molécules d'extractant présentes dans la coquille des microgouttelettes possèdent une pré-orientation et un excès de concentration, favorables à leur réaction avec les ions métalliques se trouvant dans le cœur aqueux des microgouttelettes en question.

Les microémulsions ont été étudiées par de nombreux auteurs avec une grande variété de techniques que l'on peut diviser en trois grandes parties :

- Les méthodes permettant l'étude de l'interface séparant deux fluides :
 - La mesure de l'épaisseur de l'interface et sa structure (réflexibilité, mesure de la fluorescence de sondes placées dans une onde évanescente).
 - La méthode optique permettant la mesure des paramètres dynamiques (viscosité de volume ou de surface, tension superficielle) : mesure d'intensité diffusée par les fluctuations thermiques de surface.

- La mesure de retour de fluorescence après blanchiment permettant de définir le coefficient de self-diffusion de sondes fluorescence placées à l'interface.
- Les méthodes qui consistent en l'analyse de la composition chimique en utilisant :
 - La spectroscopie des particules (ions, électrons).
 - Des rayonnements X comme flux incident ou émergent.
 - La spectroscopie AUGER bien connue. Outre cette dernière, d'autres techniques se développent avec des profondeurs de pénétration variables et, par la suite, la possibilité de déterminer des profils de concentration.
- Les méthodes se basent sur la caractérisation de contacts entre les groupements chimiques, telle que :
 - La spectroscopie (RMN, RPE, IR) ; le développement de l'analyse par transformée de FOURRIER peut ouvrir de nouvelles possibilités dans ce domaine.

Des publications sont parues ; se rapportant à plusieurs techniques : diffusion de la lumière, diffusion de neutrons, microscopie électronique, ultra-centrifugation, mesures de conductivité électrique et la constante diélectrique, différentes formes de spectroscopies, technique de diffusion à travers une membrane, atténuation ultrasonique, phénomènes optiques, une multitude de modèles ont été proposés. Les moyens d'analyses ne manquent pas ; ils seront choisis en fonction de la nature des émulsions à examiner et des applications envisagées. [48,49]

III-6 Travaux réalisés dans le domaine de la microémulsion

De nombreuses microémulsions ont été mises au point dans une perspective d'application industrielle. De façon générale, on cherche à exploiter l'une des trois propriétés originales des microémulsions : l'existence de tensions interfaciales ultrabasses entre les microémulsions bicontinues et les phases aqueuses et huileuses en équilibre, le pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis des composés hydrophiles et des composés lipophiles, la présence de microgouttelettes aqueuses de taille nanométrique dans les microémulsions E/H pouvant servir de microréacteurs. [50,51]

C'est l'application pétrolière des systèmes de basse tension interfaciale qui a été à l'origine des recherches réalisées depuis trois décades en matière de microémulsions (Lake, 1989. Bavière, 1991). Une autre application de microémulsions est leur utilisation comme milieux réactionnels. Les microémulsions constituent des milieux réactionnels sans équivalent pour la synthèse de composés minéraux, organiques ou macromoléculaires (Kumar et Mittal, 1999). Ce sont les seuls systèmes capables de dissoudre simultanément des concentrations élevées de composés hydrophiles et de composés hydrophobes. **[52,53]**

L'étude scientifique des microémulsions a permis d'envisager de nombreuses applications .Selon Prince **[57]**, les microémulsions ont été préparées et commercialisées quinze ans avant leur découverte scientifique. Il s'agissait des produits « briller sans frotter» .L'effort des chercheurs a conduit au dépôt de plusieurs brevets sur l'utilisation des microémulsions dans des domaines très variés.

Dans la littérature, de nombreux travaux de recherche ont été rapportés concernant l'utilisation des systèmes de microémulsions dans la récupération assistée du pétrole. Cette méthode utilise un fluide pousseur, constitué d'une microémulsion, à base de tensioactifs capable de se mélanger avec l'huile (pétrole) imprégnée dans la roche, et non récupérée par l'eau de balayage initial (le pétrole restant peut s'élever à 70% du gisement initial) **[54,55]**.La microémulsion provoque un abaissement de la tension interfaciale entre l'eau et les gouttes de pétrole restées piégées dans les pores de la roche, et permet ainsi leur arrachement.

Les derniers développements concernent l'amélioration de la vitesse des réactions chimiques en milieu hétérogène et aussi l'augmentation des rendements : C'est le cas de l'estérification, l'interstérification et de l'alcoolyse avec les polyols, de même qu'avec les mono-alcools .Les alcools et les polyols sont généralement insolubles ou très peu solubles à froid dans les acides gras et les esters. De plus le rendement de ce type de réactions est limité par les réactions inverses et les vitesses des réactions lentes. La formation d'une microémulsion augmentant considérablement les surfaces de contact, en accroît de façon sensible la vitesse de réaction. **[56,58]**

Dans les microémulsions non aqueuses au formamide, qui sont des milieux réactionnels de choix et compte tenu des propriétés particulières du formamide, des réactions de Diels-Alder ont en lieu avec un rendement et une sélectivité très élevés **[59, 60]**.

Les microémulsions ont également des applications dans la préparation des grains solides, catalyseurs métalliques, colloïdes magnétiques, microlatex, polymérisation en milieux dispersés.

Pour le forage des puits, les microémulsions sont intégrées comme un liquide de graissage en les mélangeant avec l'eau de refroidissement. Une autre application des microémulsions dans ce domaine est leur l'emploi de type eau dans l'huile comme combustible des moteurs à explosion ou diesel. La présence d'eau et d'alcools permet un abaissement de la température de combustion en augmentant le taux de compression (meilleur rendement) et réduisant par la suite l'élimination des gaz polluants (NO_x). L'économie en carburant atteint les 25%. Elles sont utilisées pour couvrir des matériaux avec des fines couches de résines [61].

Plusieurs techniques ont été développées en biotechnologie, et en pétrochimie afin de concevoir des processus de séparation hautement efficace et très économique [62].

L'une des nouvelles techniques de séparation qui peut être facilement réalisable, opérationnelle, et hautement sélective est l'extraction liquide-liquide en employant les microémulsions.

Wassana et Pomthong ont proposés d'utiliser les micelles inverses, pour séparer des protéines à partir des complexes biomedum, en utilisant le système Bis (2-ethylhexyl) phosphate (NADEHP) /isooctane/ l'eau ; cela afin d'extraire l' σ - chymotrypsine de la phase aqueuse. Ils ont montré que l'efficacité de l'extraction est très efficace (90%).

Les microémulsions sont également utilisées dans le domaine de cosmétologie et le nettoyage des textiles. D'autres applications des microémulsions concernant la production d'énergie chimique par clivage de l'eau sont retrouvées dans la littérature.

Les microémulsions ont également des applications dans la décontamination des solides, et en particulier le nettoyage des sols (l'extraction solide-liquide). Durant le processus d'extraction, le polluant passe des particules du solide à la microémulsion. Après l'étape d'extraction, on peut obtenir une phase aqueuse riche en tensioactif et pauvre en contaminant, et une phase organique riche en contaminant.

Les applications des microémulsions n'ont pas fini de se diversifier et présentent un grand intérêt industriel. [62]

Chapitre IV

Partie expérimentale

IV-1-Objectif

Le but de notre travail, est d'extraire les hydrocarbures aromatiques à partir d'une coupe pétrolière dans une microémulsion, et la séparation des phases doit se faire par un ajout de solvant.

IV-2-Produits et réactifs**IV-2-1-Caractérisation de La coupe pétrolière**

Le reformat utilisé provient de la raffinerie de Skikda, possède une densité de 0.789, un indice de réfraction de 1.468 et un point d'aniline de 31°C, sa composition a été caractérisée par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau IV-1 : Composition du reformat.

C-nr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	Olef	Arom.	Totale
3			0.46				0.46
4		0.07	0.56				0.63
5	0.19	4.01	2.87				7.06
6	0.28	7.36	2.40			4.34	14.38
7	0.25	7.77	1.45		0.02	15.66	25.15
8	0.12	3.00	0.40			20.90	24.43
9	0.04	0.68	0.27			20.00	21.00
10			0.11			6.67	6.78
11				0.06	0.02		0.08
Totale	0.89	22.89	8.52	0.06	0.04	67.58	99.98

IV-2-2-Les réactifs et solvants

Les différents réactifs et solvants utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-2 : Les différents réactifs et solvants utilisés.

Réactifs et solvants	Marque	Pureté (%)	Utilisation
Acide dodécylbenzène sulfonique	Henkel	90	Préparation du dodécylbenzène sulfonate de sodium
La soude caustique	Merck	Pur	Neutralisation de l'acide sulfonique
Etherdiétylique	Merck	Pur	Extraction des hydrocarbures aromatiques
Aniline	Prolabo	Pur	Détermination du point d'aniline
1-Butanol	Merck	99.5	Cotensioactif dans la formulation de la microémulsion

IV-3- Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures

Toutes les méthodes développées s'intéressent aux proportions des hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques, étant donnée que la détermination individuelle des composés dans la coupe pétrolière est difficile.

La détermination des teneurs en familles d'hydrocarbures se fait par :

- ✓ Des méthodes basées sur des calculs empiriques

Plusieurs méthodes ont été développées et proposées dans ce sens afin de se rapprocher le plus possible de la composition réelle de la coupe pétrolière.

IV-3-1 Méthode basée sur des calculs empiriques

La méthode la plus connue est basée sur l'importance des paramètres physico-chimiques. La plus classique est la méthode **ndPa**.

Cette dernière est basée sur la résolution d'un système d'équations où figurent les paramètres suivants :

- ✓ indice de réfraction n_D^{20}
- ✓ la densité d_{20}^4
- ✓ le point d'aniline Pa.

Pour résoudre ce système d'équations, on a déterminé quelques paramètres physico-chimiques tel que :

- ✓ densité de la coupe pétrolière est de 0.789 ;
- ✓ indice de réfraction égale à 1.468 ;
- ✓ point d'aniline est de 31°C.

d'où ces paramètres nous ont permis de calculer le pourcentage massique des aromatiques, paraffines, naphthènes dans la fraction pétrolière.

Le système d'équations utilisé est présenté comme suit :

$$X_{ar} = 1039.4 n_D^{20} - 470.4 d_{20}^4 - 0.315 Pa - 1094.3 \quad \text{(IV-1)}$$

$$X_{np} = -1573.3 n_D^{20} + 840.15 d_{20}^4 - 0.4619 Pa + 1662.2 \quad \text{(IV-2)}$$

$$X_{pf} = 100 - (X_{ar} + X_{np}) \quad \text{(IV-3)}$$

Où X_{ar} , X_{np} et X_{pf} représentent respectivement les teneurs en composés aromatiques, naphthéniques et paraffiniques. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-3 : densité, indice de réfraction, le point d'aniline et les teneurs en familles d'hydrocarbures de la coupe pétrolière. **(Avant extraction)**

PA Coupe	d_{20}^4	n_D^{20}	Pa (°C)	Xar %	XpF %	Xnp %
Coupe pétrolière	0.7892	1.4686	31	63.01	35.82	1.17

IV-4- Etude du comportement de phases

La deuxième partie consiste à la formulation des microémulsions, dans le but d'extraire les hydrocarbures aromatiques. Cette formulation passe obligatoirement par le tracé d'un diagramme de phases.

IV-4-1- Etablissement de diagramme de phases

Pour établir un diagramme des phases d'un système : tensioactif, cotensioactif, émulsifié et eau, à une température donnée, il est nécessaire tout d'abord de définir les proportions relatives de tensioactif et de cotensioactif qui vont être utilisées. Quelques essais préliminaires de mise en émulsion aideront à ce choix. Le mélange tensioactif/cotensioactif sera considéré comme l'émulsifiant. Dans notre cas on utilise le dodécylbenzène sulfonate de sodium et le 1- butanol ; l'émulsifié est le réformat de Skikda et l'eau distillée.

Selon la définition adoptée, l'apparition d'un système transparent signale la formation d'une microémulsion. Cette transition est détectée soit visuellement, soit au moyen d'un dispositif diodetransistor.

Les quantités de tensioactif, cotensioactif, l'eau et l'huile sont exprimées en pourcentage massique de la microémulsion, les tests sont effectués à 60°C.

Le domaine d'existence des microémulsions dans le diagramme de phases est délimité par les courbes de démixtion inférieure et supérieure ; qui séparent la zone monophasique obtenue par la quasi transparence qui succède à l'aspect laiteux et la zone multiphasique. Ainsi, les courbes de démixtion du diagramme de phases pseudoternaire sont obtenues en dosant par un mélange pseudobinaire : eau/huile et TA/CoTA respectivement jusqu'à apparition de la transparence.

Toutefois, la composition de la solution de dosage n'est pas constante tout au long de la réalisation des courbes de démixtion. Elle dépend de la zone du diagramme de phases qu'on veut délimiter. Ainsi, pour doser la partie très riche en eau, on a choisi une solution de dosage composée d'huile pure.

De plus ,et afin de situer les points de la zone très riche en hydrocarbures, il est préférable d'utiliser des mélanges hétérogènes qu'on dose avec une microémulsion jusqu'à apparition d'une transparence qui permet de situer le point sur la courbe de démixtion inférieure .

IV-4-1-1- Mode opératoire

Pour l'obtention d'un diagramme de phases pseudoternaire et délimiter le domaine d'existence des microémulsions, nous avons préparé une trentaine de solutions dans des tubes à essai contenant des différents pourcentages de mélanges de tensioactif –cotensioactif - eau- réformat de Skikda à une température de 60°C dans un bain marie. Chaque solution est représentée par un point dans le diagramme de phases. Pour la délimitation de la courbe de démixtion inférieure du diagramme, nous avons procédé à la solubilisation des quantités connues de mélanges de (SDBS, 1-butanol) $\frac{1}{2}$ dans l'eau.

La délimitation de cette courbe de démixtion est obtenue par ajout à des solutions hétérogènes d'eau et de réformat, de quantités croissantes du mélange (SDBS, 1-butanol) $\frac{1}{2}$, les mélanges obtenus ont été observés visuellement, des phases de microémulsion obtenues sont représentés dans un diagramme de phases.

Après avoir déterminé la zone de microémulsion, nous avons pris un point trouvé dans le domaine pour effectuer l'extraction des hydrocarbures aromatiques, les coordonnées de ce point sont : 25% d'eau, 30% d'huile, 45% (SDBS, 1-butanol). Cette extraction se fait en présence d'un solvant. Pour cela nous avons choisi l'éther-diéthylique qui présente des propriétés très importantes vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques.

IV-5-Extraction des hydrocarbures aromatiques par adjonction de l'étherdiéthylique

IV-5-1- Choix du solvant

Le solvant utilisé dans notre travail est l'étherdiéthylique, qui possède des propriétés très importantes telles que:

- densité différente de celle de la charge et une viscosité faible.
- Sa température d'ébullition suffisamment différente de celle des composés aromatiques et un pouvoir solvant élevé.
- Une bonne sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques afin d'obtenir un produit de haute pureté.

IV-5-2- Mode opératoire

Une fois le diagramme de phases est établi, et la solution de microémulsion est préparée d'après les pourcentages des constituants qui se trouvent dans la zone de microémulsion, on procède à l'extraction des composés aromatiques se trouvant dans la solution.

Nous avons opéré à une température de (30°C) et à une pression atmosphérique. La quantité nécessaire de la solution de microémulsion et le solvant sélectif. Ces derniers sont introduits dans un ballon à fond rond et ceci tout en agitant avec un agitateur magnétique pendant 1 heure .Le ballon est muni d'un réfrigérant à eau pour condenser la partie légère qui s'évapore.

Nous avons utilisé le procédé au l'étherdiéthylique car ce dernier possède une densité (0.713) différente de celle de la charge et une viscosité faible, sa température d'ébullition (35 °C) suffisamment différente de celle des composés aromatiques et une bonne stabilité thermique.

L'étherdiéthylique possède un pouvoir solvant élevé et une bonne sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques afin d'obtenir un produit de haute pureté.

Le montage expérimental de l'extraction des hydrocarbures aromatiques est illustré sur la figure suivante :

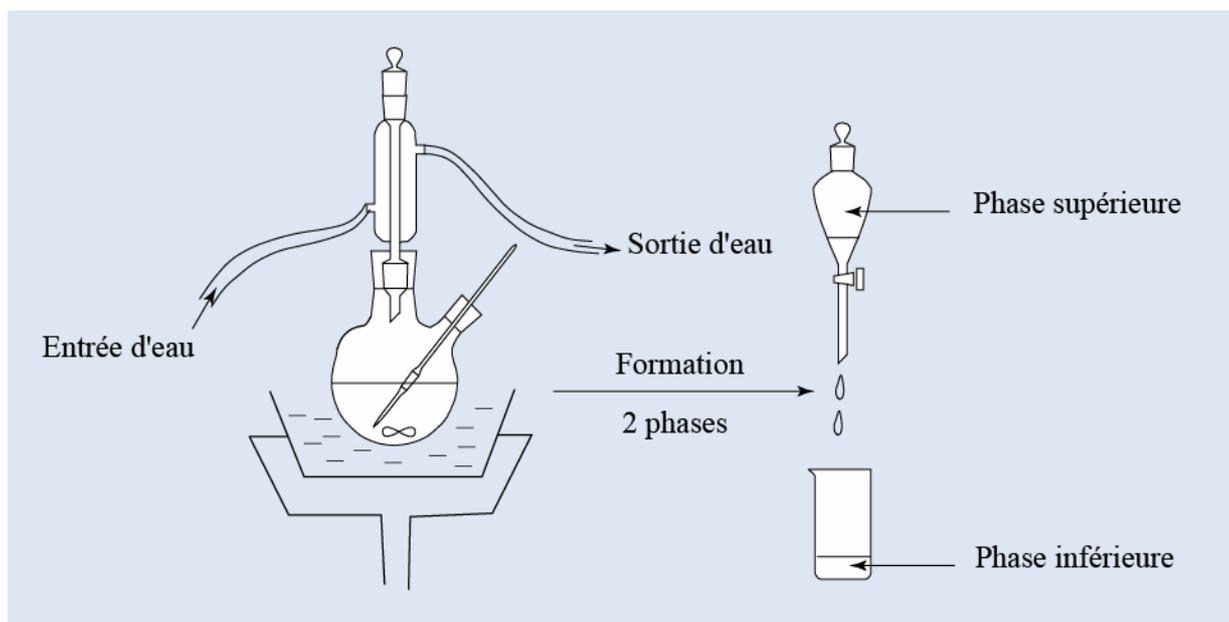


Figure IV-1 : Montage expérimental de l'extraction des hydrocarbures aromatiques.

On laisse le mélange se décanter pendant 30 minutes. On obtient ainsi deux phases ; l'extrait riche en aromatiques et le raffinat riche en paraffines et naphthènes.

Le solvant est éliminé dans le raffinat par distillation. La fin de cette dernière est marquée par la fin de l'apparition de gouttes de solvant.

IV-5-3- Caractérisation de la fraction récupérée

La fraction récupérée est caractérisée par l'indice de réfraction, le point d'aniline, la densité, et l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

IV-5-3-1 Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures

Pour déterminer la teneur en composés aromatiques de la fraction récupérée, nous avons utilisé la méthode basée sur des calculs empiriques (ndPa).

Dans ce cas, la détermination de quelques nouveaux paramètres physico-chimiques s'est avérée nécessaire

- ✓ densité de la fraction récupérée est de 0.80
- ✓ indice de réfraction égal à 1.45
- ✓ point d'aniline égal à 27° C

Puis on calcule le pourcentage massique des aromatiques, paraffines, naphtènes dans la fraction récupérée en utilisant le même système d'équations précédant.

Ce tableau suivant illustre toutes les teneurs en familles d'hydrocarbures de la fraction récupérée.

Tableau IV-4 : densité, indice de réfraction, le point d'aniline et Les teneurs en familles d'hydrocarbures de la fraction récupérée « raffinat » **Après extraction.**

PA Coupe	d_{20}^4	n_D^{20}	Pa (°C)	Xar %	XpF %	Xnp %
fraction récupérée	0.8000	1.4500	27	28.10	66	5.90

IV-5-3-2 Analyse par Chromatographie en phase gazeuse de la fraction récupérée

Pour plus de précision qualitative et quantitative, on a utilisé une autre technique de chromatographie en phase gazeuse, qui permet de séparer les molécules d'un mélange éventuellement très complexe.

Généralement les analyses chromatographiques aboutissent à l'obtention d'un chromatogramme qui représente l'évolution d'un paramètre (signal électrique du détecteur) lié à la concentration instantanée du constituant élué (ou soluté), en fonction du temps.

La coupe pétrolière et le raffinat ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse qui nous a permis de calculer le taux d'extraction de chaque composé à partir des pourcentages massiques avant et après extraction des hydrocarbures aromatiques.

Les pourcentages massiques des différents constituants du raffinat sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV-5 : Les pourcentages massiques du raffinat obtenus par chromatographie en phase gazeuse.

Composition du raffinat	Pourcentages massiques Après extraction (%)
Paraffines	61.53
Naphtènes	05.32
Aromatiques	28.10
Autres	05.05

IV-5-3-2-1- Conditions opératoires

Ces analyses ont été réalisées sur un chromatographe de marque AGILENT TECHNOLOGIES modèle 68790N, dans les conditions opératoires suivantes :

- Injecteur automatique de type diviseur P.T.V (Programme Température Vaporizer) réglé à la température de 225°C.
- Détecteur à ionisation de flamme maintenu à une température de 250°C.
- Colonne capillaire de type HP-1 de 50 m de long et de 0.2mm de diamètre interne, imprégnée sur ses parois internes d'une phase stationnaire de type 100% méthylsilicone avec une épaisseur de film de 0.5µm .

La température de la colonne est maintenue constante à 35°C pendant 30min. Ensuite une augmentation de la température est programmée à raison de 2°C/mn jusqu'à 200°C. L'isotherme finale est de 5min.

- Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 0.9 ml/min à l'entrée de la colonne.
- Volume de l'échantillon injecté est de 0.1µl.

La programmation des analyses et leurs acquisitions se fait au moyen de deux logiciels; la chemstation et le DHA plus.

Les constituants du mélange détecté sont représentés sous forme d'un chromatogramme présentant une multitude de pics avec leurs temps de rétention.

Chapitre V

Résultats et discussions

V-1- Analyse de la coupe pétrolière (reformat)**V-1-1- Analyse par chromatographie en phase gazeuse**

On remarque sur la figure (V-1) la présence des différents pics des hydrocarbures aromatiques, naphthéniques, paraffiniques et les autres composés qui constitue la coupe pétrolière

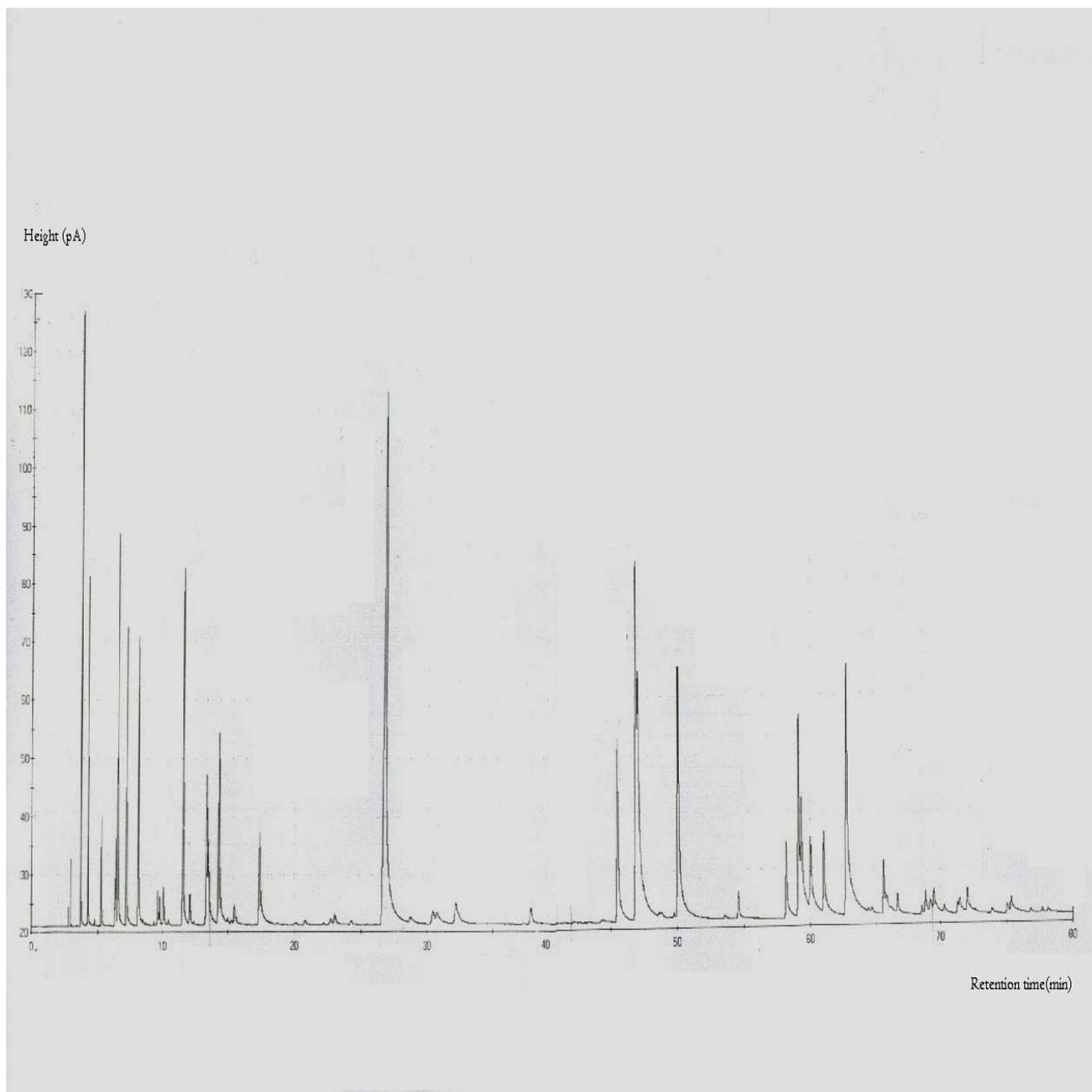


Figure V-1 : chromatogramme de la coupe pétrolière (reformat) obtenu par CPG.

Les pourcentages massiques des différents constituants du reformat sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau V-1: Les pourcentages massiques du reformat avant extraction

Composition du reformat	Pourcentages massiques Avant extraction (%)
Paraffines	30.05
Naphtènes	01.14
Aromatiques	62.91
Autres	5.90

D'après le tableau **V-1** le reformat contient un pourcentage élevé d'aromatiques qui est de 62.91%, naphtènes de 1.14%, paraffines de 30.05%. Enfin d'autres produits non identifiés, estimés à 5.90%.

V-1-2- Détermination des teneurs en familles d'hydrocarbures

Les teneurs en familles d'hydrocarbures de la coupe pétrolière ont été calculées à partir des équations empiriques (**IV-1, IV-2, IV-3**). L'utilisation de ces équations a nécessité la connaissance des propriétés physiques telles que la densité (d_{20}^4), l'indice de réfraction (n_D^{20}), et le point d'aniline (Pa).

Les résultats obtenus montrent que le pourcentage des hydrocarbures aromatiques est de (63.01%) et se rapproche de celui calculé en analyse par chromatographie en phase gazeuse qui est de (62.91%).

Le reformat contient un pourcentage massique d'aromatiques important, c'est une coupe pétrolière intéressante pour l'extraction des hydrocarbures aromatiques.

V-2 Etude de la microémulsion :

Dans le but de formuler une microémulsion pour extraire les hydrocarbures aromatiques, on doit établir un diagramme de phases permettant de limiter la zone de la microémulsion. Le cotensioactif choisi pour ce travail est le 1-butanol.

V-2-1 Etablissement d'un diagramme de phases Eau/Réformat de Skikda /**(SDBS/1- butanol) :****V-2-1-1 Réalisation de la courbe de démixtion inférieure :**

Pour la réalisation de la courbe de démixtion inférieure, on a préparé des mélanges eau-huile qu'on a dosés avec la solution de dosage qui contient 75% du mélange SDBS/ 1- butanol et 25% d'eau. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Point	Masse d'eau en (g)	Masse d'huile en (g)	Masse de la solution de (TA/CoTA) en g	%Huile	%TA /CoTA	% Eau
01	0.9000	0.1012	0.2050	8.75	8.86	82.37
02	0.8001	0.2000	0.4500	13.79	23.27	62.93
03	0.7002	0.3010	0.5840	18.98	27.63	53.38
04	0.6000	0.4000	0.6622	24.06	29.88	46.05
05	0.5034	0.5211	0.7220	29.83	31.00	39.15
06	0.4130	0.6016	0.7300	34.52	31.36	34.11
07	0.3609	0.7046	0.8000	37.77	32.16	30.06
08	0.2056	0.8047	0.7160	46.61	31.10	22.27
09	0.1717	0.9007	0.3476	63.43	18.35	18.21

Tableau V-2 : Composition des points représentant la courbe de démixtion inférieure, obtenus par dosage des mélanges huile-eau avec la solution de (TA/CoTA) en g.

On a préparé des mélanges Huile-(SDBS- /1-Butanol) qu'on a dosés avec de l'eau pure pour une zone riche en huile. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Point	Masse de l'huile en (g)	Masse TA/CoTA en (g)	Masse d'eau en (g)	%Huile	%TA/CoTA	%Eau
01	0.5000	0.3781	0.4690	37.11	28.06	34.81
02	0.5600	0.4400	0.2531	44.69	35.11	20.19
03	0.5900	0.4000	0.2839	46.31	31.39	22.28
04	0.6208	0.3500	0.2322	51.60	29.09	19.29
05	0.7000	0.3200	0.1576	59.44	27.17	13.38
06	0.7300	0.2700	0.1122	65.63	24.27	10.08
07	0.7901	0.2032	0.0766	73.84	18.99	7.15
08	0.8000	0.1433	0.0500	80.54	14.42	5.02
09	0.9200	0.1020	0.0300	87.45	9.68	2.85
10	0.5000	0.5900	0.1060	41.80	49.33	8.85

Tableau V-3 : Composition des points représentant la courbe de démixtion inférieure, obtenus par dosage des mélanges Huile- SDBS/1-butanol avec de l'eau pure.

Pour la zone riche en eau, on a dosés les mélanges Eau- (SDBS/1-Butanol) par de l'huile pure, les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Point	Masse de l'eau (g)	Masse de TA/CoTA (g)	Masse d'huile en g	%Huile	%T A/CoTA	%Eau
01	0.9000	0.1000	0.0040	0.39	9.96	89.64
02	0.8800	0.2000	0.0070	0.64	18.39	80.95
03	0.7000	0.3910	0.1000	8.40	32.77	58.82
04	0.5000	0.6000	0.2344	17.29	45.11	37.59
05	0.7022	0.3020	0.0465	3.84	28.84	67.30
06	0.5000	0.4990	0.1700	14.65	42.24	43.10

Tableau V-4 : Composition des points représentant la courbe de démixtion inférieure, obtenus par dosage des mélanges Eau-(SDBS/ 1-butanol) avec de l'huile pure.

V-2-1-2 Réalisation de la courbe de démixtion supérieure

Pour la courbe de démixtion supérieure, on a préparé des mélanges Huile-SDBS/1-butanol qu'on a dosés avec la solution riche en TA/CoTA c'est -à- dire (75%de SDBS/1-butanol et 25%d'eau). Les résultats de ce dosage sont rassemblés dans le tableau suivant :

Point	Masse de H en (g)	Masse d'eau en (g)	Masse du TA/CoTA en (g)	%Huile	%TA/CoTA	%Eau
01	0.0499	3.1700	0.9213	1.20	79.66	19.13
02	0.1000	2.6100	0.8945	2.77	79.12	18.10
03	0.1975	2.2000	0.8013	6.17	76.63	17.18
04	0.3000	1.5520	0.7000	11.75	73.04	15.20
05	0.4872	0.8500	0.5900	25.27	63.69	11.02
06	0.4900	0.9520	0.4998	25.23	62.51	12.25

Tableau V-5 : Composition des points de la courbe de démixtion supérieure, obtenus par dosage des mélanges Huile- eau avec (SDBS/1-butanol).

Ensuite on a dosé des mélanges Huile-(SDBS/1- butanol= ½) pour la zone riche en huile avec de l'eau pure.

Point	Masse de huile en (g)	Masse du TA/CoTA en (g)	Masse d'eau en (g)	%Huile	%TA/CoTA	%Eau
01	0.4990	0.4900	0.1050	45.61	44.78	9.59
02	0.5000	0.4510	0.0366	50.63	45.66	3.70
03	0.6000	0.4000	0.0790	55.60	37.07	7.32
04	0.6700	0.3009	0.0860	63.39	28.47	8.13
05	0.7040	0.2900	0.0521	67.29	27.72	4.98
06	0.8000	0.2302	0.0490	74.12	21.33	4.54
07	0.7900	0.2000	0.0324	77.26	19.56	3.17
08	0.8522	0.1231	0.0243	85.25	12.31	2.43
09	0.8901	0.1002	0.0170	88.36	9.94	1.68
10	0.6400	0.3221	0.0679	62.13	31.27	6.60

Tableau V-6 : Composition des points de la courbe de démixtion supérieure, obtenus par dosage des mélanges Huile-(SDBS/1-butanol) avec de l'eau pure.

V-2-1-3 Le tracé de diagramme de phases :

Après l'établissement de la courbe de démixtion inférieure et supérieure, on a tracé le diagramme de phases correspondant au système Eau /Reformat de Skikda / (SDBS/1- butanol).

Le diagramme de phases est tracé par un logiciel OriginLab version 7.5 Pro.

Ce dernier se compose de deux zones :

Zone de microémulsion où les solutions sont transparentes, et une zone polyphasique où les solutions se composent de plusieurs phases.

Notre étude est basée sur la zone de la microémulsion, dans le but de procéder à une bonne extraction des hydrocarbures aromatiques.

Le diagramme de phases du système Eau/ reformat de Skikda / (SDBS/1-butanol) est présenté sur la figure **VI-5**.

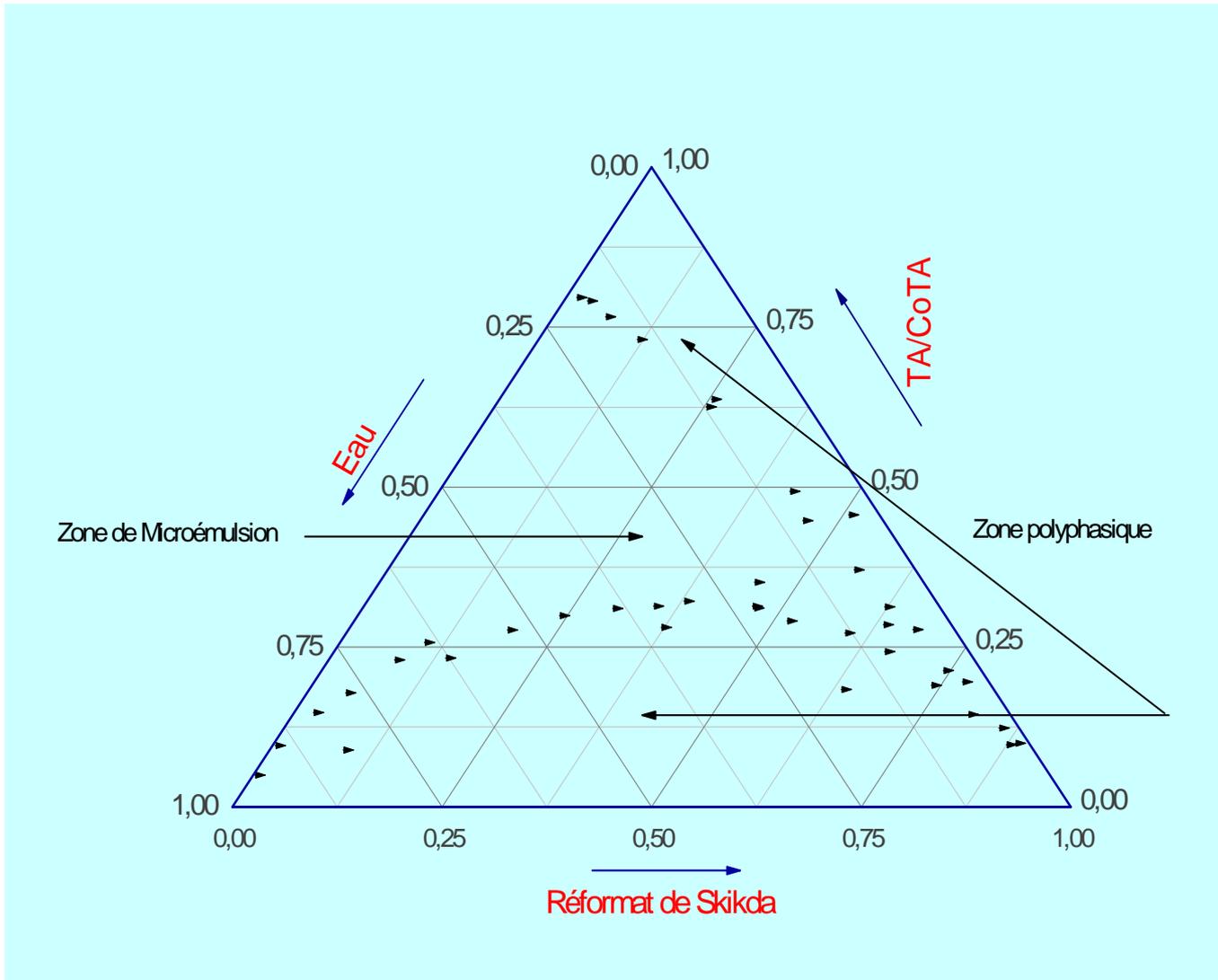


Figure V-2 : diagramme de phases pseudoternaire correspondant au système Eau /Réformat de Skikda / (SDBS/1-Butanol).

V-2-2 Conclusion

L'établissement de diagramme de phases et l'obtention de la zone de la microémulsion ont fait l'objet de la deuxième partie de notre travail expérimental.

Les expériences effectuées au laboratoire montrent que les points choisis pour notre étude sur le diagramme de phases sont effectivement dans la zone de la microémulsion.

Pour la suite de notre travail, la solution de la microémulsion subira une extraction en ajoutant l'étherdiéthylique.

V-3 Extraction des hydrocarbures aromatiques

Après l'établissement de diagramme de phases et le choix du système, la solution de microémulsion doit subir une extraction en ajoutant un solvant sélectif, après décantation on obtient deux phases l'extrait et le raffinat.

V-3-1- Analyse de la fraction récupérée

V-3-1-1- Par la méthode ndPa

La fraction récupérée de cette coupe pétrolière présente une densité de 0.80, un indice de réfraction de 1.45, et un point d'aniline de 27°C, ce qui donnera en utilisant le système d'équation (**IV-1,IV-2,IV-3**) une teneur en composés aromatiques de 28.10%.

Ce pourcentage obtenu prouve l'efficacité du tensioactif qui est capable de créer la microémulsion, et les performances de l'étherdiéthylique utilisé comme solvant d'extraction et sa sélectivité élevée pour les hydrocarbures aromatiques. Le rendement d'extraction peut être encore amélioré en se plaçant dans les conditions optimales d'extraction.

V-3-1-2 Analyse de la fraction récupérée par IR

La fraction récupérée est soumise à une distillation pour éliminer le maximum de solvant. Le raffinat a été caractérisé par la méthode spectroscopique à savoir la spectroscopie IR.

Par spectroscopie infrarouge, on a pu caractériser la fraction non aromatique extraite en comparant les spectres de la coupe pétrolière reformat avant et après extraction. Ces spectres sont reproduits sur la figure suivante :

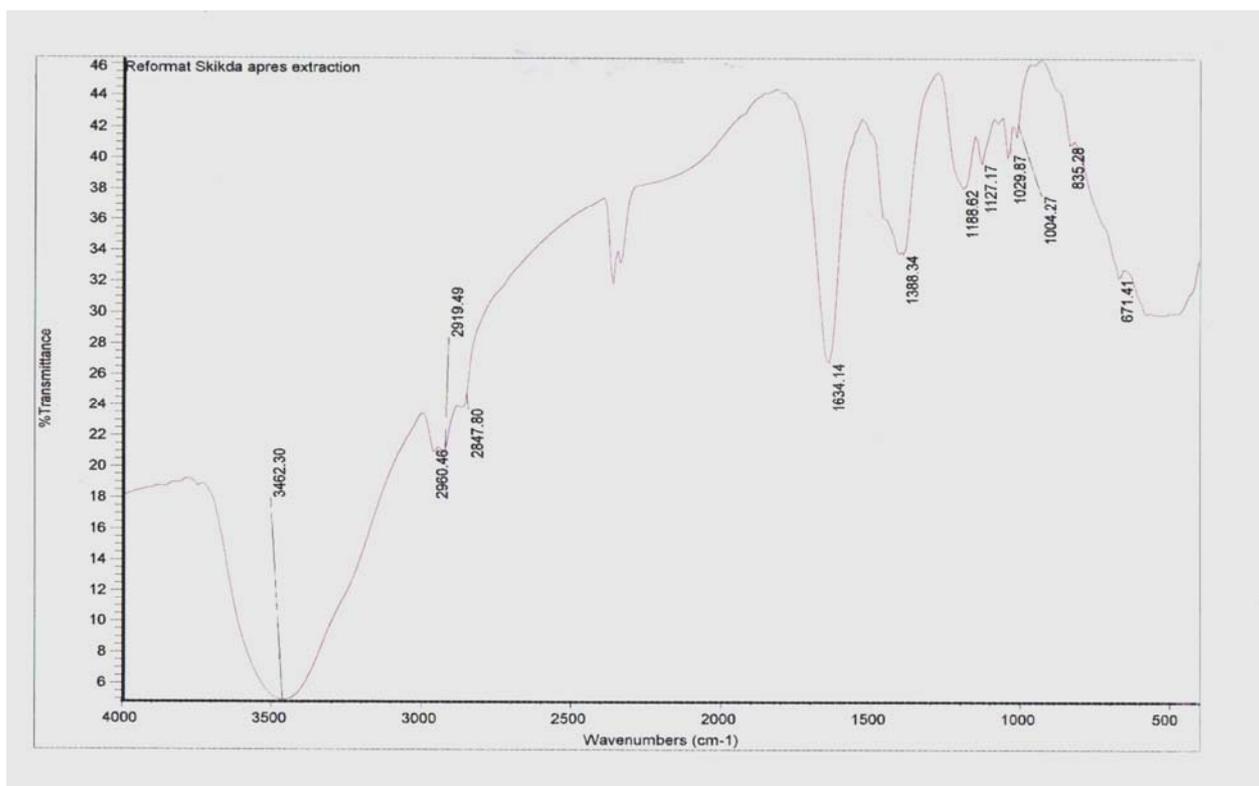


Figure V-3: Spectre Infrarouge de la fraction récupérée « Raffinat »

Le tableau suivant résume quelques bandes d'absorptions caractérisant la fraction récupérée :

Nombre d'ondes cm^{-1}	Référence	Types de vibrations
671.41, 188.62, 1388.34	1700-500	Vibration d'élongation C-C des paraffines
1634.14	1700-1500	Vibration C-C à l'intérieur du cycle Aromatique
2847.80, 2919.49, 2960.46	3000-2800	Vibration d'élongation C-H plus stable du cycle aromatique

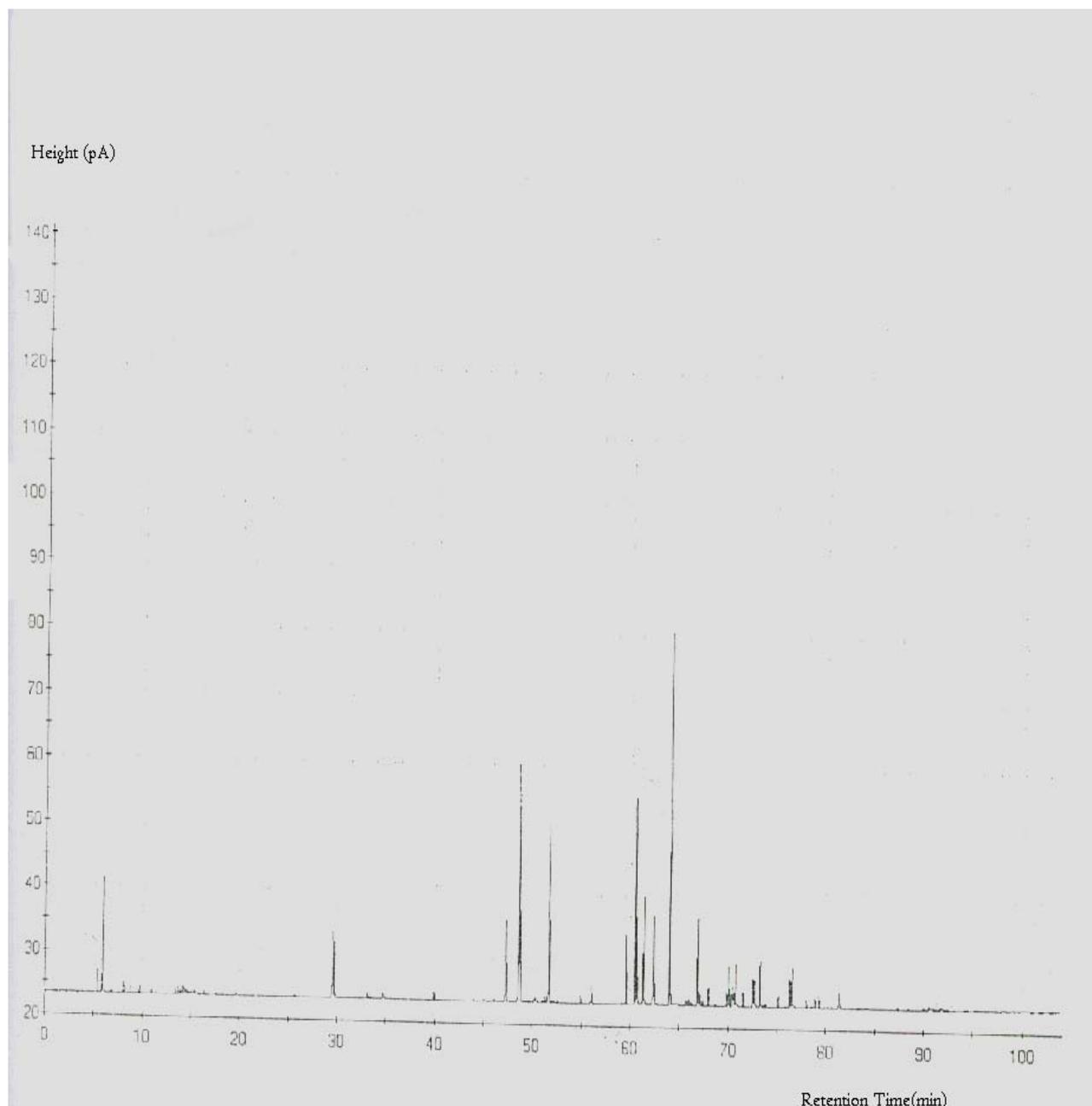
Tableau V-7 : Bandes d'absorption IR de la fraction récupérée.

V-3-1-3 : Analyse par chromatographie en phase gazeuse

Après extraction et récupération de la phase supérieure (raffinat), on a analysé cette fraction par chromatographie en phase gazeuse.

Ceci prouve l'efficacité de l'extraction par voie chimique c'est - a - dire en utilisant un agent tensioactif anionique dans un système de microémulsion.

Le chromatogramme de la fraction récupérée obtenu par CPG est présenté sur la figure suivante :



FigureV-4 : chromatogramme de la fraction récupérée (raffinat) obtenu par CPG

Les pourcentages massiques des différents constituants du raffinat sont présentés dans le tableau suivant :

Composition du raffinat	Pourcentages massiques Après extraction (%)
Paraffines	61.53
Naphtènes	05.32
Aromatiques	28.10
Autres	05.05

Tableau V-8: Les pourcentages massiques du raffinat après extraction

On remarque la diminution du pourcentage des hydrocarbures aromatiques jusqu'au 28.10%. Ceci prouve qu'on a extrait un pourcentage important de cette coupe pétrolière. On a observé aussi l'augmentation du pourcentage massique des paraffines à 61.53 % et des naphtènes à une valeur de 05.32%.

V-4- Bilan matière

V-4-1- Solution initiale (reformat)

Tableau V-9 : La masse des composés de reformat avant extraction.

La composition du reformat	Pourcentage massique avant extraction (%)	La masse des composés avant extraction en (g)
Paraffines	30.05	30.05
Naphtènes	1.14	1.14
Aromatiques	62.91	62.91
Les produits non identifiés	5.90	5.90
Σ des composants	100	100

V-4-2-Solution obtenue (raffinat)**Tableau V-10:** La masse des composés de raffinat après extraction.

La composition du raffinat	Pourcentage massique après extraction (%)	La masse des composés après extraction en (g)
Paraffines	61.53	30.05
Naphtènes	5.32	1.14
Aromatiques	28.10	14.49
Les produits non identifiés	5.05	5.90
Σ des composants	100	51.58

V-4-3- Le taux d'extraction des aromatiques**V-4-3-1-Quantité d'aromatiques extraite**

$$G_A \text{ extraite} = G_A \text{ initiale} - G_A \text{ restante}$$

$$62.91 - 14.49 = 48.42 \text{ g}$$

$$\zeta = \frac{G_A \text{ extraite}}{G_A \text{ initiale}} = \frac{48.42}{62.91} * 100 = 76.96\% \approx 77\%$$

V-5- Le taux d'extraction des BTX et les autres aromatiques

L'agent tensioactif utilisé dans l'extraction des hydrocarbures aromatiques a prouvé son efficacité pour les BTX, car le taux d'extraction de benzène est presque de 100%, le toluène est de 89.97% et les trois xylènes est de 54.58%, 82.51%, 56.59%.

Tableau V-11 : Les pourcentages massiques et les taux d'extraction des BTX.

Composés	La masse en (g) avant extraction	La masse en (g) après extraction	Taux d'extraction (%)
Benzène	3.7997	00	≈ 100
Toluène	15.5261	1.5562	89.97
Ortho-xylène	5.7877	2.6284	54.58
Para-xylène	7.8385	1.3707	82.51
Meta-xylène	6.0456	2.6241	56.59
Ethylbenzène	3.8186	1.2736	66.64
Autres aromatiques	20.0934	5.0367	74.93
Σ des masses des composants aromatiques	62.91	14.49	

V-6- Conclusion

Après l'établissement de diagramme de phases et l'extraction des hydrocarbures aromatiques par adjonction de l'étherdiéthylique. La détermination qualitative de la fraction récupérée par la méthode ndPa, IR montre l'abaissement du pourcentage massique des aromatiques dans cette fraction, mais ces méthodes sont insuffisantes. Pour plus de précision on a procédé à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse qui nous a permis de calculer le taux d'extraction des hydrocarbures aromatiques, paraffiniques, naphthéniques et d'autres produits non identifiés.

Le tensioactif utilisé dans ce procédé est efficace vis-à-vis des BTX, d'où les résultats obtenus sont très encourageants.

Conclusion Générale

L'objectif du travail présenté consiste à extraire les composés aromatiques à partir de la coupe pétrolière par l'adjonction de l'étherdiéthylique dans un système de microémulsion.

L'étude par chromatographie en phase gazeuse (CPG) nous a permis d'identifier la fraction pétrolière riche en hydrocarbures aromatiques à un pourcentage de 62.91%. De plus, on a pu établir le diagramme de phases en traçant les courbes de démixtion supérieure et inférieure afin de limiter et d'élargir le domaine d'existence de la microémulsion, en se basant sur le système suivant :

Eau / Reformat de Skikda / (dodécylbenzène sulfonate de sodium /1- butanol).

Les expériences effectuées au laboratoire montrent que les points choisis pour notre étude sur le diagramme de phases sont effectivement dans la zone de la microémulsion.

Nous avons constaté que l'ajout l'étherdiéthylique à une solution de microémulsion a donné un mélange biphasique. Ainsi on passe d'un système de type Winsor IV (microémulsion) à un système qui représente deux phases : raffinat et l'extrait.

Après le calcul du pourcentage massique des hydrocarbures aromatiques dans la fraction récupérée qui est de 28.10%, et la détermination du taux d'extraction à partir des pics obtenus par chromatographie en phase gazeuse, nous pouvons dire que les résultats obtenus sont très encourageants surtout dans le cas des hydrocarbures aromatiques moins complexes (BTX).

Enfin, nous pouvons conclure que l'abaissement de la quantité d'aromatiques dans le mélange biphasique, lors de l'adjonction de l'étherdiéthylique est dû au phénomène d'extraction liquide-liquide basée sur le principe de polarité des hydrocarbures aromatiques.

D'autres études plus avancées resteront à réaliser afin de corroborer le taux d'extraction que nous avons obtenu, et également d'améliorer le processus de façon à augmenter le taux d'extraction en utilisant un mélange de différentes classes de tensioactifs capables de créer une meilleure microémulsion.

Référence Bibliographique

- [1]-**J.P, WAUQUIER** « Procédés de séparation, Le raffinage du pétrole » Editions Technip (1998).
- [2]- **J.P WAUQUIER** « Procédés de transformations » édition Technip (1998).
- [3]- **LE PRINCE** « Procédés Pétrochimiques » édition Technip (1972).
- [4]- **P. WHITTIER** « Raffinage et Génie chimique » édition Technip (1978).
- [5]-**F.ALARIO,M.BARRAQUE** et **C. MARCILLY**. « Traitement des essences aromatiques pour la pétrochimie ».Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés. **J 5 920**
- [6]- **F.ALARIO, C. MARCILLY** et **M. BARRAQUE**.« BTX : Benzène, Toluène, Xylènes». Technique de l'ingénieur, **J6 175**. (2005).
- [7]- **V.PROSKOURIAKOV** et **A.DRABKINE**. « La chimie du pétrole et du gaz » édition MIR. (1983).
- [8]-**J.P DURAND**. «Le rôle de la CPG dans l'industrie pétrolière et la pétrochimie ». N°1 p26 (1998).
- [9]-**G.COTE**« Extraction liquide-liquide Bases physico-chimiques des procédés » Technique de l'ingénieur. **J2 761**.
- [10]- **G. FOURNIER** et **J.F, JOLY** « Reforming catalytique ».Technique de l'ingénieur, **J5 915**.
- [11]- **J.ADAUD, M. CAUDE** et **R.ROSSET**. « Identification et dosage des hydrocarbures polynucléaires aromatiques dans les huiles, principalement par chromatographie en phase liquide ». Analisis, (1986) V14 N° 10.
- [12]- **GARICIA** et **PARIGOT**, Boues de forage, Edition Technip, France, (1974).
- [13]- **M. GIULIANO, A.ARLHAC, G.MILLE, J. CHOUTEAU**. « Variation Saisonnières de la teneur en hydrocarbures de l'eau de mer d'une frange littorale méditerranéenne » p 53-58 (1981).
- [14]- **J.P, WAUQUIER**. « Pétrole brut, produits pétroliers ».Le raffinage du pétrole. Tome 1. Edition technip. Paris (1994)
- [15]-**F.DEGNI** «Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning » Journal of chromatography A1027. (2004) p 49-53.

[16]- « Critères de choix des tensioactifs en formulation » Volume 7. 12-13. Décembre (1996). Publication : Société Française de Chimie.

[17]- **J.LSALAGER**. « Surfactifs types et usages » Cahiers FIRP N° 300-A. Version 2. Août (2002)

[18]-**A.HADJ-ZIANE**« Synthèse de Tensioactifs à partir de coupes Pétrolières Algériennes : caractérisation et application en récupération assistée du pétrole » .Thèse de Magister en Chimie Industrielle, USTHB.

[19]- **P. le Perchec** « Familles de tensioactifs. Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection », édition Nathan.

[20]- **C.E.CHITOUR**, « Physico-chimie des surfaces », volume 1, édition OPU, (1979).

[21]-**T.MAYSOUNABE**, « Notions générales sur la physico-chimie des interfaces notions de tensioactifs » perso.wanadoo.fr

[22]-**J.BERILLANT**« Phénomène d'interface Agent de surface principes et modes d'actions» Edit technip, Paris (1989).

[23]-**M.PAOUOT**« Nanostructures et fonctionnalités des Tensioactifs Naturels » (2003).

[24]- **G. BOGNOLO**, « Tensioactifs non ioniques Propriétés : Tableaux Comparatifs ». Technique de l'ingénieur .J2 266.

[25]- **CH.LARPENT** « Tensioactifs » Technique de l'ingénieur, traité constantes physico-chimiques K 342.

[26]- « Tensioactifs et Oléagineux. Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen pour la production de tensioactifs » Novembre (2001).

[27]- **H. NAKAMURA, A. Sano and K. MATSUURA** « Determination of Cristal micelle concentration of anionic surfactants by capillary electrophoresis using 2-Naphthalenemethanol as a Marker for micelle Formation» vol 14 , Avril (1998).

[28]**T-DASILVA DE LA SALLES Kàtia** « Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques » Thèse de doctorat N° d'ordre 2128. Institut national polytechnique de Toulouse. Septembre (2004).

- [29]- **J.PORE** « Emulsion, Microémulsion, Emulsions multiples », Edition technique des industries des corps gras, (1992).
- [30]-**L.MARCOU** « Les alkylbenzènes sulfonate ». Génie des Procédés, Technique de l'ingénieur, **J 6 125**, (2005).
- [31]- **LAURIER. L.S CHARM** « Emulsion fundamentals and applications in the petroleum Industry » Edition American chemical society, Washington DC, (1992).
- [32]-**F.PUISIEUX, M. SEILLER** « Les Systèmes Dispersées, Agents de Surface et Emulsion », Galenica **5**, (1983).
- [33]- **A.JAYAKRISHNAN, K. KALAIARASI, D.O .SHAH**, Journal .Soc .Cosmet .Chem, P 34- 335 (1983).
- [34]- **P. R. MAJHI**, and **S. P .MOULIK** «Physicochemical studies on Biological Macro and Microemulsions VI: Mixing Behaviors of Eucalyptus Oil, Water and Polyoxyethylene Surbiton Monolaurate (Tween 20) Assisted by n-Butanol or Cinnamic Alcohol» J. Dispersion Science and technology, 20 (5), p 1407- 1427 (1999).
- [35]- **C. GECUTTI, I.RICO, A.LATTES**, Journal.Disp.Science and Technology, p 307 (1986).
- [36]- **J.P.CANSELIER et CH. FRANCES**, « Les Agents Tensioactifs dans les Procédés chimiques (opérations de séparation). Toulouse.
- [37]-**S.P.Moulik, B.K.Paul** « Structure, dynamics and transport properties of microémulsions ». P 78-195 (1998).
- [38]- **N.PINNA** « Le système Micellaire Inverse » (2003).
- [39]- **L. M. PRINCE**, « A theory of Aqueous Emulsions», Journal of colloid and interface science. p 165- 173 (1967).
- [40]-**L, M, Prince** «The mixed film theory, microémulsion theory and practice» academic press, N, Y. p 90-129. (1977).
- [41]-**C. JOLIVALT**, « Extraction des protéines par Micelles inverses».Thèse de doctorat N°91.ENMP 0282 (1991).

-
- [42]- **Z, RAOUL**, « Microémulsions » Octobre **1993**; accepted 1st Décembre**1993**. Vol**1**, p 145-157 (**1994**).
- [43]-**D.O.SHAH**, « Micelles, Microémulsions and Monolayers » Science and Technology.
- [44]-**J.TARDY, E. DESHAYES** « Les Fluorocarbures et leurs applications » Avril (**2000**).
- [45]- **A. BERTHOD**, « Mise au Point structures physico-chimiques des milieux dispersés, Micelles, Emulsions et Microémulsions » Journal de chimie physique, p 80, N°5. (**1983**),
- [46]- **M.BAVIERE** « Les Microémulsions » Revue de L'IFP, p 41-71, (**1974**).
- [47]- **J.L. SALAGER, R .I ANTON, J.M. Andérez, et J.M.AUBRY**. « Formulation des microémulsions par la méthode du HLD ». Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés. J2 157, (**2003**).
- [48]- **Bidyut K. Paul and Satya P. Moulik** "Uses and applications of microémulsions" Université de Jadavpur, Kolkata, Inde. La science courante, VOL 80, Numéro 8,25 Avril 2001.
- [49]- **P.BROCHETTE**. « Emulsification Elaboration et étude des émulsions » Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés. J 2 150.
- [50]-**J.P.I CONSELIER et M.POUX**, « Procédés d'émulsification, Mécanisme de formation des émulsions » Technique de l'ingénieur. J2 152.
- [51]- **J. DAILLANT et P. GUENOUN**, « Emulsions et Microémulsions stimulables»
- [52]- **S.LAMAALLAM**. « Contribution à l'étude de la formation et la stabilité des Miniémulsions ».
- [53]-**F.YSAMBERTT**, « Contribution à l'étude des mélanges de surfactifs dans les systèmes Microémulsion /Eau/ Huile présentant un partage préférentiel des différentes espèces».
- [54]-**J.LACHAISE**, Thème« TroisSystème Dispersés ».Laboratoire des fluides complexes.
- [55]-**A. AIT-YAHIA**, « Etude de la séparation des aromatiques des coupes pétrolières par adjonction du NaCl aux systèmes de microémulsions : Eau/ Coupe pétrolière/ Tensioactif/ Cotensioactif ». Thèse de Magister en Chimie organique appliquée.

[56]-**S. BANI née DJEDRI** «Synthèse d'émulsifiants à partir de coupes pétrolières et de pétrole brut Algérien. Application à la récupération assistée du pétrole».Thèse de Magister en Chimie Industrielle. Université Saad Dahleb de Blida. Octobre **2004**.

[57]- **L. M. Prince.**- Journal. « Colloid Interface Science» p 23- 165 (**1967**), et p 28-216. (**1969**).

[58]- **D.R. Karsa** « Industrial Applications of Surfactants » Spécial Publication No **59**. April (**1986**).

[59]- **R.ANTON**, « Effet of hydrophobic clay particules on the formulation and proprieties of an emulsion » France 24-27 Septembre (**2002**).

[60]-**J.L. SEBASTIEN** « Les systèmes autoémulsionnant pour l'administration orale de Principes actifs lipophiles : influence de la formulation sur les aspects biopharmaceutiques » (**2001-2002**).

[61]- **M.BAVIERE**, « Optimisation des Microémulsions utilisées pour la récupération assistée du pétrole » Revue de l'institut Français du Pétrole. Volume (**XXXIV**). n°6 Décembre (**1979**).

[62]- **A.BERTHOD et J.G. DORSEY** « Les phases mobiles micellaires » Etats-Unis. (**V16**) N° 2. (**1988**),

Annexes

Liste des Illustrations, graphiques et tableaux :

Figure II-1 : Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques.

Figure III-1: Influence de la salinité sur la microémulsion.

Figure III-2 : Développement de l'aire d'une microémulsion par addition d'un hydrocarbure aromatique.

Figure III-3 : Diagramme en fonction de la température, solution isotrope de dodécyléther à 4 Moles d'oxyde d'éthylène.

Figure III-4 : Diagramme en fonction de la température

Figure III-5 : Tension interfaciale entre l'huile de paraffine contenant de l'acide oléique et une solution aqueuse alcaline, en fonction de PH.

Figure III-6 : Influence de la nature du cotensioactif dans le système eau, dodécane, SDS, pour chaque alcool.

Figure III-7 : Variation de la tension interfaciale en fonction du logarithme de la concentration en cotensioactif.

Figure III-8 : Schéma représentant l'action du cotensioactif sur la rayon de courbure et sur la taille de la gouttelette d'émulsion.

Figure V-1 : Chromatogramme de la coupe pétrolière obtenu par (CPG)

Figure V-2 : Diagramme de phases pseudoternaires correspondant au système (eau/reformat de Skikda/ SDBS/1-Butanol).

Figure V-3 : Spectre infrarouge de la fraction récupérée (Raffinat).

Figure V-4 : Chromatogramme de la fraction récupérée obtenu par (CPG).

Tableau I-1 : Propriétés physiques des produits aromatiques.

Tableau I-2 : Propriétés des principaux solvants d'extraction des aromatiques.

Tableau I-3 : Conditions opératoires de l'extraction par solvant des composés aromatiques.

Tableau I-4 : Domaines d'utilisation de hydrocarbures aromatiques.

Tableau II-1 : Les propriétés de l'agent tensioactif en fonction de sa valeur HLB.

Tableau III-1 : Variation de point de trouble.

Tableau IV-1 : Composition du reformat.

Tableau IV-2 : Les différents réactifs et solvants utilisés.

Tableau IV-3 : Densité, indice de réfraction, le point d'aniline et les teneurs en familles d'hydrocarbures de la coupe pétrolière (**Avant extraction**).

Tableau IV-4 : Densité, indice de réfraction, le point d'aniline et les teneurs en familles d'hydrocarbures de la fraction récupérée (**Après extraction**).

Tableau IV-5 : Les pourcentages massiques du raffinat obtenus par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau V-1 : Les pourcentages massiques de reformat obtenus par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau V-2 : Composition des points représentant la courbe de démixtion inférieure, obtenus par dosage des mélanges Huile – Eau avec la solution de (TA/CoTA) en g.

Tableau V-3 : Composition des points représentant la courbe de démixtion inférieure, obtenus par dosage des mélanges Huile – (SDBS/1- butanol) avec de l'eau.

Tableau V-4 : Composition des points représentant la courbe de démixtion inférieure, obtenus par dosage des mélanges Eau – (SDBS/1- butanol) avec de l'huile pure.

Tableau V-5 : Composition des points représentant la courbe de démixtion supérieure, obtenus par dosage des mélanges Huile– eau avec de (SDBS/1- butanol).

Tableau V-6 : Composition des points représentant la courbe de démixtion supérieure, obtenus par dosage des mélanges Huile– (SDBS/1- butanol) avec de l'eau pure.

Tableau V-7 : Les bandes d'absorption infrarouge de la fraction récupérée.

Tableau V-8 : Les pourcentages massiques du reformat avant extraction.

Tableau V-9 : La masse des composés de reformat avant extraction.

Tableau V-10 : La masse des composés de raffinat après extraction.

Tableau V-11 : les pourcentages massiques et les taux d'extraction des BTX

Notations et Abréviations :

BTX : Benzène, Toluène, Xylène.

OX : Ortho Xylène.

PX : Para Xylène.

MX : Méta Xylène.

EB : Ethylbenzène.

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

HPLC Chromatographie en phase liquide à haute performance.

CMC : Concentration Micellaire Critique.

HLB: Hydrophile Lipophile Balance.

ABS: Alkylbenzène Sulfonate de Sodium.

LAS: Linear Sodium Alkylbenzenesulfonate.

H/E : Huile dans l'Eau.

E/H : Eau dans l'Huile.

AOT : bis (2ethylhexyl) sulfosuccinate de sodium

SDS : Décylbenzène Sulfonate de Sodium.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

IR : InfraRouge.

SDBS : Dodécylbenzène Sulfonate de Sodium.

TA : Tensioactif.

COTA : Cotensioactif.

CTAB : Bromure de Cetyltriméthylammonium.

SOBS : Paraocetylbenzène Sulfonate de Sodium.

d_{20}^4 : Densité.

n_D^{20} : Indice de réfraction.

Pa : Point d'aniline.

UV : Ultraviolet

UV-V : Ultraviolet visible.

X_{ar} : Teneur en composés aromatiques.

X_{np} : Teneur en composés naphthéniques.

X_{pe} : Teneur en composés paraffiniques.

T (°C) : Température en degré Celsius

TA/CoTA : Rapport Tensioactif Cotensioactif.

Eau/ Huile : Rapport eau huile.
