

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université 20 aout 1955- skikda
Faculté de technologie
Département de pétrochimie



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Industrie pétrochimique
Spécialité : Génie pétrochimique

Thème

Vérification des solvants choisi pour la distillation extractive et la possibilité de remplacer techtiv-100 par l'optimisation Aspen hysys (v 11) .

Présenté par :

- Ghelila abir
- Kharief abir

Encadreur: Dr. Saadi Chahrazed

Soutenu le : 10/07/2023

Année Universitaire: 2022/2023



REMERCIEMENTS


*Avant tout nous tenons à remercier « Dieu » le tout puissant, qui nous avoir donné la force, la patience, le courage, la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire dans les meilleures conditions.
Puis nos parents pour leurs soutiens moraux et leurs aides.*

Nous exprimons tout d'abord nos remerciements à la directrice de ce mémoire, Madame, Saadi chahrazed pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

*Nous adressons aussi nos remerciements aux membres de jury
Pour avoir accepté de juger et examiné notre travail.*

Nos remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui nous ont apporté aide et assistance au sein du complexe RA1K Sonatrach SKIKDA et l'ingénieur BELLIL ABDELKADER, et qui nous ont donné la chance pour la réalisation de ce mémoire.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidé et soutenu de près ou de loin à réaliser ce modeste travail.



DEDICACE

A Dieu le tout puissant

Le miséricordieux

*Je remercie Dieu de m'avoir accordé la bonne santé et les moyens nécessaire pour
achever ce travail*

Je dédie ce modeste mémoire

*Aux êtres les plus chers : Mes parents, qui se sont dépensés pour moi sans compter et
qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance,*

A ma mère

*Pour son affection, sa patience, sa compréhension, sa disponibilité, son écoute
permanente et son soutien sans égal dans*

Les moments les plus difficiles de ma vie

A mon père,

Mon plus haut exemple et mon modèle de persévérance pour aller

Toujours de l'avant et ne jamais baisser les bras. Pour son

Enseignement continu à m'inculquer les vraies valeurs de la vie et

Pour ses précieux conseils

J'espère que ce mémoire sera à la hauteur de tes attentes et qu'il

Soit l'accomplissement de tous tes efforts.

Là où je suis arrivée aujourd'hui c'est à vous MES CHÈRES

PARENTS que je le dois, que Dieu vous garde.

*A mon frère Mohamed, A mes belles sœurs Imane, , Douaa pour leurs générosités de
cœur et leurs encouragements et mon meilleure amie selma meradjje*

A tous ce qui me sont chers.

ABIR GHELILA

DEDICACE

*Tout d'abord louange à Allah qui m'a guidé sur
le droit chemin tout au long de mes études.*

Je dédie ce modeste travail :

*À la lumière de mes yeux, le bonheur de ma vie ma mère qui m'a apporté
son appui durant toutes mes années d'études, pour son sacrifice et soutien
qui m'ont donné confiance, courage et sécurité.*

*À mon père. Qu'aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon
amour éternel et ma considération pour les sacrifices que tu as consentis
pour mon instruction et mon bien être.*

*Que dieu les protèges et que ce travail soit la preuve modeste d'une
reconnaissance infinie et d'un profond amour pour eux.*

À mon frère Hossame

À mes adorables sœurs Imane, Rania, Kawther

*Aux petits de la famille Mohamed EL'Amine, Ahmed. Anes, Tadj
Addin. Mirale.*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce Projet soit
possible.*

ABIR KHORIEF

Résume :

Grâce à l'augmentation rapide de la production d'hydrocarbures aromatiques, Le Benzène, toluène, du pétrole en raison d'un forte demande sur le marché international, notamment en raison de la présence de grandes quantités de ces fractions aromatiques dans le pétrole.

Cette étude porte sur l'analyse du solvant Techtiv-100SM, à la recherche d'une alternative compatible au solvant.

Le choix du solvant dépend de nombreuses propriétés. Puis, dans la deuxième partie du travail, nous avons exécuté les simulations puis comparé les résultats obtenus dans les simulations. ET les résultats de analyse effectuée.

Summary:

Thanks to the rapid increase in the production of aromatic hydrocarbons, Benzene, toluene, petroleum due to high demand in the international market, especially due to the presence of large quantities of these aromatic fractions in petroleum. This study concerns the analysis of the solvent Techtiv-100SM, in search of a compatible alternative to the solvent. The choice of solvent depends on many properties. Then, in the second part of the work, we executed the simulations and then compared the results obtained in the simulations. And the results of the analysis performed.

ملخص:

بفضل الزيادة السريعة في إنتاج الهيدروكربونات العطرية والبنزين والتولوين والبتترول بسبب ارتفاع الطلب في السوق الدولية، خاصة بسبب وجود كميات كبيرة من هذه الأجزاء العطرية في البترول . تتعلق هذه الدراسة بتحليل المذيب Techtiv-100SM ، بحثاً عن بديل متوافق للمذيب يعتمد اختيار المذيب على العديد من الخصائص . بعد ذلك ، في الجزء الثاني من العمل ، قمنا بتنفيذ عمليات المحاكاة ثم قمنا بمقارنة النتائج التي تم الحصول عليها في عمليات المحاكاة.

Liste formule et nomenclature

Liste formule et nomenclature :

(CH₂)₄SO₂	sulfolane.
C₅H₉NO	N-Méthyl-2-pyrrolidone
O(C₂H₄)₂NCHO	N-formylmorpholine.

HC:	Hydrocarbure compose.
Ppm :	La partie par million.
RA1K:	Raffinerie oval 1 SKIKDA.
EDC:	extractive distillation column.
SRC:	solvent recovery column.
UNIQUAC	abréviation d'Universel QUAsiChemical

Liste des figures

Liste des figures

Figures	Page
<i>Chapitre I</i>	
Figure I .1 : schématisation de la distillation	03
Figure I .2 : schéma sur principe de distillation	05
Figure I .3 : schéma de distillation simple	06
Figure I. 4 : schéma de distillation fractionnée	07
Figure I. 5 : schéma de distillation fractionnée continue	08
Figure I .6 : schéma de distillation azéotropique	10
Figure I. 7 : schéma de distillation à cycle de pression	11
Figure I. 8 : schéma de distillation multi-effet	12
Figure I. 9 : schéma de distillation avec décompression des vapeurs tête	13
Figure I. 10 :schéma de distillation réactive	14
Figure I .11: schéma de distillation extractive	16
Figure I. 12 : Schéma de la distillation extractive discontinue	17
Figure I .13 : schéma d'extractive liquide-liquide	18
Figure I .14 : présentation d'extraction liquide liquide	20
Figure I .15: schéma de principe de extraction liquide liquide	20
Figure I. 16 : Dispositif expérimental de la réalisation des extractions	23
<i>Chapitre II</i>	
Figure II. 1 : Formule de benzène	25
Figure II.2: Formule de toluène	25
Figure II.3 : Extraction des parfums	30
<i>Chapitre III</i>	
Figure III .1: configuration de la raffinerie de Skikda -RA1k	38
Figure III.2 : Schéma de la section extraction liquide –liquide	41
Figure III.3 : schéma de la section fractionnement	43
Figure III.4: schéma simplifié de la distillation extractive	45

Liste des figures

<i>Chapitre IV</i>	
Figure IV.1 : Formule de sulfolane	57
Figure IV.2: le schéma de la simulation de la colonne distillation extractive avec le solvant tective-100	62
Figure IV.3: le schéma de la simulation de la colonne distillation extractive avec le solvant sulfolane	63
Figure IV.4: le schéma de la simulation de la colonne distillation extractive avec le solvant N-formylmorpholine	64
Figure IV.5 : schéma de la simulation cas réel les trois solvants	67

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau	Page
<i>Chapitre II</i>	
Tableau II .1: Composition massique des hydrocarbure aromatiques	24
Tableau II .2 : Les concentrations maximales des substances toxiques dans l'air pour un travail quotidien en huit heures	26
Tableau II .3 : Les propriétés physiques du Benzène, Toluène	26
Tableau II .4 : Ci-dessous donne quelques exemples des types des solvants	29
<i>Chapitre IV</i>	
Tableau IV.1 : composition de la charge et les débits des composants pour l'unité 200 selon le design	55
Tableau IV.2 : les propriétés physique de solvant techitiv -100	56
Tableau IV.3: Les propriétés physiques de solvant sulfolane	58
Tableau IV.4 : comparaison les propriétés des solvants	60
Tableau IV.5: Comparaison les prix de solvants	60
Tableau IV.6: les conditions de la charge de la simulation cas désigne	61
Tableau IV.7 :les composition de la charge de la simulation cas désigne	61
Tableau IV.8 : La comparaison entre les débits massiques donnés par la simulation et le design du raffinat et Tective-100	62
Tableau IV.9 : La comparaison entre les débits massiques donnés par la simulation et le design du raffinat et Sulfolane	63
Tableau IV.10 : La comparaison entre les débits massiques donnés par la simulation et le design du raffinat et N-formylmorpholine	64
Tableau IV.11 : Comparaison de la composition du raffinat entre la simulation et le design	65
Tableau IV.12 : Comparaison de la composition du solvant riche entre la simulation et le design	65
Tableau IV.13 : composition du solvant riche les non aromatique	66
Tableau IV.14: les paramétré de la colonne c -51 cas réel	66

Liste des tableaux

Tableau IV.15 : les donnes de la simulation cas réel	67
Tableau IV.16 : la résultat de la simulation cas réel de la raffinat	67
Tableau IV.17 : la résultat de la simulation cas réel de le solvant riche	68

Sommaire

Sommaire

Titre	Page
Résumé.....	/
Liste des abréviations	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux.....	IV
Sommaire.....	VI
Introduction générale.....	1
<i>Chapitre01 :</i> <i>Généralité sur la distillation</i>	
I.1 .Distillation.....	03
I .2.Histoire de la distillation.....	03
I .3.Schématisation de la distillation.....	03
I .4.Utilisations de la distillation	04
I. 5.Principe de distillation	04
I.6. Les différents de type du distillation.....	05
a.Distillation simple.....	05
b.Distillation fractionnée.....	06
c.Distillation fractionnée discontinue ou "en batch".....	07
d. Distillation fractionnée continue.....	07
e.Distillation azéotropique	09
f.Distillation à cycle de pression.....	10
g.Distillation multi-effet.....	11
h. Distillation avec décompression des vapeurs tête.....	12
i. Distillation sous vide	13
j. Distillation réactive	14

Sommaire

h. Distillation extractive	15
I.7 .Distillation extractive discontinue	16
I.7.1.Généralités sur la distillation extractive discontinue	16
I.7.2. Conception de la distillation extractive discontinue	17
I.8. Extraction liquide-liquide	18
I.8.1.Définition	18
I.8.2.conditions d'extraction	19
I.8.3.Principe de l'Extraction Liquide-Liquide	19
I.8.4.Les types d'extraction liquide-liquide	21
a. Extraction par solvation	21
b. Extraction par échange de cations	21
c. Extraction par échange d'anions	22
d. Extraction par chélation	22
I.8.5.Dispositif expérimental de l'extraction liquide-liquide	23
Chapitre II :	
Généralité sur Les aromatiques et les solvants .	
II.1. Les aromatiques	24
II.1.1.Source des aromatiques	25
II.1.2. La structures chimiques de composition aromatique	25
II.1.3.Le Benzène	25
II .1.4.Le Toluène	25
II.1.5.Propriétés physiques L'hydrocarbure aromatique	26
II.1.6.Utilisation des hydrocarbures aromatiques	26
II.1.6.1. Benzène	26
I.1.6.2.Toluène	26
II.2-Les solvants	27

Sommaire

II.2.1.La définition de solvant	27
II.2.2. Principales familles de solvants	27
Hydrocarbures	27
*Divers	28
*Solvants oxygénés	28
II.2.3.les différents types de solvants	28
a. Les solvants polaires	28
b. Les solvants apolaires	28
c. Les solvants aprotiques	28
d. Les solvants portiques	29
e. Les solvants ioniques	29
II.2.4.Quelques application industrielles des solvants	29
a . Cas des peintures à l'eau	29
b. Extraction des parfums	30
c. Dégraissage des métaux	30
d . les solvants organiques	31
e. Quelques possibilités de substitution par des solvants atoxiques	31
II .2.5 . Les effets des solvants	32
a. Effets sur le système nerveux	32
b. Irritation des yeux et des muqueuses	33
c. Effets cancérrogènes	33
d. Effets sur la reproduction et le développement	33
e. Effets hépatiques et rénaux	34
f. Effets cardio-vasculaires	34
II.2.6. méthode de prévention des risques liées aux solvants	35
*L'évaluation des risques des solvants	35

Sommaire

*La suppression ou substitution des solvants dangereux.....	35
*La mise en place de mesures de protection collective	35
*La mise en place de mesures de protection individuelle.....	36
*L'application des mesures organisationnelles	36
II.2.7. Critères de Choix du solvant	37
Chapitre 03 : Présentation de l'unité de la récupération des aromatique et la simulation on hysys	
III.1 .Présentation générale de la raffinerie de Skikda.....	38
III.1.1.Historique	38
III.2.Description de l'unité 200	39
III.2.1.Procédé extraction liquide / liquide (ancien procédé)	39
a. Section Extraction	40
*Description du schéma de la section extraction liquide – liquide de l'antédiluvien procédé.....	41
b.Section fractionnement	43
*Description du schéma de la section fractionnement de l'ancien procédé	43
III.2.3. Procédé Distillation Extractive (nouveau procédé)	44
*La section d'extraction comprend.....	44
*La section fractionnement comprend.....	44
c. section distillation extractive	44
*Description du schéma de la section distillation extractive de nouveau procédé	46
III.3.Objectif de la simulation.....	48
III.3.1.Principes de fonctionnement et rôle des simulateurs.....	48
III.3.2.Modes de fonctionnement des simulateurs.....	49
III.3.3.Utilisation de la simulation.....	50
III.4.Concepts et caractéristiques du simulateur HYSYS.....	51

Sommaire

III.4.1. Concepts de base du simulateur HYSYS	51
III.4.2. Environnement de simulation.....	51
III.4.3. Caractéristiques principales de HYSYS.....	52
Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées	
IV.1. problématique	54
IV.2. La charge	54
IV .3. thectiv-100.....	56
IV .3.1 définition	56
IV.4. Les solvant proposée	56
IV.4.1. N-Méthy	56
IV.4.1.1. SULFOLANE	57
IV.4.1.2. UTILISATIONS	57
IV.4.2. N-formylmorpholine	59
IV.4.2.1 _Propriétés de la N-Formylmorpholine	59
IV.4.2.2 _Utilisation de la N-Formylmorpholine	59
IV.5. comparaison les propriétés des solvants	60
IV.6. Comparaison les prix de solvants.....	60
IV .7. Simulation du procédé de distillation extractive.....	61
IV.7.1. Simulation Cas désigne.....	61
IV .7.1.1. Les paramètre de d'entrée.....	61
A. Les conditions.....	61
b. Les compositions	61
IV .8. Simulation avec les solvants choisis	63
a. Sulfolane.....	63
b. N-formylmorpholine.....	64
IV .8.1. La résultat de la simulation	65

Sommaire

IV .8.1.1.La composition du raffinat « fraction massique »	65
IV .8.1.2.La composition du solvant riche « fraction massique »	65
IV.9_Cas réel	66
IV.9.1_Paramétré de la colonne c-51	66
IV.9.2_donne de la simulation (hysys)	67
IV.9.3_Schéma de la simulation	67
IV.10_Résultat de la simulation	67
a. raffinat	67
b. Solvant riche	68
Conclusion général	69
Références bibliographiques	71

Introduction générale

Introduction

Les composés aromatiques sont des molécules organiques qui possèdent une structure en anneau conjugué, ce qui leur confère des propriétés chimiques et physiques particulières. Leur présence dans divers produits chimiques et matériaux nécessite leur séparation pour obtenir des produits de qualité et répondre aux exigences spécifiques des industries. La séparation des composés aromatiques peut être réalisée en utilisant différentes méthodes qui exploitent les différences de propriétés entre ces composés.

La demande en hydrocarbures aromatiques issus de la distillation du naphta n'a cessé de croître. Ils sont utilisés dans différentes branches de l'industrie, d'où la nécessité de les valoriser pour leur utilisation en synthèse pétrochimique.

L'unité 200 de la raffinerie de Skikda est conçue pour récupérer le benzène et le toluène à haute pureté contenue dans une charge appelée reformat léger provenant d'une unité de reformage catalytique.

L'industrie du pétrole a mis en œuvre plusieurs méthodes de séparation des aromatiques des coupes pétrolières légères, parmi ces méthodes l'extraction liquide-liquide et la distillation extractive.

La séparation physique par distillation basée sur les points d'ébullition des constituants de la charge l'autre est la séparation chimique par solvant sélectif. Dans un mélange contenant des aromatiques et non aromatiques, *****la volatilité relative des composants non-aromatiques est améliorée par rapport à celle des composants aromatiques dans la présence du solvant. Cette amélioration permet des non aromatiques d'être distillé dans une colonne conventionnelle de distillation, tandis que les aromatiques sont récupérées au fond de la colonne. Le solvant utilisé dans le procédé de GT-BTX est le solvant (exclusif), Tectiv-100SM, ce qui rend possible d'avoir la performance excellente de procédé.

Le "projet réhabilitation et adaptation de la raffinerie de Skikda" se compose, notamment, de la rénovation d'une série d'unités existantes (unités de magnaforming, d'extraction des aromatiques et de récupération de paraxylène) avec, comme but principal, une augmentation de la production de benzène et de paraxylène. Et dans l'objectif de minimiser ces pertes en benzène et trouver un solvant moins cher que le Tectiv-100SM,

Ce travail est divisé en deux parties principales, La première est la recherche bibliographique constituée de trois chapitres :

Chapitre 1 : est notion sur la distillation

Chapitre 2 : est une partie qui est déviée les aromatiques et l'explique le rôle du solvant pour leur séparation

Chapitre 3 : est une description de l'unité 200 et simulation HYSYS.

La deuxième partie est consacré la simulation HYSYS des solvants proposés et faire de les propriétés du chacun et faire une analyse et résultats

Enfin un conclusion générale .

CHAPITRE I

généralités sur la distillation

I .la Distillation

I .1_Définition

La distillation est un procédé permettant de séparer deux substances formant un mélange homogène. Chaque liquide suivant une courbe de température d'évaporation à une pression donnée (par exemple 82 °C pour un mélange 50 % eau et 50 % éthanol), il suffit de chauffer le mélange et de recueillir la vapeur de celui qui est le plus volatil en haut (l'éthanol dans notre exemple) au fur et à mesure. Celle-ci est alors refroidie en passant dans un serpentin pour donner le distillat [1].

I .2_Histoire de la distillation

Les premiers alambics servant à la distillation ont été retrouvés en Mésopotamie, datant de 3.500 ans environ. D'abord utilisés pour fabriquer des parfums et des décoctions, ils ont ensuite servi à produire des eaux-de-vie par distillation de fruits fermentés. La distillation était aussi couramment employée par les alchimistes au Moyen Âge. Les alambics et cornues ont aujourd'hui largement été remplacés mais sont toujours appréciés pour certains alcools fins et liqueurs comme le cognac ou le scotch whisky, ainsi que pour des huiles essentielles en parfumerie [1].

I .3_Schématisation de la distillation

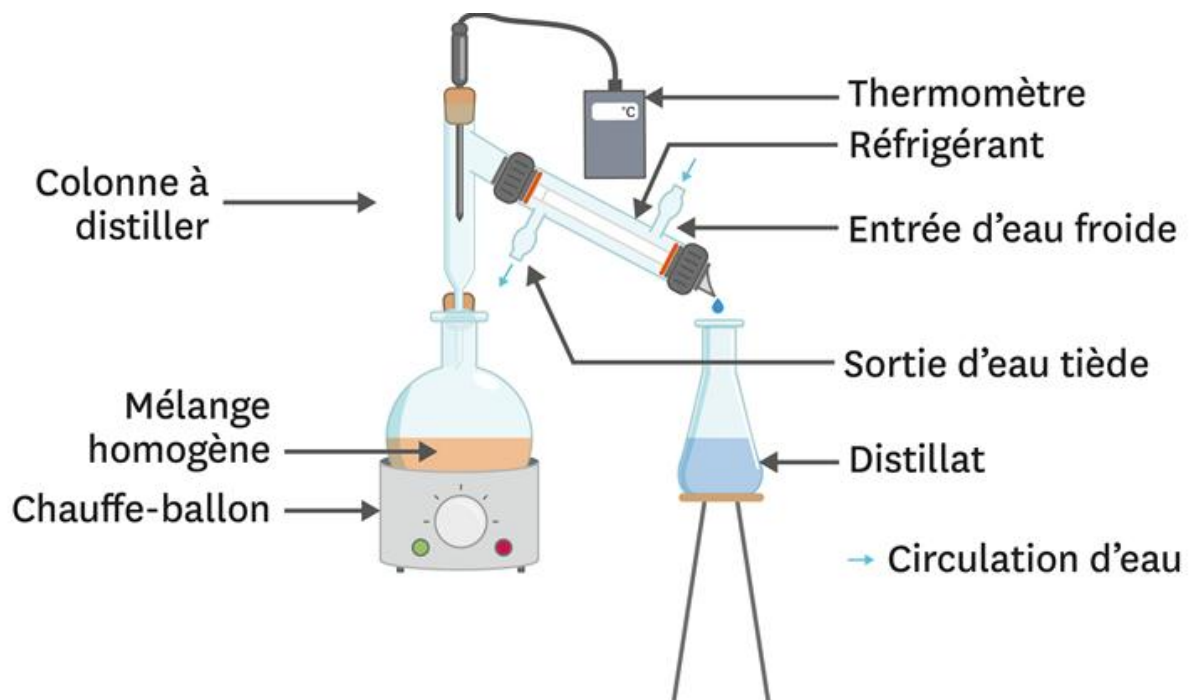


Figure I .1 : schématisation d'une distillation.

I.4 Utilisations de la distillation

La distillation est un procédé largement employé dans l'industrie, pour séparer ou purifier des produits.

- Raffinage du pétrole : le pétrole brut est injecté dans une grande tour de distillation haute d'environ 60 mètres où il est chauffé à 400 °C. Les hydrocarbures les plus légers (gaz et essence) sont ainsi collectés en haut de la tour, les plus lourds (huiles, bitumes, fioul...) restent au fond. Les hydrocarbures moyens subissent une deuxième phase de distillation dite sous vide, permettant de récupérer plus facilement les résidus lourds dont la température d'ébullition est abaissée.

- Chimie : les tours de fractionnement sont utilisées pour séparer ou purifier des gaz (oxygène, azote liquide, argon, hélium...). La distillation du chlorosilane permet également d'obtenir du silicium de haute qualité pour l'industrie des semi-conducteurs.

- Désalinisation de l'eau de mer.

- Parfumerie et pharmacie : la distillation est utilisée pour extraire les composés aromatiques des plantes, ou pour obtenir une eau d'une grande pureté chimique et microbienne pour la fabrication des médicaments.

- Agroalimentaire : la distillation est principalement utilisée pour la production de spiritueux, mais sert aussi à l'inverse à éliminer l'alcool pour obtenir de la bière sans alcool par exemple[1].

I.5 Principe de distillation

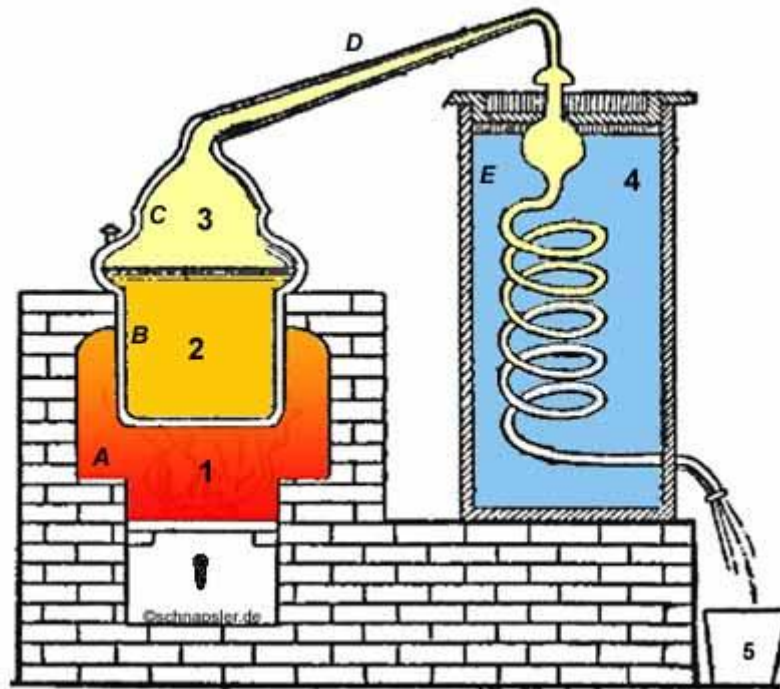
Des substances mélangées n'ont pas la même pression de vapeur à une température donnée. Pour expliquer cela, prenons pour exemple le vin. Il est constitué d'un mélange homogène d'eau et d'alcool. On sait qu'avec une pression atmosphérique normale, l'eau ne bout qu'à 100°C alors que l'alcool bout déjà vers 78°C.

Mais, comment séparer l'eau et l'alcool ?

En fait, il suffit de chauffer le mélange homogène eau et alcool à plus de 78,5°C. L'alcool commence alors à bouillir et des vapeurs très riches en alcool se dégagent. Néanmoins, il faut rester sous les 100°, sinon l'eau commence également à bouillir.

On recueille la vapeur ainsi obtenue dans la partie supérieure du bouilloire, Ce mélange de vapeur parcourt un serpentin qui baigne dans un liquide réfrigérant. De cette façon la température redescend au-dessous des 78°C engendrant ainsi la condensation des vapeurs d'alcool, donnant au final un liquide riche en alcool, le distillat.

La distillation est donc une ébullition suivie d'une condensation.



1 : Foyer	2 : Purée/bouilli	3 : Vapeurs	4 : Réfrigérant	5 : Distillat
A : Chaufferie	B : Cucurbite	C : Chapiteau	D : Conduit	E : Refroidisseur

Figure I. 2 : schéma sur principe de distillation

Les produits les plus volatils, appelés produits de tête, passent à une température inférieure à 78°C.

Entre 78°C et 100°C passent les produits de cœur : ils sont presque entièrement constitués d'alcool éthylique. Normalement, c'est exclusivement les produits du cœur qu'on utilise.

Finalement, au-dessus de 100°C passent les produits de queue.

Si les températures d'ébullition sont très différentes (comme pour l'eau et l'alcool), on se contentera d'utiliser un montage de distillation simple, comme ci-dessus. Dans le cas contraire, il faudra recourir à un montage de distillation fractionnée avec une colonne de vireux[2].

I.6_ Les différents type de distillation

a-Distillation simple

La distillation simple consiste simplement à chauffer le mélange à séparer pour générer des vapeurs et à les condenser. On peut aussi nommer cette opération *évaporation*.

Elle peut être suffisante pour séparer des composants ayant une très grande différence de volatilité, tels que:

- un solvant et un résidu (recyclage de solvants)
- de l'eau et un sel (concentration de solutions salines)

Une distillation simple peut être pratiquée dans tout équipement chauffé tels que:

- un réacteur chauffé par double enveloppe
- un échangeur de type Ketteler
- un rebouilleur à thermosiphon
- un échangeur à film tombant
- un échangeur à film raclé

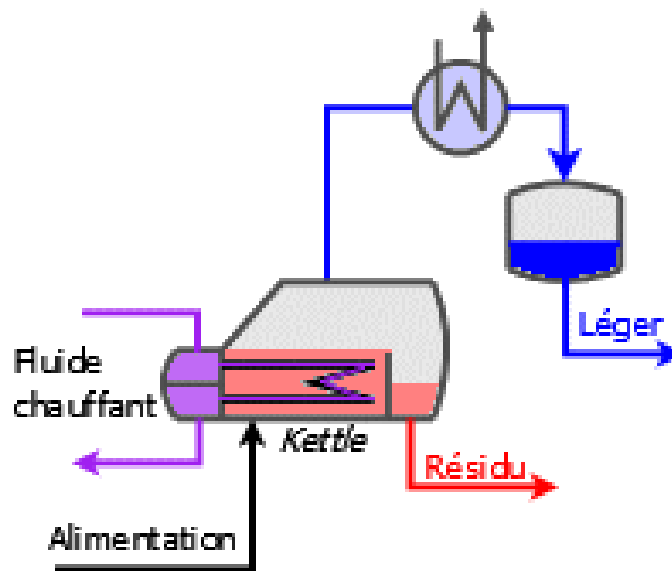


Figure I .3 : schéma de distillation simple

b-Distillation fractionnée

La distillation simple ne permet de séparer que des composants dont les volatilités sont très différentes. Pour séparer des composants dont les volatilités sont proches, il faut utiliser une colonne de rectification. Il s'agit d'une colonne munie d'internes dont le but est d'assurer un contact intime entre les vapeurs venant du rebouilleur et le liquide redescendant du condenseur (*reflux*). Ce contact intime entre vapeur et liquide le long de la colonne agit comme une cascade de distillations simple permettant d'enrichir progressivement vers le haut, les vapeurs en composant le plus volatil et progressivement vers le bas, le liquide en composants les plus lourds.

Pour une colonne très efficace, il est ainsi possible d'obtenir en tête de colonne, le composant le plus volatil presque pur. Si la distillation est menée en discontinu (en batch), les composants les plus volatils, s'ils sont plusieurs, peuvent être obtenus en tête sous forme de *fractions* successives.

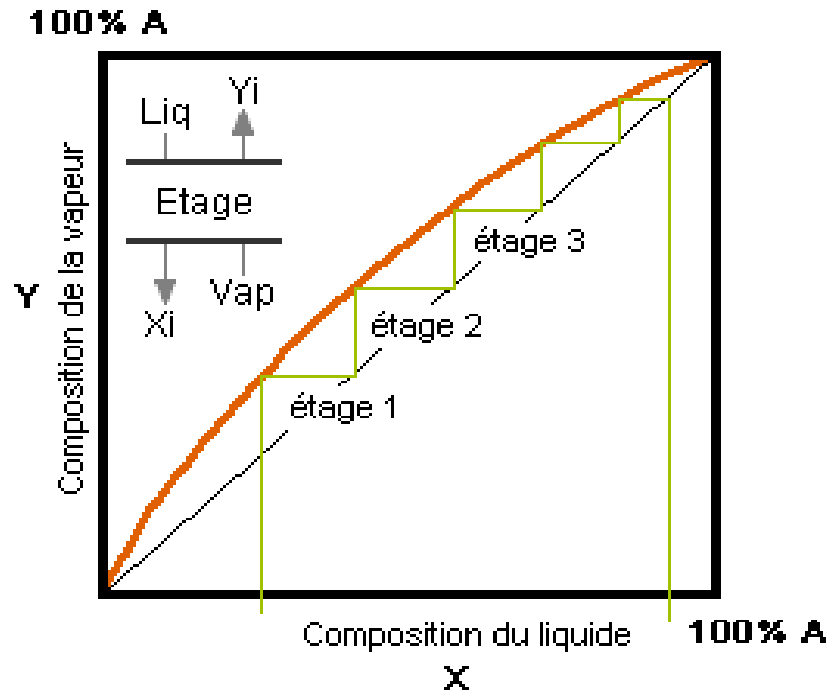


Figure I.4 : schéma de distillation fractionnée

c-Distillation fractionnée discontinue ou "en batch"

La distillation peut être menée en chargeant le mélange à séparer dans une capacité servant de bouilleur. Celle-ci est ensuite chauffée pour générer des vapeurs qui sont ensuite condensées pour constituer le distillat. Le mélange chargé initialement s'appauvrit progressivement en composants les plus volatils, tandis que le distillat, au début pauvre en composants les moins volatils, s'enrichit progressivement. Lorsque les quantités et qualités souhaitées pour les distillats et/ou le résidu sont atteintes, l'opération est stoppée, le résidu déchargé du bouilleur avant de le préparer pour une nouvelle opération.

d- Distillation fractionnée continue

En distillation continue, l'alimentation de la colonne en liquide à fractionner, ainsi que les soutirages des fractions légère et lourde sont continus. Si le mélange à séparer nécessite plus de deux fractions, il faut utiliser plusieurs colonnes disposées en série (on parle

alors d'un *train de distillation*) ou procéder à des soutirages à différents étages d'une colonne unique (on parle de *soutirage latéral*).

Différents arrangements des colonnes d'un train de distillation sont possibles; les règles suivantes peuvent servir de guide:

- effectuer la séparation la plus facile, celle qui demande le taux de reflux le plus faible, dans la première colonne, et laisser la plus difficile pour la dernière colonne
- extraire les composants dans l'ordre décroissant des volatilités relatives (le plus volatil d'abord, le moins volatil en dernier), et des concentrations (le plus abondant d'abord, le moins abondant en dernier)

Si les volatilités relatives et les concentrations des différents composants sont semblables, extraire les composés un par un, en tête des colonnes

- si un composant doit avoir une pureté élevée et ne doit pas être souillé par des goudrons, polymères, produits de corrosion, ... l'extraire en tête de colonne; les pieds de colonne tendent à concentrer les produits de dégradation thermiques ou chimiques.

Les soutirages latéraux permettent seulement d'obtenir des fractions enrichies en certains composants. Pour obtenir un constituant avec une grande pureté, il est généralement nécessaire de faire un fractionnement complémentaire.

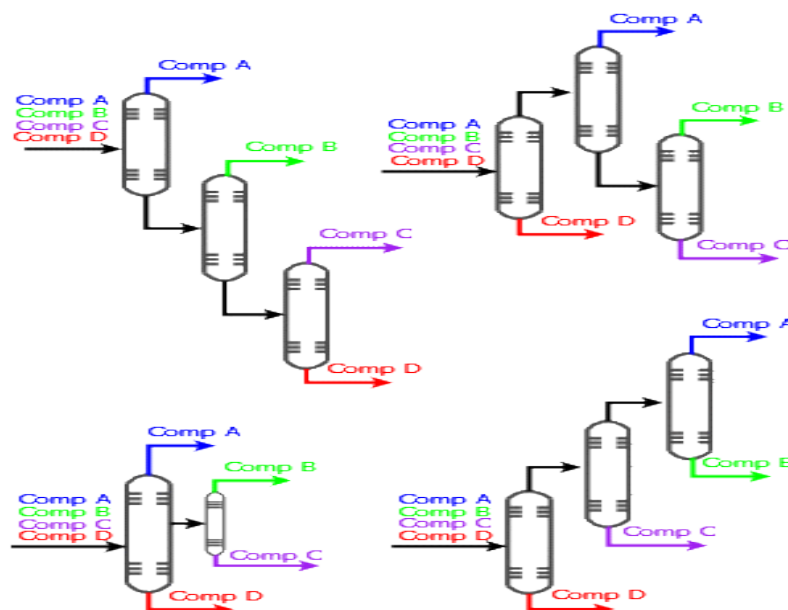


Figure I. 5 : schéma de distillation fractionnée continue .

e-Distillation azéotrope

Un mélange azéotrope est un mélange de composition fixe à deux ou trois composés, se comportant comme un corps pur en distillation. Il émet une vapeur de composition identique à la phase liquide. Il n'est donc pas possible d'en séparer les constituants par distillation. Sa température d'ébullition est soit inférieure (azéotrope à minimum) soit supérieure (azéotrope à maximum) aux températures d'ébullition des constituants.

La distillation azéotrope est une technique destinée à séparer des composants liquides très difficiles (volatilités trop proches) voire impossibles à séparer par distillation (formant un azéotrope). Elle consiste à ajouter au mélange à séparer un solvant tiers, formant un azéotrope avec l'un des composants et non miscible avec lui après condensation. On choisira donc un solvant formant un azéotrope à minimum pour le récupérer en tête de colonne. Après condensation le solvant entraîneur est séparé par décantation et recyclé dans la colonne sous forme de reflux. Choisir un solvant entraîneur miscible avec le composant à extraire n'aurait aucun sens puisqu'on serait dans l'impossibilité de les séparer après condensation.

L'entraîneur doit aussi être suffisamment volatil pour être strippé du produit de pied de la distillation.

Après condensation, il se forme deux phases liquides:

- la phase supérieure riche en Benzène (86%) contient également 13% d'Ethanol et 1% d'eau
- la phase inférieure riche en Ethanol (52%) et en eau (43%) contient également 5% de Benzène.

La phase riche en Benzène est recyclée dans la colonne comme reflux. La phase riche en eau est extraite et peut être traitée à nouveau par distillation pour extraire l'Ethanol et le Benzène.

L'Ethanol sec est donc récupéré en pied de distillation.

Cette technique est largement utilisée dans l'extraction d'eau de milieux organiques, aromatiques, alcools, Elle est parfois en concurrence avec la distillation extractive qui consomme souvent moins d'énergie mais est plus coûteuse en investissement (deux colonnes au minimum).

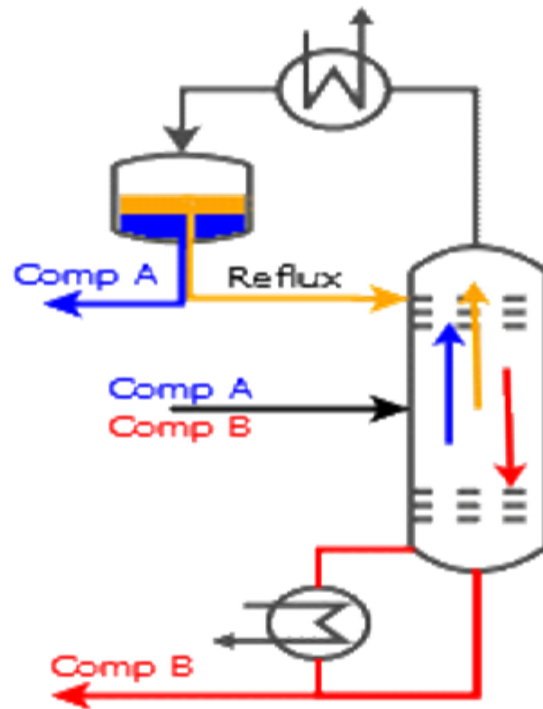


Figure I. 6 : schéma de distillation azéotrope.

f-Distillation à cycle de pression

Les mélanges azéotropiques ont une composition qui dépend de la pression. Par exemple, la composition de l'azéotrope formé par l'eau et l'acide chlorhydrique est 20,2% d'acide à pression atmosphérique mais est 23% d'acide sous 0,25 bar absolu, et 16% d'acide sous 3 bars de pression. Grâce à cette différence, il sera possible d'obtenir:

- de l'acide pur et un mélange à 16% en distillant sous 3 bars de pression un mélange à 23%,
- de l'eau pure et un mélange à 23% en distillant sous une pression de 0,25 bar absolu un mélange à 16%.

Ces opérations peuvent être menées dans deux colonnes fonctionnant en continu, l'une opérée à basse pression et l'autre à haute pression, les mélanges azéotropiques circulant de l'une à l'autre.

Le schéma précis dépend du type d'azéotrope traité; azéotrope à maximum (schéma présenté ici) ou à minimum. Dans ce dernier cas, les mélanges azéotropiques sont extraits des têtes des colonnes.

Cette technique est assez coûteuse en investissement et en consommation énergétique, surtout si l'azéotrope est à minimum. Pour réduire cette dernière, une intégration thermique entre condenseur et rebouilleur doit être recherchée.

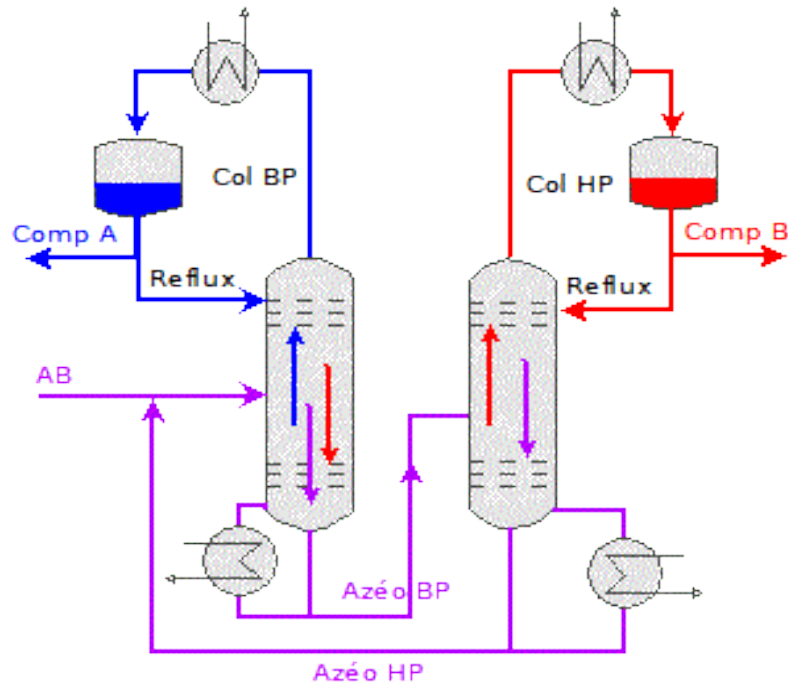


Figure I. 7 : schéma de distillation à cycle de pression.

g-Distillation multi-effet

Une opération de distillation consomme de l'énergie principalement sous forme de chaleur apportée au rebouilleur et éliminée en quantité équivalente au condenseur. Pour des installations de grande capacité, le coût de cette énergie peut justifier un investissement supplémentaire pour l'économiser.

Dans une distillation multi-effet l'opération est réalisée sur deux colonnes opérées en parallèle à deux pressions différentes. Les pressions sont choisies telles que la température de condensation du distillat sur l'une soit supérieure à la température d'ébullition du résidu sur l'autre. Ainsi, il devient possible d'utiliser la chaleur de condensation de la colonne à haute pression pour effectuer le remouillage de la colonne à basse pression. Comparée à une distillation classique, avec deux colonnes montées ainsi, la consommation énergétique est réduite de moitié.

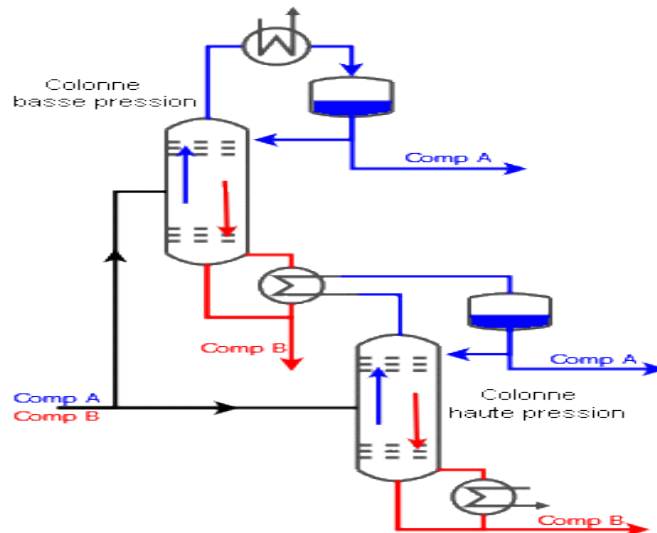


Figure I. 8 : schéma de distillation multi-effet .

h- Distillation avec décompression des vapeurs tête

La chaleur retirée au condenseur de distillat peut être apportée au rebouilleur en augmentant la pression de condensation à un niveau tel que la température de condensation soit supérieure à la température d'ébullition du pied de colonne.

Pour cela on doit utiliser un compresseur mécanique qui lui-même consommera une énergie supplémentaire. Cependant, de manière analogue aux systèmes de pompe à chaleur, l'énergie mécanique apportée au compresseur est largement inférieure à l'énergie thermique économisée au rebouilleur. L'investissement du compresseur, assez important, réserve cette technologie aux séparations difficiles sur les volumes élevés et occasionnant donc une consommation énergétique élevée (séparations Propane/Propylène, Ethylbenzène/Styrène, ...).

Cette technologie peut être envisagée pour les cas suivants:

- lorsque la distillation est opérée dans le domaine cryogénique; la production de froid nécessaire à la condensation peut être économisée par la décompression de vapeurs de tête
- quand la température au rebouilleur et au condenseur sont proches ($<10^{\circ}\text{C}$); le taux de compression requis et donc la consommation énergétique du compresseur seront modérés
- quand une source de chaleur pour alimenter le rebouilleur n'est pas disponible, et qu'une efficacité raisonnable peut être attendue

- quand l'eau est le composant principal et que le taux de concentration à obtenir est faible

Par contre cette technologie ne sera pas pertinente si:

les températures au rebouilleur et au condenseur sont éloignées

- le remouillage utilise une source de chaleur de récupération de bas niveau (vapeur à très basse pression, fluide à basse température) qui n'aurait pas d'autre usage

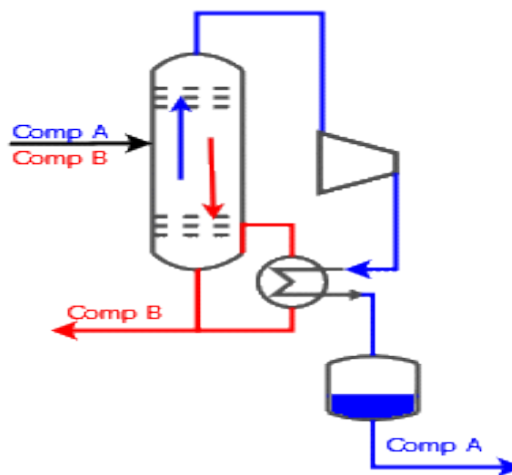


Figure I .9 : schéma de distillation avec décompression des vapeurs tête.

i-Distillation sous vide

La distillation sous vide est en fait une distillation opérée sous une pression totale inférieure à la pression atmosphérique. La température d'ébullition du mélange comme celle des composants est abaissée quand la pression est réduite. Dans le cas général la volatilité relative des composants est augmentée.

La distillation sous vide demande des équipements plus volumineux, donc plus coûteux, comparée à la même distillation à pression atmosphérique.

La distillation sous vide est utilisée principalement:

- pour séparer des composants pouvant être dégradés par une température excessive
- pour améliorer la séparation de composants dont les volatilités sont proches.

La température de condensation en tête de colonne est souvent le paramètre déterminant pour fixer la pression de travail. Elle doit être suffisamment élevée pour permettre la condensation avec une surface d'échangeur raisonnable.

j-Distillation réactive

Certains procédés combinent dans un même équipement une réaction chimique sur un catalyseur et la séparation des réactifs et produits de réaction par distillation. Dans ce cas le catalyseur est disposé dans le fût de la colonne à la place d'une partie des plateaux ou garnissage.

La partie distillation permet d'enrichir le liquide ou la vapeur en réactifs ou d'éliminer en continu le produit de la réaction. De plus, la chaleur de réaction, si elle est exothermique, est disponible pour l'opération de distillation.

Ce type d'opération est particulièrement efficace pour des réactions limitées par un équilibre chimique.

Les réactions suivantes peuvent bénéficier de cette méthode:

- estérifications et transestérifications
- éthylation du benzène.

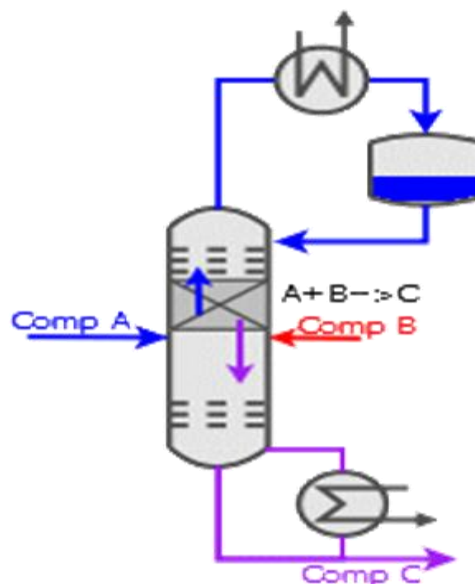


Figure I .10 :schéma de distillation réactive .

h-Distillation extractive

La distillation extractive est employée pour des séparations difficiles avec une technique classique.

La distillation extractive peut s'appliquer aux composants ayant des structures chimiques différentes (différence de polarité):

- dont les volatilités des composants sont très proches, tels que alcanes-alcènes,
- formant un azéotrope, tels que des mélanges eau-alcools.

On utilise alors un tiers composant (nommé *solvant*) qui utilisera la différence de polarité des composants, pour amplifier la différence de volatilité. Les volatilités relatives peuvent même être inversées dans certains cas.

Le solvant est généralement choisi pour avoir un point d'ébullition largement supérieur à celui des composés à séparer.

Dans une première colonne, l'*absorbeur*, alimenté en mélange à séparer, le solvant entraîne, en phase liquide, le composé ayant le plus d'affinité avec lui. L'autre composé est extrait en tête.

Dans une seconde colonne, où le solvant enrichi est transféré, le composé entraîné est aisément récupéré par stripage. Le solvant épuisé est ensuite retourné vers l'absorbeur.

Un reflux de distillat en tête de l'absorbeur et du stripeur permet éventuellement de limiter l'entraînement de solvant.

Outre son pouvoir d'entraînement pour l'un des composants, les qualités d'un solvant d'extraction doivent être:

- ne doit pas former d'azéotrope ni réagir avec l'un des composants
- être beaucoup moins volatil que les composants à séparer pour être facilement régénérable.
- être stable à la température de travail

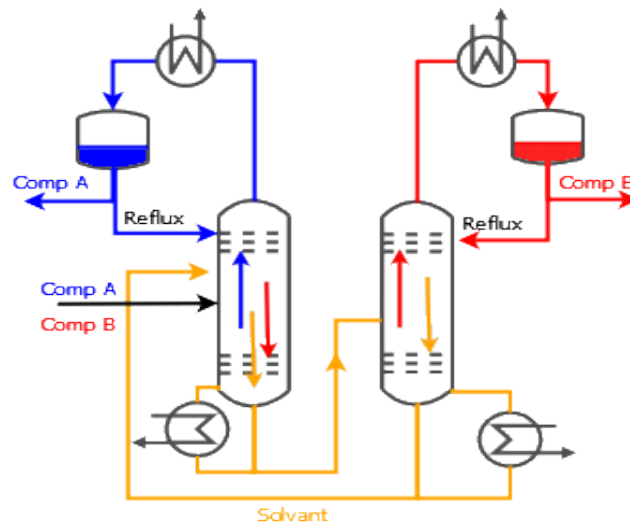


Figure I .11: schéma de distillation extractive.

I.7 -Distillation extractive discontinue

I.7.1-Généralités sur la distillation extractive discontinue

La distillation extractive discontinue est une méthode efficace pour séparer les mélanges azéotropiques et ceux à faibles volatilités relatives en utilisant une seule colonne de distillation (Perry et Green, 1984). Ce mode opératoire peut fonctionner dans une colonne de rectification, ou dans une colonne de distillation inverse ou dans une colonne avec un bac intermédiaire (voir Figure 1-3). Au cours du procédé un tiers corps est ajouté continuellement au mélange pour amplifier la différence de volatilité et donc accentuer la force motrice de la séparation. Il peut même inverser les volatilités relatives des constituants faisant que le composé normalement le plus volatil peut suivre le chemin des composés les plus lourds. Les produits sont recueillis l'un après l'autre dans des bacs de recette différents. En ce qui concerne les rejets générés par ce mode opératoire, la partie non récupérable peut être ajoutée à une autre charge à séparer ou bien incinérée dans un centre de traitement. Grâce au fonctionnement discontinu du procédé, ce procédé est bien adapté pour la séparation des solvants et des effluents contenant des solvants, où la quantité autant que la qualité de la charge changent avec le temps. La régénération des solvants est fortement conseillée industriellement dans le raffinage de pétrole, carburants et lubrifiants, dans la fabrication d'encre, de vernis, de colles et de mastics, dans la fabrication de produits de parfumerie. La distillation extractive discontinue est aussi utilisée industriellement pour la séparation du benzène et du toluène avec du nitrobenzène ou de la production de cyclohexane ultra pur (cyclohexane / méthyle cyclopentane) avec phénol (Perrin et Sharif, 1999).

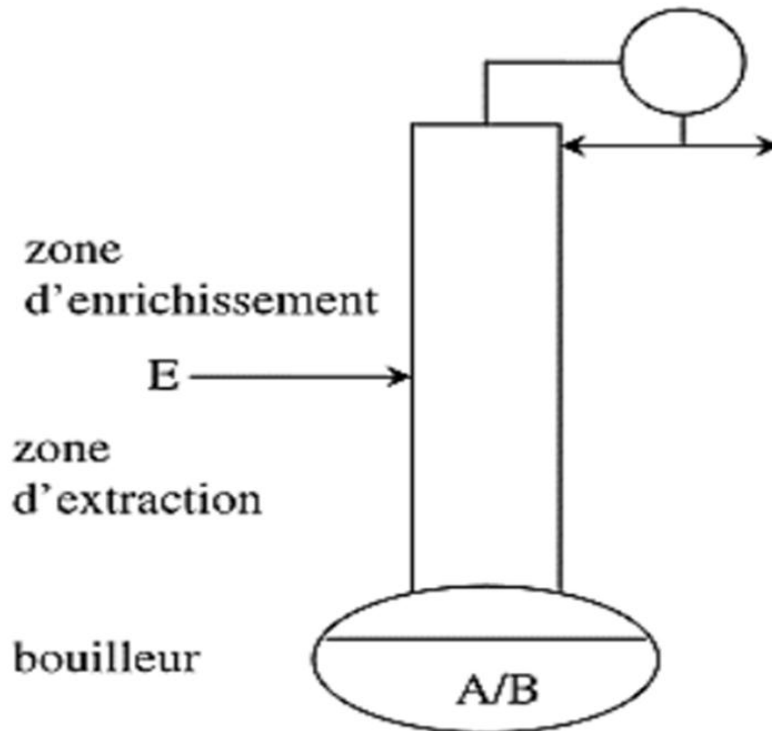


Figure I. 12 : Schéma de la distillation extractive discontinue [4]

I.7.2. Conception de la distillation extractive discontinue

La performance de la séparation par distillation extractive discontinue est fortement dépendante de la synthèse et de la conception du procédé y compris le choix du tiers corps alimenté en continu pendant le fonctionnement. Il faut donc porter une grande attention à l'étude préliminaire pour avoir des résultats approximatifs sur la faisabilité, les conditions opérationnelles, les coûts. Les étapes les plus importantes de cette étude préliminaire à l'industrialisation sont :

- Choix du tiers corps
- Développement et recherche des données thermodynamiques
- Analyse de faisabilité
- Simulations
- Expérimentations [5].

I.8- Extraction liquide-liquide

I.8.1-Définition

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants par l'utilisation de leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non-miscibles [6].

. L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant dont elle est difficilement séparable à un autre dont elle sera isolable. Conditions d'extraction:

- Les deux solvants doivent être non miscibles.
- La substance à extraire doit être beaucoup plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant original [7].

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles. A l'équilibre, la phase aqueuse est dite « raffinat » et la phase organique « extrait » [8].

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants par l'utilisation de leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non miscibles. L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant dont elle est difficilement séparable à un autre dont elle sera isolable [9] .

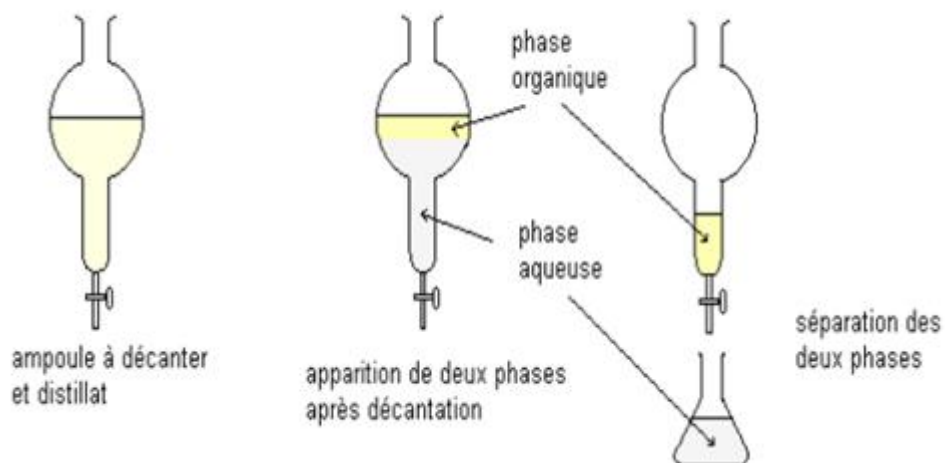


Figure I. 13 : schéma d'extractive liquide-liquide.

I.8.2-conditions d'extraction

- Les deux solvants doivent être non miscibles
- La substance à extraire doit être beaucoup plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant original.

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles. A l'équilibre, la phase aqueuse est dite « raffinat » et la phase organique « extrait » [9].

I.8.3-Principe de l'Extraction Liquide-Liquide

Le principe de l'extraction liquide –liquide est basé sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles.

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue. A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases; on peut donc écrire :

$$\mu_{aq} = \mu_{org} \text{ avec } \mu \text{ est le potentiel chimique}$$

org : désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

Aq : désigne les espèces chimiques dans la phase aqueuse [10].

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases « ampoules, colonnes, mélangeurs ». La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation (Figure (13)). Le passage du soluté dans le solvant organique aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre [11].

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentrations en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase. Les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux

paramètres: température, concentration, pH, oxydoréduction, divers solvants; ce qui explique le grand nombre d'applications de ce procédé

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées:

1 - Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase aqueuse (Solution d'alimentation) au solvant organique).

2- Une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique, etc. L'ensemble de ces opérations consiste en un étage d'extraction. Généralement, les opérations précédentes sont complétées par une troisième opération (réextraction ou dés extraction) qui consiste à effectuer une régénération du solvant et de l'ex tractant afin de les recycler [12].

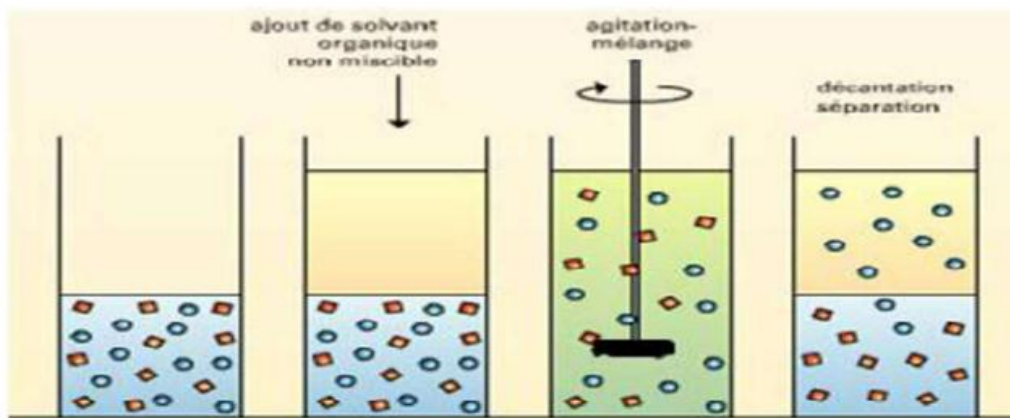


Figure I .14 : présentation d'extraction liquide liquide.

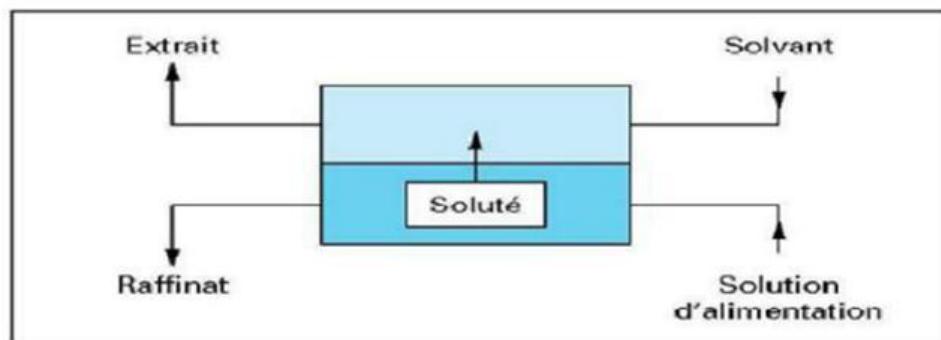


Figure I .15: schéma de principe d'extraction liquide liquide.

I.8.4-Les types d'extraction liquide-liquide

Dans un processus d'extraction le transfert d'un soluté ionique d'une phase à l'autre effectue par l'intermédiaire d'une réaction chimique entre le soluté et l'ex tractant. Selon la nature chimique des extractions et de la réaction chimique, il existe quatre types d'extraction [12].

a. Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Les composés solvants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés [13].

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés. Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Où :

Ex: le composé organique ex tractant

. M^{+m} : l'ion métallique à extraire.

X⁻ : l'anion qui lui est associé. Le coefficient stœchiométrique 'n' peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction [14].

b. Extraction par échange de cations

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide [13].

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'ex tractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



et le coefficient de distribution s'écrit:

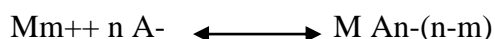
$$\log D = \log k + (m+n) \log H_E + m p H_e$$

ou K est la constante d'équilibre de la réaction d'extraction [15].

c. Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



Avec : $n > m$

Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit:



Les principales extractions qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et harmonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [16].

d. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination [13].

L'extractant possède simultanément une fonction acide faible (-OH ou -SH) et un groupement donneur de doublet électronique (atome d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique. Par exemple, Lors de l'extraction du cuivre par l'acétylacétone [17].

I.8.5- Dispositif expérimental de l'extraction liquide-liquide

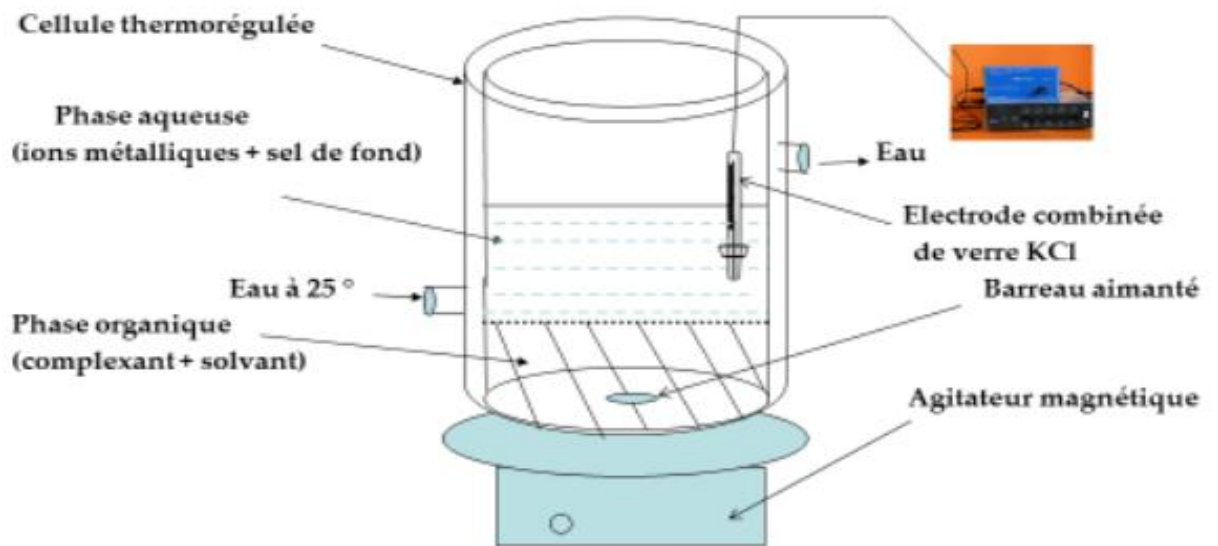


Figure I. 16 : Dispositif expérimental de la réalisation des extractions [18] .

CHAPITRE II

Généralités sur Les aromatiques et les solvants

II.1. Les aromatiques

II.1.1- Source des aromatiques

Le pétrole contient des composés aromatiques, qui se retrouvent essentiellement, après distillation du pétrole, dans le naphta (dont ils représentent jusqu'à 20 % de la masse). Une simple séparation des aromatiques ne suffit pas aux besoins du marché, il faut en synthétiser à partir des autres hydrocarbures. Pour cela on effectue soit un reformage catalytique du naphta, soit un vapocraquage des coupes plus lourdes (gazoles). On peut aussi extraire les aromatiques de la houille (charbon), mais cette voie tend à disparaître et ne représente aujourd'hui que 5 % des capacités de productions en Europe de l'Ouest et 2 % aux États-Unis. Enfin, certains aromatiques moins utilisés (toluène ou méta xylène) peuvent être convertis en benzène, para xylène ou ortho xylène. La teneur en aromatiques des éléments de reforming catalytique varie selon la composition de la charge, et son intervalle de distillation et également suivant le servite de l'opération. Les essences de pyrolyse ne dépendent pas en principe de la nature de la charge on constate ainsi que les deux sources d'aromatique possible ont des compositions très différentes de sortie que selon les besoins du marché l'une ou l'autre peut être employée. On peut aussi avoir les Hydrocarbures aromatiques (B.T.X) à partir des benzols c'est à dire, lors de la transformation de la bouille en coke nécessaire à la production de fonte brute, il se forme des gaz bruts ou gaz de cokerie, des benzols et du goudron. Les benzols sont traités à l'acide sulfurique ou par hydrosulfuration catalytique pour les débarrasser des composés sulfurés (thiophène, mercaptans), oxygène (phénols) et Azotes (pyridine), le produit raffiné et ensuite distillé pour donner le benzène brut renfermant les Hydrocarbures suivant en poids [19].

Tableau II .1: Composition massique des hydrocarbure aromatiques [9].

Hydrocarbures	% massique
Légers	2
Benzène	65
Toluène	18

II. 1.2. La structures chimiques de composition aromatique :

Les aromatiques sont des HC très stable grâce à la circulation libre des électrons autour du cycle, de formule générale C_nH_{2n-6} . Les aromatiques diffèrent des autres Hydrocarbures par le fait qu'ils présentent un noyau aromatique. Et leur rapport C/H est très élevé. → Ils sont considérés pendant longtemps comme dérivés d'un HC de base. → Ils sont toxiques et provoquent la destruction des globules rouges, ce sont des produits cancérigènes pendant, ils peuvent contaminer l'eau plus que les paraffines à cause de leur toxicité [20].

II.1.3-Le Benzène :

Le benzène a pour formule C_6H_6 , tous les hydrogènes sont identiques car la substitution d'un seul des six hydrogènes par un radical ne fournit qu'un seul composé. La molécule doit être donc symétrique. La première formule du benzène proposée par KEKULE était [20] .

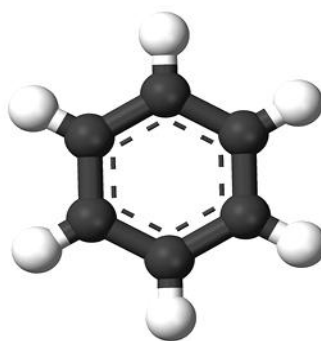


Figure II .1: Formule de benzène

II .1.4-Le Toluène :

Le toluène de formule brute C_7H_8 , est un liquide clair et incolore à la température ambiante, émettant une odeur forte et sucrée semblable à celle du benzène, sa densité de 0.8869 à 20°C .Le toluène est légèrement soluble dans l'eau douce à 25°C [20].



Figure II .2 : Formule de toluène.

II.1.5-Propriétés physiques L'hydrocarbure aromatique

Benzène, toluène sont d'excellents solvants mais insolubles dans l'eau et de densité inférieure à celle de l'eau. Ils sont toxiques et provoquent la destruction des globules rouges. Cependant, ils peuvent contaminer l'eau plus que les paraffines à cause de leur toxicité.

Tableau II .2 : Les concentrations maximales des substances toxiques dans l'air pour un travail quotidien en huit heures [21].

HC	PPM	Mg/m3
Benzène	10	30
Toluène	300	375

Tableau II .3 : Les propriétés physiques du Benzène, Toluène [21].

Aromatiques	T d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau	Point d'éclair
Benzène	80	insoluble	-11
Toluène	111	insoluble	4

II.1 .6.Utilisation des hydrocarbures aromatiques

II.1.6.1. Benzène

La totalité du benzène produit à Donges est utilisé sur place pour la synthèse de l'isopropylbenzène et sert par conséquent à la préparation du phénol, lui-même, matière première de la fabrication du nylon [22].

II.1.6.2.Toluène

Le toluène ne sert pas uniquement à la fabrication d'explosifs, mais est également utilisé comme matière première de synthèse (polyuréthane) et comme solvant de peinture. Le

manque de benzène des années 1959 et 1960 a conduit certains fabricants à construire des unités de dés alkylation pour transformer le toluène en benzène [22] .

II.2-Les solvants

II.2.1-La définition de solvant

Par définition, un solvant est une substance capable de former une solution homogène avec d'autres substances. En milieu industriel, on se limite traditionnellement aux solvants organiques, c'est-à-dire qu'ils contiennent au moins un atome de carbone dans leur structure moléculaire. Selon Cohr, un solvant organique est un composé ou un mélange liquide entre environ 0c° et 200c°, volatil et relativement inerte chimiquement.

Dans la plupart des applications, le solvant joue un rôle dans la facilité du processus ou l'exécution d'une tâche et par la suite est évacué du processus. Il peut également être utilisé pour extraire les composés solubles d'un mélange (par exemple industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques et alimentaires), dissoudre les réactifs et d'amener les réactifs en contact (par exemple dégraisser) et mettre en suspension substance que l'on doit séparer du reste du mélange et des phases qui constituent le mélange. [Par exemple peintures des substances normalement insolubles dans l'eau ou modifier les propriétés physiques de matériaux (par exemple diluants) [23] .

Dans l'industrie alimentaire, trois types de solvants sont utilisés :

- Sept solvants employés pour toutes les utilisations.
- Sept solvants d'extraction utilisables dans des conditions précises (huiles, graisses germes de céréales, farines, protéines végétales et végétales, café et thé).
- Douze solvants utilisables dans des conditions précises (préparations d'arômes à base d'aromates naturels) [24].

II.2.2- Principales familles de solvants

Mille Solvants (dont cent couramment utilisés) :

***Hydrocarbures tel que :**

- Alcanes : éthane.

- Cyclanes : cyclohexane.
- Aromatiques : benzène.
- Halo alcanes : dichlorométhane.
- Halo alcènes : trichloréthylène
- *Divers :**
 - Amides : diméthylformamide (DMF).
 - Nitriles : acétonurie.
 - Hétérocycles azotés : pyridine.
 - Dérivés soufrés : diméthylsulfoxyde (DM).
- *Solvants oxygénés:**
 - Alcools : méthanol (Me OH).
 - Polios : glycerol.
 - Éthers : tétrahydrofurane (THF).
 - Cétones : acétone.
 - Esters : acétate *d'éthyle* [25].

II.2.3.les différents de types de solvants

Il existe plusieurs types de solvants, chacun ayant des propriétés chimiques et physiques différentes. Voici quelques exemples [26].

a. Les solvants polaires : Ce sont des solvants qui ont une molécule polaire, ce qui signifie qu'ils ont une charge partielle positive et négative à différents endroits de la molécule. Ces solvants comprennent l'eau, l'éthanol, l'acétone, le méthanol et le formicidé.

b. Les solvants apolaires : Ce sont des solvants qui n'ont pas de charge partielle, et donc ne sont pas polaires. Ces solvants comprennent l'hexane, le toluène, le benzène et le chloroforme.

c. Les solvants aprotiques : Ce sont des solvants qui ne contiennent pas d'atomes d'hydrogène liés à un atome d'oxygène ou d'azote. Ces solvants comprennent le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acétonitrile et le tétrahydrofurane (THF).

d. Les solvants portiques : Ce sont des solvants qui contiennent des atomes d'hydrogène liés à des atomes d'oxygène ou d'azote. Ces solvants comprennent l'éthanol, le méthanol, l'acide acétique et l'eau.

e. Les solvants ioniques : Ce sont des solvants qui sont des sels liquides et qui sont capables de dissoudre des ions. Ces solvants comprennent les liquides ioniques et l'acétonitrile contenant des sels.

Les solvants sont classés suivant certains types et le tableau ci-dessous cite des exemples de ces solvants et leur classement

Tableau II . 4 : Ci-dessous donne quelques exemples des types des solvants.[26]

Types de solvant	Exemple 1	Exemple 2
Halogènes	Chlorobenzène	chlorométhane
Poly-halogénés	Dichlorométhane	trichloréthylène
Hydrocarbures Aromatiques	benzène	Toluène
<i>Aromatiques</i>	<i>Xylène</i>	Ethylbenzène
<i>Polaires</i>	<i>Acétone</i>	Eau
<i>Apolaires</i>	<i>Cyclohexane</i>	<i>Ether de pétrole</i>

II.2.4_Quelques application industrielles de solvants

a _ Cas des peintures à l'eau :

-Hydrodiluable : le liant est en émulsion dans

La phase aqueuse

→ Présence d'agents de coalescence.

-Hydrosoluble : le liant est en solution dans la

Phase aqueuse

→ Présence de Co-solvants.

Les agents de coalescence et Co-solvants sont les mêmes molécules ...

Hydrocarbures : white spirit, solvant naphta, xylènes,....

Esters : iso butyrate de triméthylpropanediol ,Alcools : éthanol, isopropanol...

Diols : xylène glycol, propylène glycol,

Ethers de glycol : méthoxypropanol.... Très largement utilisés [27] .

b_ Extraction des parfums :

Extraction d'arômes alimentaires avec dichlorométhane CH_2Cl_2

Vanille, Café, Anis étoilé...

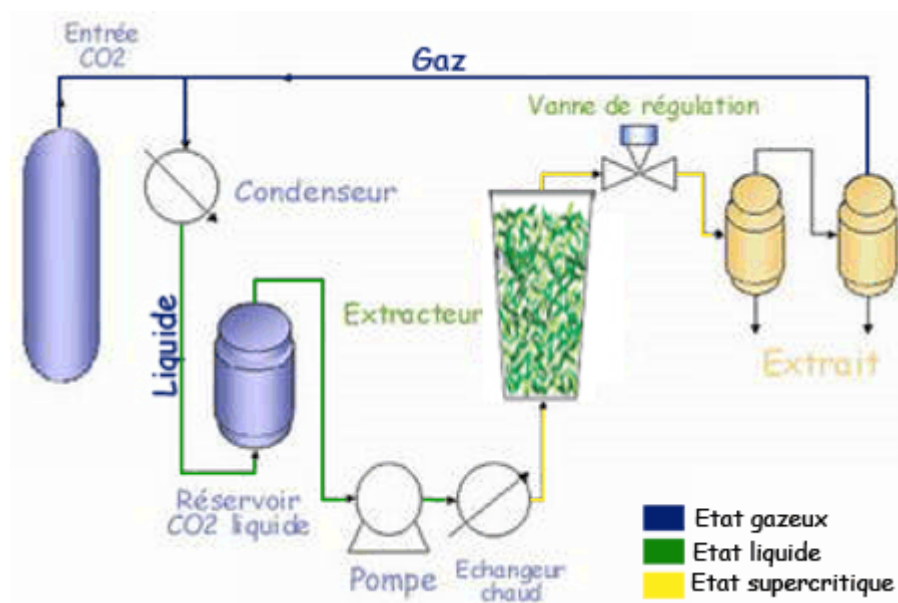


Figure II .3 : Extraction des parfums

→ Substitué par du CO₂ supercritique [27] .

c_ Dégraissage des métaux, les solutions de remplacement :

- les produits « lessiviels » :

Mélanges complexes de sels et hydroxydes (Bases) en solution avec des tensio-actifs Les tensioactifs sont des molécules Amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils se présentent sous la forme d'une longue chaîne dont une Extrémité polarisée est hydrophile (ou lipophile) tandis que

l'autre extrémité Apolaire est lipophile (ou hydrophobe). Cette dernière se fixe donc facilement sur les Graisses, l'autre restant en contact avec l'eau de la solution.

Ces lessives peuvent être :

- Alcalines (pH>9), les bases permettent d'accélérer la saponification des graisses,
- Neutres ($7 < \text{pH} < 9$), principalement composées de tensioactifs et par conséquent employées en tant

Qu'additifs de détergents tensioactifs,

- Acides (pH<7), utilisées pour nettoyer des surfaces peu sales ou pour réaliser des combinaisons de Techniques spécifiques à chaque industrie (ex : dégraissage et désoxydation) Ces produits contiennent également des solvants hydrosolubles (éthers de glycol) pour dissolution Des souillures très grasses et difficiles à éliminer ,L'efficacité relative des lessives → travail à chaud (40 à 80°C) sous agitation... [27] .

d - les solvants organiques

Solvants A3 : hydrocarbures, alcools modifiés et produit à base D'acide lactique (ester hydroxylé fabriqué à partir d'acide lactique issu d'amidon de maïs d'odeur très désagréable), alcool benzylique.... qui sont non inflammables à température ambiante (point d'éclair supérieur à 55°C)

→ Leur pouvoir dégraissant augmente avec la température

→ Le point éclair peut être masqué par addition d'un solvant chloré risque accru d'incendie explosion. [27].

e-Quelques possibilités de substitution par des solvants atoxiques

Les esters DBE

DBE : Esters d'acides di carboxyliques. Adi pate, glutamate, succincte di méthyliques

Solvants oxygénés à haut point d'ébullition

Sont déjà utilisés en tant que :

- Décapants de peinture, substitution : dichlorométhane

- Nettoyants (polyester et électronique), substitution : acétone
- Nettoyant pièces polyuréthane, substitution dichlorométhane ou éthers de glycol,
- Peintures, substitution éthers de glycol.

II .2.5 - Les effets des solvants

a. Effets sur le système nerveux

L'effet aigu typique de l'ensemble des solvants est une dépression du système nerveux central qui semble reliée à la concentration de solvant dans le cerveau, sa solubilisation dans les lipides et son interaction avec les membranes des cellules nerveuses. Les symptômes pré narcotiques, réversibles et souvent proches de ceux de l'imprégnation alcoolique, comprennent étourdissements, vertiges, pertes de coordination et de concentration, fatigue, maux de tête et irritabilité. La narcose peut être atteinte à fortes doses, pouvant mener à la perte de conscience et au coma. Plusieurs solvants halogénés ont un pouvoir anesthésiant particulier. La dépression du système nerveux central est à la base de valeurs limites d'exposition pour de nombreux solvants. L'exposition répétée aux solvants peut mener à des effets permanents variés sur le système nerveux central ou périphérique [28].

L'encéphalopathie chronique, ou syndrome psycho-organique du aux solvants, est un syndrome neurologique résultant d'une exposition professionnelle d'une durée d'au moins 5 ou 10 ans [29]. Reconnue comme maladie professionnelle dans plusieurs juridictions, notamment en Europe du nord, son existence comme maladie générique à l'ensemble des solvants reste controversée, notamment en Amérique du nord [30].

Elle se manifeste cliniquement par un état purement symptomatique (fatigue, pertes de mémoire, de concentration, d'initiative), par des changements d'humeur et de personnalité, par des pertes objectives de facultés intellectuelles et par la démence (détérioration globale de intellect et de la mémoire, signes neurologiques ou neuroradiologiques possibles). En raison de l'absence habituelle de lésion évidente, le diagnostic de cette maladie reste difficile et n'est pas uniformisé entre les diverses juridictions qui la reconnaissent. Une revue récente de 45 études explorant par des tests psychométriques les effets neurocomportementaux, non démentiels de l'exposition chronique aux mélanges de solvants à de faibles niveaux conclut à l'existence probable de tels effets, sans que leur signification clinique ne soit définie [31].

b. Irritation des yeux et des muqueuses

Comme la plupart des composés organiques, les solvants sont irritants pour la peau, les yeux et les voies respiratoires, sous forme de vapeur leur potentiel irritant pour la conjonctive et les muqueuses du nez et de la gorge est modéré et réversible, avec une activité plus accentuée pour certaines familles comme les solvants oxygénés (acides, cétones, esters). Les valeurs limites d'exposition de nombreux solvants sont d'ailleurs basées sur ce type d'effet.

c. Effets cancérogènes

Rappelons les effets cancérogènes (leucémies) historiques bien établis du benzène, dont la proportion dans les solvants actuels doit être de moins de 0,1% selon la réglementation (nous excluons ici bien entendu l'essence automobile) quant au chloroforme et au tétrachlorure de carbone, cancérogènes chez l'animal, ils ne sont plus utilisés que de façon restreinte pour certaines synthèses. En revanche, trois solvants chlorés, à très forte utilisation industrielle, le trichloréthylène, le perchloréthylène et le dichlorométhane, sont soupçonnés à divers degrés de cancérogénicité pour l'homme. Les deux premiers, qui sont des cancérogènes avérés chez l'animal.

Le centre international de recherche sur le cancer sur la base additionnelle d'études épidémiologiques indiquant des excès de cancers hépatobiliaires et de lymphomes non-hodgkiniens (trichloréthylène) et de cancers de l'œsophage, du col de l'utérus et de lymphomes non-hodgkiniens (perchloréthylène). Dans les deux cas, la réalité d'une relation de cause à effet chez l'humain est sujette à débat [30]. Quant au dichlorométhane, lui aussi cancérogène chez l'animal, les indications épidémiologiques de sa cancérogénicité sont jugées comme inadéquates, sur la base de son pouvoir cancérogène chez l'animal. Nous retrouvons aussi dans cette catégorie trois autres grands solvants industriels : l'acrylonitrile, le diméthylformamide et l'éthylbenzène.

d. Effets sur la reproduction et le développement

La fonction reproductrice male est sensible à diverses expositions professionnelles, le plomb et le dibromochloropropane étant les exemples les plus connus. En ce qui concerne les solvants, les études épidémiologiques sont rares et mettent en cause le 2-bromopropane (qui n'est plus utilisé comme solvant) et le disulfure de carbone (à haute concentration), avec quelques indices d'effets faibles pour le trichloréthylène et le perchloréthylène [29].

Cependant, la spermato toxicité de certains éthers de glycol (2-méthoxyéthanol et 2-ethoxyéthanol et leur acétate) est maintenant reconnue, avec mise en évidence d'effets sur la fertilité [32-34]. Dans deux études épidémiologiques récentes, l'exposition aux solvants, en général, a été associée à une mauvaise qualité du sperme [35-36]. Les effets des solvants sur le système reproducteur femelle sont peu documentés, bien que l'exposition aux éthers de glycol ait été associée à une baisse de fertilité et des fausses couches [28].

Quelques études ont mis en évidence des excès de malformations chez la descendance de femmes exposées professionnellement aux solvants [37] . et, plus spécifiquement, aux éthers de glycol [38]. Les éthers de glycol dérivés de l'éthylène glycol sont particulièrement incriminés comme foetotoxiques ou tératogènes suite aux études chez l'animal [36]. Parmi les substances classées comme reprotoxiques de catégorie 1 ou 2 par l'union européenne, on retrouve comme solvants, en plus des éthers de glycol, divers amides (l'exemple la n, n-diméthylformamide) [39].

e. Effets hépatiques et rénaux

Les effets nécrotiques hépatiques et rénaux associés à l'exposition aiguë au tétrachlorure de carbone et au chloroforme disparaissant en même temps que ces substances, le foie et le rein ne restent des organes cibles des solvants industriels chez l'homme, en dehors du cancer, que dans des circonstances de très forte exposition, notamment au trichloréthylène, au perchloréthylène et à la diméthylformamide pour le foie, au toluène et à l'éthylène glycol pour le rein. Sten gel et coll. rapportent l'association observée dans les études épidémiologiques

Entre une forte exposition professionnelle aux solvants et le développement de néphropathies Glomérulaires menant à l'insuffisance rénale [40].

f. Effets cardio-vasculaires

Bien qu'il soit reconnu que plusieurs solvants, notamment chlorés, puissent mener à des troubles du rythme cardiaque en cas de forte exposition, de type toxico- manie entre autres, les arythmies restent exceptionnelles suite aux expositions professionnelles.

Le dichlorométhane, bio transformé en monoxyde de carbone, pourrait favoriser à très forte dose une crise angineuse ou un infarctus du myocarde chez des sujets coronariens .

Par ailleurs diverses études indiquent un risque accru de maladie cardio-vasculaire chez les travailleurs de la viscose surexposés de façon chronique au disulfure de carbone.

Sclérodémie plusieurs études épidémiologiques convergent vers l'identification d'un lien entre l'exposition professionnelle aux solvants et la sclérodémie, une maladie auto-immune du tissu conjonctif. Bien qu'il ne soit pas encore possible d'identifier les solvants spécifiques incriminent. L'exposition aux solvants de type hydrocarbures pétroliers est associée au développement de formes non-différenciées de maladies du tissu conjonctif [41] .

II.2.6- méthode de prévention des risques liées aux solvants

***L'évaluation des risques des solvants**

Comme pour toute démarche de prévention, faire face aux risques liés aux solvants débute par une évaluation des risques notamment :

- L'identification des solvants présents dans l'entreprise : caractéristiques, dangers, volumes utilisés ou rejetés, etc.
- Les conditions d'utilisation, d'émission, de stockage, et de manipulation des solvants ;
- Les conditions et la fréquence d'exposition des salariés (exposition cutanée, respiratoire, risque d'exposition chronique ou accidentelle, efficacité de la ventilation existante, etc [42] .

***La suppression ou substitution des solvants dangereux**

Une fois les risques identifiés, la première étape de prévention des risques liés aux solvants se fait par la suppression ou substitution des solvants dangereux par des produits ou procédés moins dangereux :

- La suppression d'une étape de travail ;
- Le développement de produits aqueux ;
- Le choix d'un solvant moins dangereux ;
- La mise en place de fontaines de biodégradation pour le dégraissage ;
- L'utilisation d'une méthode physique de décapage.

***La mise en place de mesures de protection collective**

Cela consiste à assurer :

- Le travail en système clos ;

- La mise en place de systèmes d'encoffrement ;
- Le captage des polluants au plus près de leur source d'émission ;
- La ventilation générale ;
- Le transfert de solvant par pompe plutôt que transvasement manuel des fûts ;
- L'entretien régulier et contrôle de l'efficacité des mesures de protection collective.

***La mise en place de mesures de protection individuelle**

Lorsque la mise en place d'une protection collective est impossible, ou si elle ne limite pas suffisamment l'exposition, il faut impérativement mettre en place des actions de protection individuelle comme :

- La mécanisation des tâches afin de limiter l'exposition cutanée ;
- Le port d'équipements de protection individuelle résistants au solvant utilisé : vêtements de protection, gants et lunettes de sécurité.
- Le port des masques de protection respiratoire appropriés pour limiter l'exposition par voie respiratoire qui ne peut pas être assurée par une ventilation ou lorsque l'exposition est de courte durée [42] .

***L'application des mesures organisationnelles**

- La limitation du nombre de salariés exposés et de la quantité de solvants utilisés .
- La gestion des stocks adaptée : ventiler les locaux, respecter les incompatibilités, limiter les quantités de produits inflammables, etc.
- La gestion des solvants usagés : recyclage ou prise en charge dans un centre de déchet .
- La mise en place de dispositifs de lutte anti-incendie et de mesures de secours .
- L'information et la formation des salariés sur les risques présentés par les produits, les précautions à observer et les mesures à prendre en cas d'accident .

- Le respect des mesures d'hygiène : changement des vêtements de travail souillés, vestiaires séparés pour les vêtements de travail et de ville, etc.
- La réalisation d'un suivi médical régulier en fonction de l'évaluation des risques et des substances utilisées.

II.2.7- Critères de Choix du solvant

Le choix du solvant obéit à trois critères et nécessite la connaissance d'un paramètre physique caractéristique de ce solvant.

- **Etat physique du solvant** : Le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction.

- **Miscibilité du solvant** : Le solvant doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire.

- **Solubilité** : Le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant. C'est-à-dire, beaucoup plus soluble dans le solvant que dans le milieu où il se trouve initialement (milieu aqueux en général).

- **Densité du solvant** : il est nécessaire de connaître ce paramètre car c'est lui qui détermine si la phase organique, contenant le composé à extraire, se trouve au dessus ou en dessous de la phase aqueuse (à éliminer) dans l'ampoule à décanter [43] .

CHAPITRE III

**présentation de l'unité
de la récupération des
aromatique et la
simulation on hysys.**

III.1 .Présentation générale de la raffinerie de Skikda

Le complexe de raffinerie de pétrole de Skikda baptisé RA1/K, a pour mission de transformer

le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud avec une capacité de traitement (18 millions t/an), ainsi que le brut réduit importé (277.000 t/an).

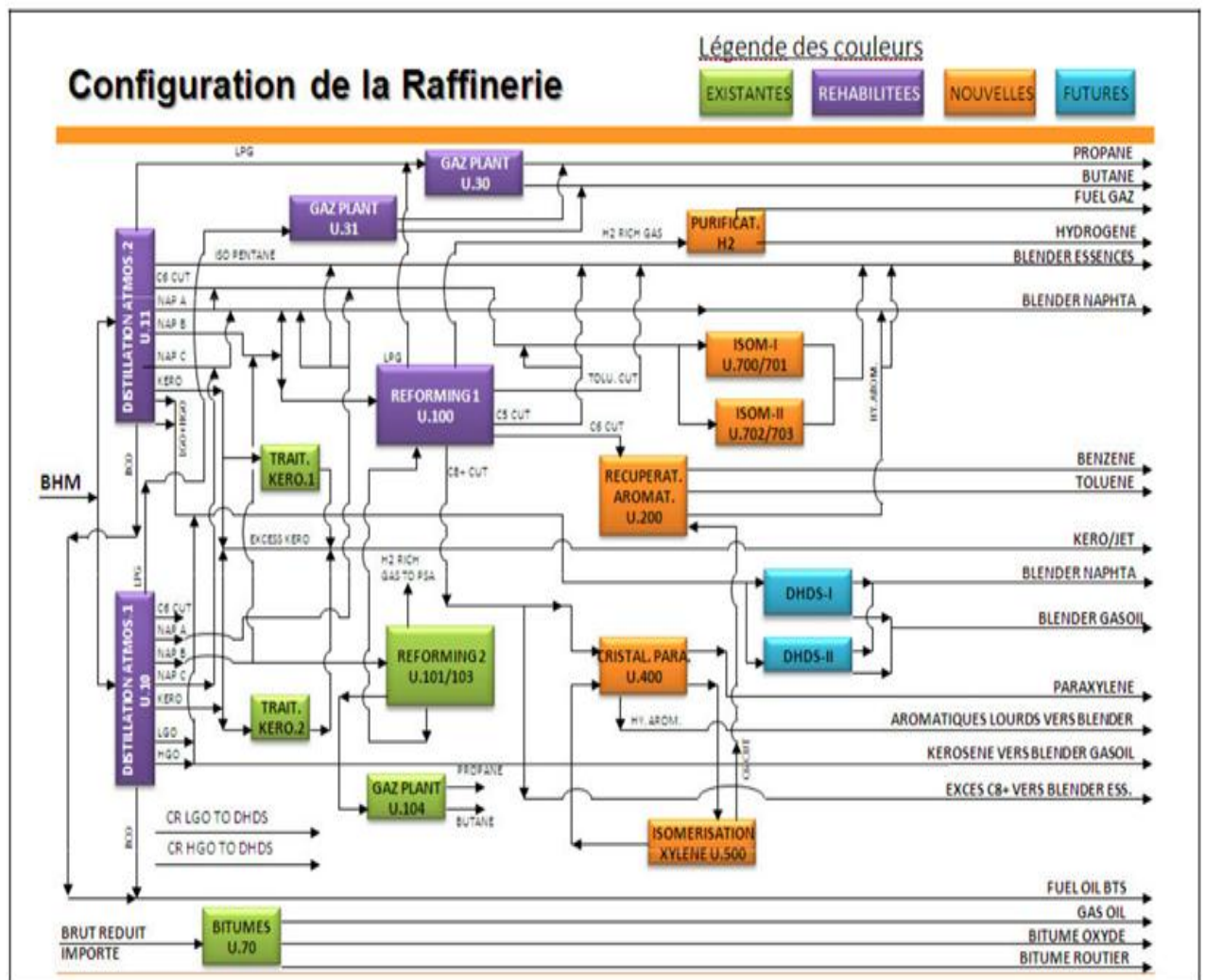


Figure III.1: configuration de la raffinerie de Skikda -RA1k

III.1.1-HISTORIQUE

La technologie de distillation extractive pour l'extraction des aromatiques a été commercialisée avec succès, cette technologie dispose une formulation exclusive de solvant commercialement disponible qui présente la haut sélectivité et capacité, l'opérabilité améliorée, et moins d'équipement de procédé requis.

Tous ces avantages résultent des investissements de capitaux pesants , la consommation d'énergie et le cout d'exploitation plus faible .

Cette technologie a été choisie par la Société Nationale de Raffinage de pétrole , Sonatrach pour la rénovation de l'ancien unité des Aromatique U-200 de la raffinerie de Skikda , dans le cadre du projet de réhabilitation de l'usine d'aromatiques , en remplaçant la section existante d'extraction liquide-liquide par une nouvelle unité de distillation extractive pour augmenter la capacité de l'unité pour la production de benzène et de toluène.

La réhabilitation de l'usine d'aromatique se compose de la rénovation des unités existantes (unités de magnaforming .d'extraction d'aromatiques et de paraxylène) pour l'augmentation de la production de benzène et paraxylène ainsi qu'une nouvelle unité d'isomérisation pour convertir presque tous les xylènes en paraxylènes [44] .

III.2-Description de l'unité 200

III.2.1-Procédé extraction liquide / liquide (ancien procédé)

Le procédé d'extraction se base sur la nature polaire du solvant apte à solubiliser surtout les aromatique . pour obtenir le degré de rendement voulu dans l'extraction , on est obligé de solubiliser même les paraffines , mais les légères étant déjà plus solubles au fond de la colonne d'extraction on aura une phase contenant solvant aromatique paraffines légères .[44]

La phase successive exige l'élimination totale des paraffines qui , après l'extraction ,est facilitée par l'absence de paraffines lourdes avec des points d'ébullition plus près de ceux des aromatiques , mais surtout la présence de solvant rend plus aisée l'extraction des paraffines légères : ce type d'extraction est complètement différent de ceux qui se vérifient dans les strippers normaux de raffinerie car le sulfolane modifie le comportement (volatilité) des hydrocarbures de façon à ce que les paraffines comportent comme hydrocarbure légers même si elles bouillent a une température plus élevée que celle des aromatique : en définitive le sulfolane augmente la volatilité des paraffines et diminue celle des aromatique (extraction liquide/liquide) [45] .

En combinant donc les phases d'extraction et de stripping on peut obtenir une séparation très nette entre aromatiques et non aromatiques.

Le sulfolane dans les conditions normales n'est pas corrosif mais une fois réchauffé , il est sujet à décomposition , sont très corrosifs et même dangereux .

Pour cette raison , aussi bien la colonne de régénération du solvant (200-C-6)

Travaille sous vide de façon à abaisser la température de fonctionnement .

Etant donné que même le contact avec l'oxygène provoque la décomposition du sulfolane [45].

a. Section Extraction

Elle est destinée à sépare les aromatiques des non aromatiques , et le solvant des aromatiques ainsi , la charge composée du reformat léger provenant du bac est envoyée à la première colonne (200-C- 1) a disques rotatifs dont le débit est contrôle , ou l'alimentation se fait par la partie basse de la colonne .

Le principe de fonctionnement de la colonne d'extraction peut être comparé à un agitateur central qui mélange les deux phases .

Le principe de fonctionnement de la colonne d'extraction peut être à un agitateur central qui mélanges les deux phases .

Le solvant qui est dans notre cas le sulfolane entre par la zone haute de la colonne ,qui fait que les deux produits sont introduits a contre –courant .

A travers les semi – disques, la partie lourde descend vers le fond de la colonne , c'est un mélange de sulfolane et aromatiques (solvant riche) dissous appelés extrait riche , tandis que la partie légère se déplace vers le haut de la colonne composée de non aromatiques , c'est un composées pauvre en aromatique appelé raffinat [46].

Le contenu de la colonne d'extraction se compose de trois phases :

- 1.La phase inférieure de solvant riche en aromatiques(extrait).
- 2.Une phase intermédiaire qui contient l'émulsion des deux phases .
- 3.Une Phase supérieure constituée d'hydrocarbures non aromatiques (raffinat).

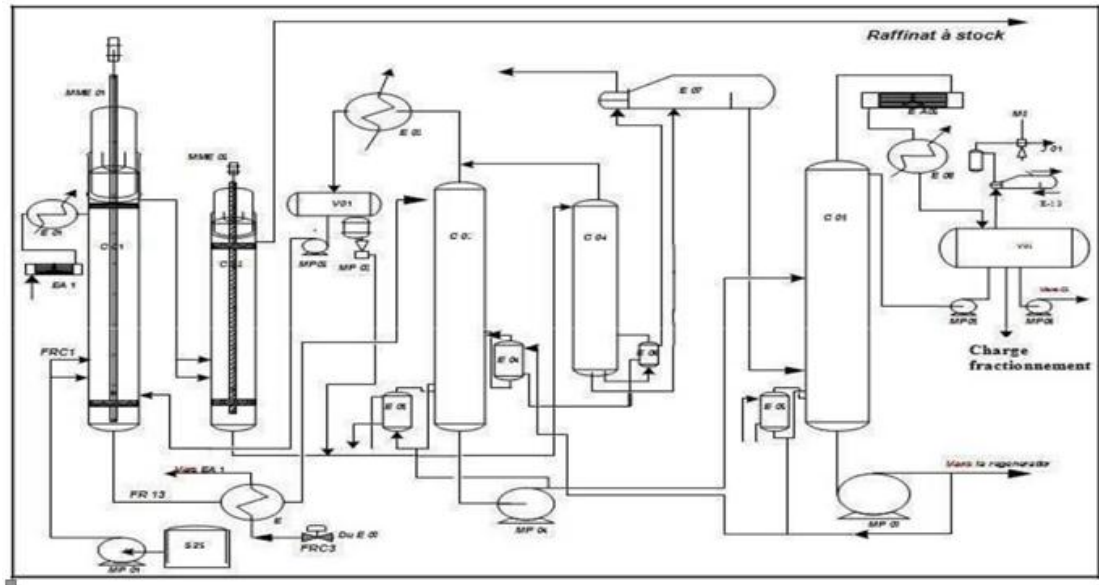


Figure III .2 : Schéma de la section extraction liquide –liquide .

La colonne 200-C-6 a pour but de garantir la pureté du sulfolane en éliminant par distillation les produits lourds dus à la décomposition thermique qui se produisent en tout cas .

***Description du schéma de la section extraction liquide – liquide de l'ancien procédé :**

La charge de l'unité **200** qui est du reformat léger dépentanisé est aspirée par les pompes **P1 A/B** et admise dans la section inférieure de la colonne **200-C-1(RDC)** , le solvant (sulfolane) est admis au niveau du sommet . cette colonne est munie d'un arbre qui contient des plateaux en forme de semi disc , pendant l'extraction l'arbre tourne a une vitesse de 33 tours /minute ce qui assure un bon mélange du solvant et de la charge . Au sommet On récupéré le raffinat qui est admis a son tour dans la colonne **200-C-2** ou il est lavé a l'eau pour récupérer le solvant entraîné .Dans la même colonne on récupère le raffinat au sommet qu'on envoie en limite de batterie vers stockage . du fond de La colonne **C-1** l'extrait riche est chauffée Côté calandre dans l'échangeur **E-2** puis admis au sommet de la colonne **200-C-3**(stripper de l'extrait) .

Le rebouillage latéral est assuré par **IE-5(E-4)** by passé).on fait évaporer une partie des aromatique dans cette colonne pour assurer la qualité de nos produits .ces vapeurs sont condensées au condenseur **E-3** puis admises au ballon **V-1** qui assure aussi la condensation

des vapeurs de tête du stripper de l'eau. Ce stripper assure la séparation de l'eau (sommet de la colonne) et un mélange d'eau et de solvant (fond de colonne) [46].

L'apport d'énergie dans la zone d'épuisement est assuré par l'échangeur **E-6** l'eau et le solvant sont vaporisés dans rebouilleur **E-7** puis envoyés dans la colonne **C-5**. l'eau récupérée dans le ballon **V-1** est aspirée par la pompe à piston **P-3** puis recyclée vers le stripper de l'eau. Les **HC** sont aspirés par la pompe **P-2** puis recyclés dans la colonne **C-1** pour récupérer les aromatique entraînés. l'extrait riche est pompé à travers les pompes **P-4 A/B** dans la colonne **C-3** et admis dans la colonne **C-5** où l'on sépare les aromatique (retiré au sommet) du solvant (retiré au fond). Le rebouillage latéral est assuré par le rebouilleur **E-9**. le solvant est envoyé vers la section régénération à travers la pompe **P7A/B**.

Les aromatique envoyés vers la section de fractionnement après refroidissement dans les aéroréfrigérants **EA-2** puis dans les condenseurs à eau **E-8** puis admis au ballon **V-2** ou une partie est renvoyée comme reflux froid et l'autre partie pompe **p-12** vers la section extraction. la colonne **C-5** travaille à une pression sous vide qui est assurée par l'éjecteur **J-1**.

b-Section fractionnement

Elle est destinée à séparer le benzène du toluène par un simple procédé de distillation. c'est une section qui comprend une colonne de benzène, une colonne de toluène pour l'élimination des xylènes contenus dans la charge et d'autres équipements auxiliaires nécessaires à la fabrication et la séparation des produits. Après la récupération (**200—C-5**), le benzène et le toluène sont séparés par la distillation qui est aisée du fait de la différence entre leurs points d'ébullition : respectivement **80,1 °C** et **100,8 °C** à **1 ATM**.

Avant le fractionnement. Le benzène et toluène sont soumis à un traitement à la terre dans les colonnes à remplissage **200-V-5 A/B** où les composés non saturés contenus dans la charge l'unité avant la rénovation comporte deux sections :

Avant le fractionnement, le benzène et toluène sont soumis à un traitement à la terre dans les colonnes à remplissage **200-V-5 A/B** où les composés non saturés contenus dans la charge initiale et les produits de décomposition de sulfolane ont éliminés par adsorption.

III.2.3- Procédé Distillation Extractive (nouveau procédé)

L'unité 200, est conçue pour récupérer le benzène et toluène à haute pureté.

L'unité est composée de deux sections :

***La section d'extraction comprend**

- Distillation extractive.
- Récupération de solvant.
- régénération de solvant.
- circuit d'eau et circuit de vapeur

***La section fractionnement comprend**

- Traitement d'argile.
- Fractionnement de benzène.
- Fractionnement de toluène.

c-section distillation extractive

Le principe de base de la distillation extractive est la modification de la volatilité relative des composants en présence d'UN solvant sélectif puissant. Dans un mélange contenant des aromatique et des non aromatiques , la volatilité relative des composants non-aromatique est améliorée par rapport à celle des composants aromatiques par la présence du solvants. Cette amélioration permet aux non aromatique d'être distillés en tête (partie supérieure) de la colonne conventionnelle de distillation , tandis que les aromatiques sont récupérées au fond de la colonne .

Le solvant utilisé dans le procédé de GT-BTX est un mélange exclusif , Tectiv -100SM , ce qui permet d'avoir une performance excellente du procédé [47].

Le schéma déchainement des opérations pour le procédé GT-BTX est présenté ci-dessous et il se compose de deux colonnes principales : une colonne de distillation extractive (EDC) et une autre colonne de récupération de solvant (SRC) .

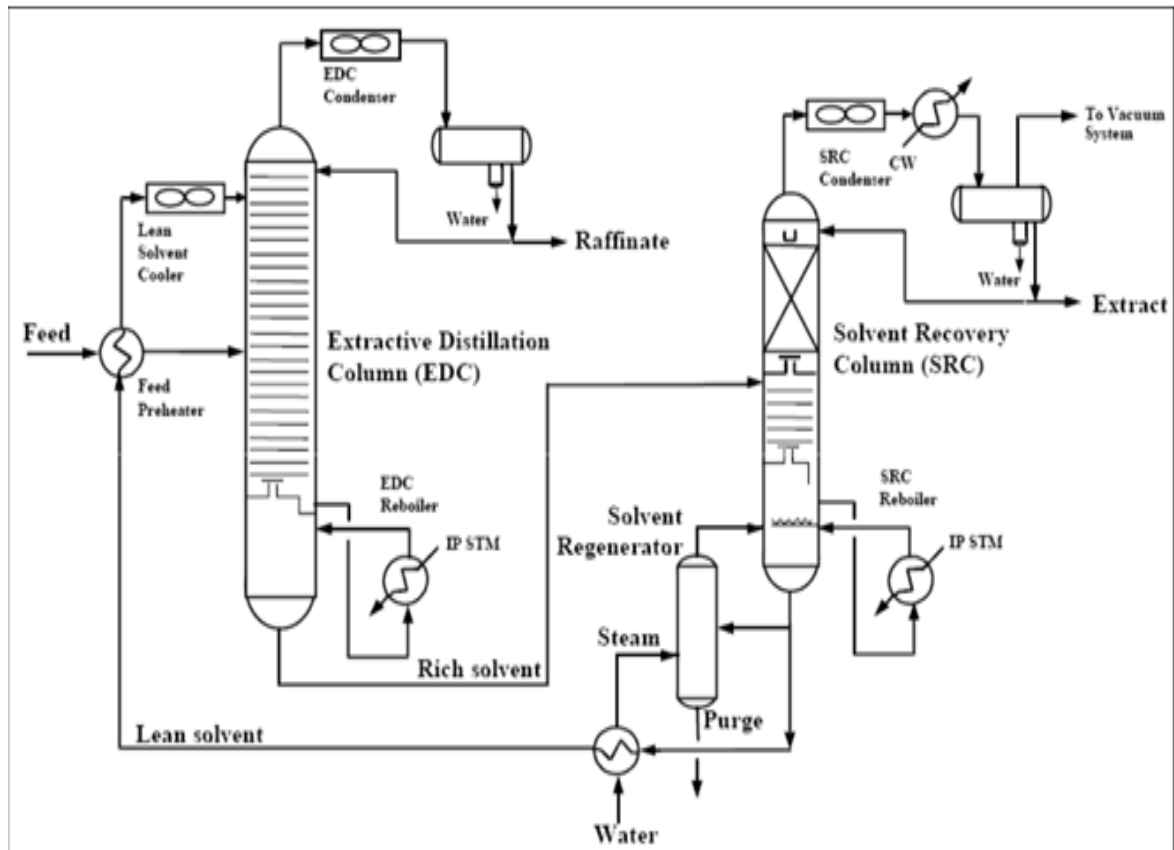


Figure III.4: schéma simplifié de la distillation extractive.

La charge d'hydrocarbure est préchauffée par le solvant chaud circulant et elle est injectée au milieu de l'EDC. Le solvant pauvre est injecté en tête de l'EDC et il extrait sélectivement les aromatiques dans le fond de la tour dans une opération de distillation vapeur/liquide.

Les hydrocarbures non-aromatiques sortent par le haut de la colonne. Le solvant riche provenant du fond de l'EDC est acheminé à la SRC, où les aromatiques sont strippées en tête (partie supérieure). La vapeur est utilisée pour faciliter le stripping des hydrocarbures.

La SRC est exploitée sous vide pour réduire le point d'ébullition au fond de la colonne. Les produits aromatiques de tête, provenant de la SRC, sont condensés et soutirés comme extrait et envoyés à la section post-fractionnement de B/T pour un processus complémentaire par distillation, afin de produire des produits finis : le benzène et le toluène de haute pureté [47].

Un régénérateur de solvant est utilisé pour traiter en permanence une petite partie de la circulation du solvant pauvre. Le régénérateur sépare le solvant, par distillation, des produits lourds de la décomposition, qui sont purgés périodiquement à partir du fond du régénérateur. Comme la séparation de base dans le procédé de GT-BTX est obtenue par distillation, le fonctionnement de l'unité est très simple et intuitif. Le contrôle

des paramètres du procédé principal peut être similaire à celle d'une colonne de distillation régulière [9].

***Description du schéma de la section distillation extractive de nouveau procédé**

L'alimentation aromatique, à partir du bac de charge de l'extraction (**600-S-32**),

Et introduite dans l'unité à partir de la limite de batterie. Elle est préchauffée dans le préchauffeur de l'alimentation **200-E-51**, et envoyée, à la colonne de distillation extractive **200-C-51**. Le moyen de chauffage de l'échangeur de préchauffage de l'alimentation est le solvant chaud en circulation.

La température de l'alimentation en ajustant le débit de solvant chaud envoyé. Le solvant chaud et utilisé comme moyen de chauffage pour une Erié d'échangeur de chaleur. Après le préchauddeur d'alimentation, il est utilisé pour le préchauffeur de l'eau. **200-E-15** et ensuite pour le préchauffeur de l'extrait. **200-E-52**. La température de sortie de l'eau à partir de **200-E-15** en ajustant le débit de solvant chaud envoyé. Le réchauffeur de l'extrait **200-E-52**, aidera à contrôler la température de sortie. Après réchauffage de l'extrait aromatique dans le préchauffeur de l'extrait. **200-E-52**. Le solvant pauvre est enfin refroidi dans le refroidisseur de solvant pauvre. **200-EA-1** et est envoyé. Sous contrôle de débit, au sommet de la colonne **ED**. La température du solvant pauvre en ajustant le débit de solvant chaud envoyé vers le refroidisseur de solvant **200-EA-1**. Il est concluant de contrôler la température de l'alimentation du solvant pauvre à $\pm 1-2^{\circ}\text{C}$ pour Assur un fonctionnement stable de la colonne **ED** est obtenu. En plus d'apporter une grande quantité d'enthalpie dans la colonne. La température du solvant pauvre influe également sue la récupération des aromatiques dans la colonne de distillation extractive. Le débit de solvant pauvre envoyé à l'**EDC** et contrôle par fonctionnant en cascade avec le niveau de liquide au fond de la **SRC** [8].

Ce système permettre à l'unité de fonctionner avec un rapport solvant/alimentation constant dans des conditions stables, ce qui est essentiel pur un fonctionnement stable de la colonne de distillation extractive [48].

La fraction d'hydrocarbure est envoyée près du milieu de la colonne à **35 plateaux**. Deux autres plateaux alternatifs ont également prévu pour le cas où la charge varie considérablement par rapport au design. Dans un fonctionnement vapeur-liquide de la colonne de distillation extractive **200-C-51**, le solvant extrait sélectivement les aromatiques au fond de la colonne, tandis que le non-aromatiques sont rejetés en tête. Les vapeurs de tête de la

colonne ont totalement condensé dans le condenseur de l'EDC **200-EA-51**. La température du liquide de tête est contrôlée par la boucle de régulation. Installé sur la ligne de sortie du condenseur à air (200-EA-51). La température doit être suffisamment basse pour assure la pleine condensation des vapeurs de tête. Entre-temps. Le liquide ne doit pas être trop sous-refroidi afin de minimiser la quantité de chaleur échangée par le rebouilleur. Ceci est réalisé en contrôlant le nombre requis d'aéroréfrigérant en service. Pur maintenir le point de consigne de la boucle régulation. Le liquide condensé est envoyé à travers un mélangeur statique **200-MX-51**. À de l'accumulateur de tête d'EDC 200-V-51. L'eau de la pompe à eau **200-MP-54A/B** d'EDC, sous contrôle de débit. Est envoyée vers le mélangeur tactique pour récupérer le solvant en tête de l'EDC. Le cas échéant. Avec l'opération de mélange [48] .

L'opération du mélangeur et de créer un contact intime entre l'eau et liquide de tête de l'EDC.

Ainsi, toute trace de solvant entraînée par la vapeur de l'EDC peut être lavée à l'eau pour la récupération dans la phase aqueuse décantée.

Afin de protéger l'équipement contre la corrosion, il est nécessaire de neutraliser tout composé acide éventuellement former. La neutralisation du maître dans la distillation extractive et dans les colonnes de récupération est nécessaire à partir du haut de la tour vers le bas, avec la neutralisation du système de circulation d'eau. Le dosage de MEA est utilisé pour maintenir le PH du solvant dans l'intervalle de **5.5 à 6.0**. Le PH entre environ **6.5** et **7.5**.

L'eau dans le liquide de tête de l'EDC est séparée de la phase hydrocarbure dans **100-V-51**, l'accumulateur de tête de l'EDC. L'eau décantée dans le pot de purge d'eau et envoyée, au stripeur de l'eau **200-C-53** par la pompe **200-MP-54 A/B** .afin d'extraire toute trace de non-aromatiques contenus dans la phase aqueuse. La fraction d'hydrocarbures de l'accumulateur de tête de l'EDC est aspirée par la pompe de reflux de l'EDC **200-MP-51 A/B**.

Une partie, sous contrôle de débit. Et recyclée dans la colonne comme reflux, et reste du raffinat non aromatique, est envoyé au stockage (600-S-22, 23, 35,36), après avoir été refroidi dans le refroidisseur du raffinat 200-E-64. Le raffinat est envoyé en limite de batterie. L'apport de chaleur dans la colonne de distillation extractive 200-C-51 est fourni par deux rebouilleurs à vapeur mono-tubulaires à thermosiphon **200-E-53 A/B**, en utilisant de la vapeur IP comme moyen de chauffage [48].

La température du fond de la colonne est contrôlée, ainsi. Le condensat de vapeur de chaque rebouilleur est envoyé,

Le niveau du liquide de fond de la colonne EDC envoyé à la colonne **200-C-55** de récupération

De solvant (SRC). Le liquide de fond de l'EDC. Le solvant riche, est pompé, par **200-MP-52A/B**. à la colonne de récupération de solvant **200-C-55** La colonne de distillation extractive fonctionne sous une pression légèrement positive en tête.

Les conditions de service de L'EDC : colonne de distillation extractive **200-C-51**. Sont les suivant :

- Température de tête : 86C°- 89 C°
- Température de fond : 165C°- 166C°
- Pression de tête : 0.67 Kg/em2 (g)

III.3- Objectif de la simulation

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Elle s'appuie sur l'élaboration d'un modèle du système, et permet de réaliser des scénarios et d'en déduire le comportement du système physique analysé Un modèle n'est pas représentation exacte de la réalité physique, mais il est seulement apte à restituer les caractéristiques les plus importantes du système analysé. Il existe plusieurs types de modèle d'un système physique : allant du modèle de représentation qui ne s'appuie que sur des relations mathématiques traduisant les grandeurs caractéristiques de son fonctionnement, jusqu'au modèle de connaissance complexe issu dont dépend principalement des objectifs poursuivis.

III.3.1-Principes de fonctionnement et rôle des simulateurs

Les simulateurs de procédés utilisés classiquement dans l'industrie, peuvent être considérés comme des modèles de connaissance. Ils sont basés sur la résolution de bilans de masse et d'énergie, des équations d'équilibres thermodynamiques, ...etc., et sont à même de fournir l'information de base pour la conception. Ils sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés (dimensionnement d'appareil, analyse du fonctionnement

pour différentes conditions opératoires, optimisation), pour l'optimisation de procédés existants et l'évaluation de changements effectués sur les conditions opératoires. Avant même de parler de modèles d'opération de transformation de la matière, il faut des modèles pour prédire les propriétés physiques de la matière. C'est pourquoi ces simulateurs disposent tous d'une base de données thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions normales, paramètres des lois de tension de vapeur, ...). Cette base de données est enrichie d'un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges. Tout simulateur industriel de procédés chimiques est organisé autour du module suivant :

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.
- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité (PFD pour Procès Flow Diagramme).
- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de charges, etc.
- Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations des modèles. Avec ce type de logiciel, les ingénieurs peuvent à partir de la donnée des corps purs présents dans le procédé et du schéma de procédé, développer un modèle du processus reposant sur la mise en commun des équations décrivant les différentes opérations unitaires, les réactions chimiques, les propriétés des substances et des mélanges, qui puisse aussi communiquer avec d'autres applications comme Excel, Visual Basic et Matlab,...

III.3.2-Modes de fonctionnement des simulateurs

Il y a deux modes de fonctionnement dans un simulateur : statique (ou stationnaire) et dynamique. Les simulateurs statiques résolvent des équations statiques qui traduisent le fonctionnement en régime permanent (à l'équilibre), tandis que les simulateurs dynamiques permettent d'évaluer l'évolution des variables dans le temps à partir de la résolution de systèmes d'équations différentielles.

Les simulateurs industriels sur la thermodynamique les plus connus mondialement sont :

- Statiques : ASPEN PLUS (Aspen Technologies), Design II de (Win Sim), HYSYS(Hyprotech), PRO/II (Simulation Sciences), PROSIM

- Dynamiques : HYSYS (Hyprotech), ASPEN DYNAMICS (Aspen Technologies), Design II de (Win Sim), DYMSYM (Simulation Sciences Inc.)

Selon Winter (Winter, 1992) les simulateurs dynamiques sont en passe de se substituer aux simulateurs en régime permanent. Par exemple, HYSYS (Hyprotech) peut passer de la simulation d'un régime permanent à celle d'un régime transitoire (dynamique) par un seul « click » sur un bouton.

Néanmoins, tout procédé ne peut être simulé à l'aide de ces simulateurs industriels. En effet, dans le cas de la mise au point de nouveau procédé, il est généralement nécessaire de disposer de son propre simulateur. Le concept est le même : sur la base des propriétés thermodynamiques des corps purs impliqués dans l'opération et des modèles thermodynamiques, il y a résolution des équations de bilan de matière et d'énergie et des relations d'équilibre constituant le modèle. La différence vient du fait que généralement seules les propriétés des corps présents dans le procédé chimique considéré ne sont pas détaillées et que l'environnement de développement est moins convivial. On parlera de simulateur dédié (spécifique à un procédé donné). Il a l'avantage de pouvoir avoir une totale maîtrise sur la façon d'écrire les équations du modèle et de les résoudre.

III.3.3_ Utilisation de la simulation

Les différentes tâches qu'un simulateur de procédé devrait effectuer sont :

- **Dans la conception (engineering)**
 - La résolution des bilans de matières et d'énergie.
 - Le dimensionnement des équipements
 - L'évaluation économique du procédé
 - L'optimisation du procédé
- **Dans le suivi des procédés**
 - Réajustement des paramètres de fonctionnement dans le cas des changements de composition de l'alimentation.
 - Détermination de la performance des équipements.

III.4_Concepts et caractéristiques du simulateur HYSYS

III.4.1_Concepts de base du simulateur HYSYS

HYSYS est un logiciel de simulation interactif intégrant la gestion d'événements (« Event drive ») : c'est-à-dire qu'à tout moment, un accès instantané à l'information est possible, de même que toute nouvelle information est traitée sur demande et que les calculs qui en découlent s'effectuent de manière automatique. Non seulement toute nouvelle information est traitée dès son arrivée mais elle est propagée tout au long du Flashée.

Dans ce qui suit, on définit les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle dans le simulateur HYSYS.

- « Flowsheet » : c'est un ensemble d'objets « FlowsheetElements » (courants de matière, d'énergie, d'opérations unitaires, de variables opératoires) qui constituent tout ou une partie du procédé simulé et qui utilisent la même base de données thermodynamique « Fluide Package ».

- **Fluide Package**: il permet de définir les composants chimiques présents dans le procédé simulé et leur affecte les propriétés chimiques et physiques contenues dans la base de données des corps purs. Il permet aussi de définir les modèles thermodynamiques qui seront utilisés pour le calcul des propriétés des mélanges et de définir les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu dans le procédé.

- **Process Flow Diagram**: ce diagramme permet de visualiser les courants et les opérations unitaires, représentées par des symboles dans le « Flowsheet », ainsi que la connectivité entre les courants, les opérations unitaires et les tableaux des propriétés des courants.

- **Workbook** : il permet d'avoir accès à l'information sur les courants et les opérations unitaires sous forme de tableau de données.

- **Desktop**: c'est l'espace principal de HYSYS pour visualiser les fenêtres lors de la conception.

- **Propertyview** : il contient l'information décrivant un objet (opération ou courant)

- **Simulation Case (fichier de simulation)** : c'est l'ensemble des FluidPackage, Flowsheets et Flowsheet Elements qui constituent le modèle.

III.4.2_ Environnement de simulation

Il existe 5 environnements de développement pour manipuler et mettre en forme l'information dans le simulateur:

- **Environnement « Basis Manager »:** cet environnement permet de créer et modifier le « Fluid Package ».

- **Environnement « OilCharacterization »:** il est utilisé pour caractériser les fluides de type pétrolier

- **Environnement « Main Flowsheet »:** il permet de définir la topologie du Flowsheet principal de la simulation. Il est utilisé pour placer et définir les différents courants, opérations unitaires et « Sub-Flowsheets » qui constituent le procédé simulé

- **Environnement « Sub-Flowsheet »:** il permet de définir la topologie d'un sous-ensemble particulier du schéma principal (un courant ou une opération particulière et des autres Sub- Flowsheets).

- **Environnement « Colum »:** c'est un objet particulier permettant de définir la topologie de l'opération unitaire colonne à distiller. Il possède ses propres «Flowsheet», «Fluid Package»,

III.4.3_Caractéristiques principales de HYSYS

Cette partie décrit brièvement les caractéristiques importantes qui font de HYSYS une plate-forme de simulation et de développement très puissante.

- Toutes les applications nécessaires sont utilisées dans un environnement de simulation commun (The Integrated Engineering Environnent).

- Il intègre la possibilité d'une modélisation dans un état stable ou stationnaire et en régime dynamique : la modélisation dans un état stable et l'optimisation étant utilisées lors de la conception des procédés, la simulation en régime dynamique étant réservée aux études de contrôlabilité de procédés et au développement de stratégies de contrôle.

- Programmation de HYSYS : HYSYS contient un (Internal Macro Engine) qui supporte la même syntaxe que Microsoft Visual Basic. On peut automatiser différentes tâches dans HYSYS sans avoir besoin d'un autre programme.

- Gestion des événements (Event Driven): HYSYS combine le calcul interactif (les calculs sont exécutés automatiquement chaque fois que l'on fournit une nouvelle information) avec un accès instantané à l'information (à tout moment on peut avoir accès à l'information depuis n'importe quel environnement de simulation).
- Gestion intelligente de l'information (Built-in Intelligence): Les calculs des propriétés thermodynamiques s'effectuent instantanément et automatiquement dès qu'une nouvelle information est disponible.
- Opérations Modulaires: Chaque courant ou unité d'opération peut réaliser tous les calculs nécessaires, en utilisant l'information soit indiquée dans l'opération ou communiquée depuis un courant. L'information est transmise dans les deux directions à travers les Flowsheets.
- Algorithme de résolution non séquentielle : on peut construire des Flowsheets dans n'importe quel ordre [49] .

CHAPITRE IV

**la simulation (
Aspen hysys
v11) des solvants
proposés**

Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées

Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées

IV.1 problématique

l'unité 200 de la raffinerie de Skikda a été conçu pour l'extraction des aromatiques du réformat léger en utilisant le solvant tecttiv-100 qui facilite la séparation par distillation extractive des non aromatiques en tête de colonne comme raffinat et les aromatique en fond comme solvant riche .

- les résultats d'analyses montre qu' il y a des pertes importantes de benzène dans le raffinat .

-à cause du prix élevé de techtiv -100 et son inefficacité à minimiser les pertes en benzène dans le raffinat on a fait une étude sur la possibilité de remplacer ce solvant avec d'autre plus efficace et moins chère pour ce but on effectuer une simulation par logiciel Aspen hysys de la colonne de distillation extractive 200-C-51.

IV.2_La charge

La charge est constituée par la coupe de reformat léger provenant du bac de stockage **S32** de la colonne **100-C-5** splitter de reformat, elle est constituée essentiellement de **C6** et **C7** des paraffines (Non aromatique). Et d'aromatiques selon le tableau ci-dessous, leurs points d'ébullition étant très proche, ce qui rend la séparation pratiquement impossible par la distillation .On procède donc à un type différent de séparation qui est la distillation extractive avec un solvant sélectif pour les aromatiques [48]

Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées

Tableau IV.1 : composition de la charge et les débits des composants pour l'unité 200 selon le design [8].

<i>Composition</i>	<i>wt %</i>	<i>Kg/hr</i>
C₄ Paraffines	00.05	41.4
C₅ Paraffines	01.58	1240.0
C₆ Paraffines	32.03	25109.3
C₇ Paraffines	23.70	18576.4
C₈ Paraffines	00.12	94.5
C₉ Paraffines	00.00	0.0
C₅ Oléfines	Trace	0.3
C₆ Oléfines	00.85	666.0
C₇ Oléfines	00.49	384.2
C₈ Oléfines	Trace	0.4
C₅/C₆ Naphta.	01.63	1280.4
C₆ Naphtènes	00.65	509.2
C₇ Naphtènes	01.64	1284.8
C₈ Naphtènes	00.05	38.6
Benzène	31.47	24667.9
Toluène	05.72	4486.9
C₈ Aromatiques	Trace	1.3
TOTAL	100	78382

Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées

IV.3_tectiv-100

Le solvant utilisé dans ce procédé ‘récupération des aromatique ‘ est le tectiv -100 sm ou le 1, 1-dioxyde tétrahydrothiophène , ces caractéristiques sont les suivantes :

Tableau IV.2 : les propriétés physique de solvant tectiv -100

Formule chimique	C₄H₈O₂S, C₅H₁₀O₂S
Solvant Tectiv-100SM	> 90
Eau	< 3,0
Forme	liquide
Odeur	caractéristique
Poids moléculaire	120
Température de fusion	10 ° C - 27 ° C
Température d'ébullition	278°C - 292°C
Température de décomposition	>220°C
Température de solidification	+27°C
Point d'éclair	177°C
Point d'inflammabilité	197°C
Pression de vapeur	19.4 HPA à 150°C
Densité	1.245-1.275 g/cm³ à 20°C
Solubilité	Solubilité dans l'eau 1.266 g/cm³ à 20°C
Viscosité	10 MPA.S à 30°C

IV .3.1_Définition

Le tectiv -100sm est un solvant ayant une faible toxicité et il ne semble pas présenter de danger appréciable quand on le manipule. les études n'ont donné aucune indication d'éventuels effets le danger de la vapeurs à température ambiants est minime [48] .

IV.4_ Les solvant proposée :

IV.4.1_N-Méthyl-2-pyrrolidone

Si le solvant qui choisit par une autre étudiante l'année passée , ce qui a montré qu'il est un très bon solvant peut remplacer le tectiv- 100 [50] .

-On propose deux autres solvant

IV.4.1.1. SULFOLANE

Le sulfolane, ou sulfone de tétra méthylène, est un composé organique soufré de formule chimique $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2$. Il se présente sous la forme d'un solide blanc inodore hygroscopique qui fond à 27,4 °C pour donner un liquide incolore utilisé industriellement comme solvant pour la distillation extractive ou comme milieu réactionnel pour certaines réactions chimiques. Il s'agit d'un solvant aprotique très soluble dans l'eau. Il a été développé dans les années 1960 par la Shell Oil Compagnie, filiale américaine du groupe Shell, comme solvant pour purifier le butadiène.

Le sulfone est une sulfone, et, comme telle, possède un groupe fonctionnel sulfonyle, constitué d'un atome de soufre lié par deux doubles liaisons à deux atomes d'oxygène, et par deux liaisons simples à deux atomes de carbone. Ce groupe est polaire alors que le reste de la molécule, constitué de quatre groupes méthylène, est fortement hydrophobe, ce qui confère à la molécule la capacité d'être miscible à l'eau et aux hydrocarbures, d'où sa très large utilisation dans la purification de mélanges d'hydrocarbures [51] .

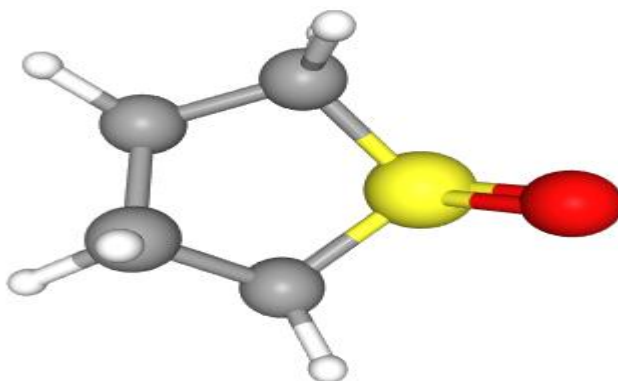


Figure IV.1 : Formule de sulfolane.

IV.4.1.2 UTILISATIONS

Il est utilisé dans industrie chimique comment solvant pour distillation extractive. En effet, son application principale est le procédé Shell pour la production de composés aromatiques et pour la purification de courants de gaz acides. Cependant, il a beaucoup d'autres applications:

Aromatique Extrait Dans la production des essences, ergols et solvants à point d'ébullition spéciale. Le procédé Shell pour la production des composés aromatiques Il est d'une importance primordiale dans l'extraction de benzène, toluène et xylène, à défaut d'obtenir des produits avec une pureté jusqu'à 99,9% avec la reprise presque totale. Étant donné que le

Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées

sulfolane est utilisé dans ces processus extraction, le sont réduits au minimum du capital investi, les coûts diminuent, a augmenté la capacité de l'usine et a augmenté la pureté des composés synthétisés. Le fractionnement de l'essence pour l'enrichissement en composés aromatiques, a donné lieu à des mélanges avec un octane et des carburants raffinés pour moteurs à réaction. En fait, la production de composés aromatiques et de solvants non aromatiques, des carburants et essences de kérosène, Il peut être obtenu en utilisant seulement le sulfolane et méthanol ou en utilisant un processus de reformage catalytique avec extraction ultérieure. Le processus simex, dans lequel les deux extracteurs nécessaires sont utilisés simultanément, il est utilisé pour séparer des composés aromatiques à partir de des composés aliphatiques, en utilisant des solvants légers, mais contenant du sulfolane [52] .

Le sulfolane est également utilisé dans les cas suivants:

- la séparation d'hydrocarbures à partir de mercaptans, thiophène, des alcools et des éthers dans une extraction liquide-liquide
- séparation alcènes bas point d'ébullition des mélanges de paraffine et des alcènes dans une extraction liquide-liquide
- La récupération, à partir de l'étape d'extraction, des hydrocarbures aromatiques dans un processus qui implique une distillation extractive, une rectification aromatique *de coupe latérale* et fractionnement

Les propriétés physiques :

Sont enregistré dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : Les propriétés physiques de solvant sulfolane

Propriétés physique	sulfolane
T° ébullition	285,00 C°
La viscosité	0.01007 Pa/s 25 C°
Point d'éclair	166,00 c °
POTENTIEL EN HYDROGENE (pH)	5 à 8
la densité	4,14g/ml

IV.4.2_N-formylmorpholine

La N-formylmorpholine est le composé organique de formule $O(C_2H_4)_2NCHO$. C'est le formamide de la morpholine. Composé incolore, c'est un solvant utile à haute température semblable au diméthylformamide. Il a été utilisé comme agent de formylation [53] .

IV.4.2.1 _Propriétés de la N-Formylmorpholine

Point de fusion : 20-23 ° C (lit.)

Point d'ébullition : 236-237 ° C (lit.)

Densité : 1.145 g / mL à 25 ° C (lit.)

Pression de vapeur : 0.03 hPa (20 ° C)

Indice de réfraction : n_{20} / D 1,485 (lit.)

Point d'éclair:> 230 ° F

Température de stockage : 2-8 ° C

Solubilité : soluble

Forme : liquide

Couleur : jaune clair

PH : 10 (250g / l, H₂O, 20)

Limite d'explosivité : 1.2-8.2% (V)

Solubilité dans l'eau : soluble

Sensible : hygroscopique [54] .

IV.4.2.2_Utilisation de la N-Formylmorpholine

Il est utilisé pour la désulfuration du gaz naturel, du gaz de synthèse, des gaz de combustion, du condensat de gaz naturel et de l'essence, etc. C'est le solvant d'extraction du dispositif d'hydrocarbures aromatiques pétroliers, et les hydrocarbures aromatiques peuvent être récupérés par distillation extractive. Il a une bonne sélectivité, une bonne stabilité thermique et une stabilité chimique. , Pas de poison, pas de corrosion. Il est largement utilisé

Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées

dans la récupération des solvants d'hydrocarbures aromatiques. C'est un excellent solvant aprotique avec une solubilité et une sélectivité élevées pour les aromatiques. Le mélange a été utilisé avec succès dans le processus d'extraction des aromatiques et le processus de concentration des butènes [55] .

IV.5_ comparaison les propriétés des solvants

Les propriétés des solvants sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau IV.4: comparaison les propriétés des solvants

Propriétés physique	Techtiv– 100	N- Méthylépyrrolidone	N- Formylmorpholine	Sulfolane
T° ébullition	265 c°	202 c°	236-237 C°	285,00 C°
La viscosité	6,2 mm2 /S a 30c°	7.4 mm2/S à 30 c°		0.01007 Mm2/S 25 C°
Point d'éclair	118 c°	96 c°	> 230 c °	166,00 c °
POTENTIEL EN HYDROGENE (pH)	6 à 20	8.5 à 20	10 à	5 à 8
la densité	1.21 g/ml	1,03 g/ml	1.145 g / ml	4,14g/ml

IV.6_ Comparaison les prix de solvents :

Tableau IV.5 : Comparaison les prix de solvants

	Quantité	Description de la marchandise	Valeurs \$
Solvent 01	4800kg	TECHTIV 100 SOLVENT	384 000 00 \$
Solvent 02	4800kg	N-Formylmorpholine	115 200 \$
Solvent 03	4800kg	sulfolane	523 680 \$
Solvent 04	4800kg	méthyl-pyrrolidinone	8 000 00 \$

Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées

IV .7_Simulation du procédé de distillation extractive

Dans ce chapitre on va simuler la colonne de distillation extractive de l'unité 200 en pratique dont l'objectif est de vérifier que le solvant proposé est convergent dans la colonne de la distillation et effectué dans les mêmes conditions de notre solvant (techtive -100).

➤ Le choix du modèle thermodynamique choisi est : l'équation de UNIQUAQ car c'est le modèle recommandé dans le cas de la distillation extractive avec une charge multi-composante.

IV .7.1_Simulation Cas désigné

IV .7.1.1_Les paramètres de d'entrée

a.Les conditions

Tableau IV.6 : les conditions de la charge de la simulation cas désigné.

	<i>Feed</i>	<i>Solvant pauvre</i>
<i>Température (C°)</i>	93.10	110
<i>Pression (pk)</i>	193.5	179.8
<i>Débit (kg/h)</i>	7420	2970

b.Les compositions

Tableau IV.7 : les compositions de la charge de la simulation cas désigné

<i>Les compositions</i>	<i>Tective100</i>	<i>Sulfolane</i>	<i>N-formylmorpholine</i>
<i>Non-aromatique kg/h</i>	00	00	00
<i>Benzène kg/h</i>	0.70	00	00
<i>Toluène</i>	0.30	00	00
<i>Solvant %</i>	294656.5000	297001.700	297002.000
<i>H2O</i>	2344.2000	00	00

Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées

*Le schéma de la simulation de la colonne de distillation extractive par le hysys

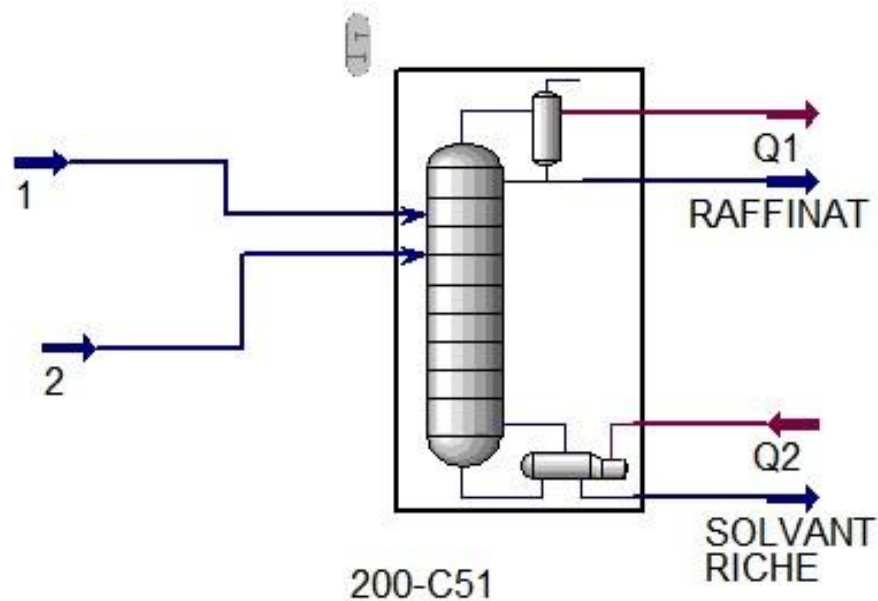


Figure IV.2 : le schéma de la simulation de la colonne distillation extractive avec le solvant tective-100.

Résultats de la simulation par rapport aux données du constructeur : Pour confirmer le choix du modèle thermodynamique on compare les résultats donnés par le logiciel hysys aux résultats design, en termes de débit et de composition du raffinat et du solvant riche.

Tableau IV.8: La comparaison entre les débits massiques donnés par la simulation et le design du raffinat et Tective-100.

<i>Débit massique (kg/h)</i>		
	<i>Simulation (Hysys)</i>	<i>design</i>
<i>Raffinat</i>	46120	46118
<i>Tective-100</i>	325100	323751,70

IV .8_Simulation avec les solvants choisis

Après la confirmation du choix du modèle thermodynamique de la section de distillation extractive, nous allons reproduire la simulation de l'unité en tenant en compte du changement de la charge ainsi que les conditions de service appliquées, dans l'optique de vérifier le solvant propose et la possibilité de réduire les pertes en benzène.

a. Sulfolane

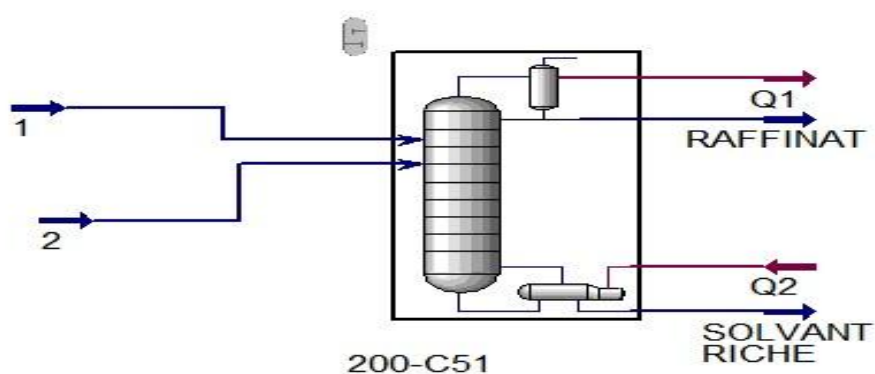


Figure IV.3 : le schéma de la simulation de la colonne distillation extractive avec le solvant sulfolane .

Tableau IV.9 : La comparaison entre les débits massiques donnés par la simulation et le design du raffinat et Sulfolane .

Débit massique (kg/h)

<i>Simulation (Hysys)</i>	<i>design</i>	
<i>Raffinat</i>	46120	46118
<i>Sulfolane</i>	325100	323751,70

b.N-formylmorpholine

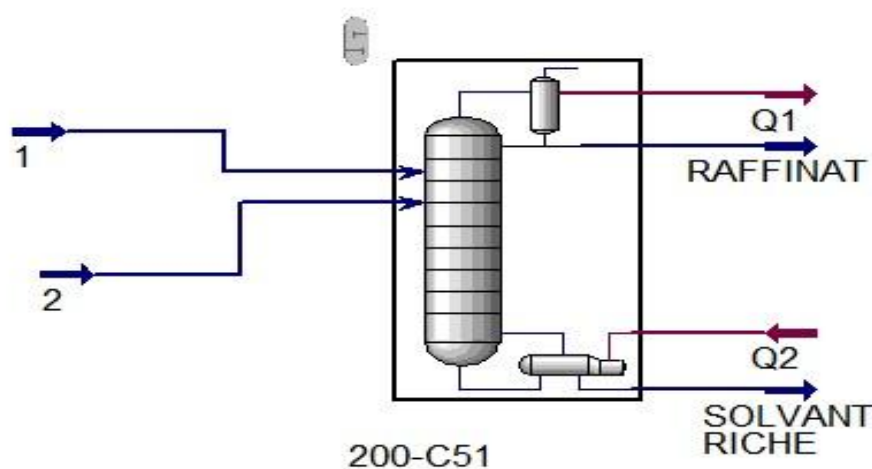


Figure IV.4 : le schéma de la simulation de la colonne distillation extractive avec le solvant N-formylmorpholine .

Tableau IV .10 : La comparaison entre les débits massiques donnés par la simulation et le design du raffinat et N-formylmorpholine.

<i>Débit massique (kg/h)</i>		
	<i>Simulation (Hysys)</i>	<i>design</i>
<i>Raffinat</i>	46120	46118
<i>Solvant riche</i>	325100	323751,70

- On remarque que les débits obtenus de la simulation sont identiques à ceux obtenus par le design .ce qui confirme le choix du modèle thermodynamique et la simulation.

Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées

IV .8.1_La résultat de la simulation

IV .8.1.1_La composition du raffinat « fraction massique » :

Tableau IV .11: Comparaison de la composition du raffinat entre la simulation et le design.

Composition	Design	Techtiv-100	sulfolane	N-formylmorpholine
Non aromatique %	99.81	94.02	99.81	98.49
Benzène %	0.16	0.9	0.17	1.5
Toluène %	00	00	00	00
Solvant %	00	00	0.02	0.01
H2O	0.03	5.08	00	00

-On remarque que les valeurs données par le constructeur et celles obtenues de la simulation sont très proches ce qui confirme le choix du modèle thermodynamique.

-On remarque que les pertes de benzène dans le raffinat sont mieux minimisé en utilisant le sulfolane par rapport aux autres solvants .et aussi nous indique que notre simulation proche de celles du design.

IV .8.1.2_La composition du solvant riche « fraction massique »

Tableau IV.12 : Comparaison de la composition du solvant riche entre la simulation et le design.

Composition	Design	Techtiv-100	Sulfolane	N-formylmorpholine
Non aromatique %	00	1.05	00	0.21
Benzène %	7.40	12.94	10.86	10.20
Toluène %	1.29	1.95	1.61	1.55
Solvant %	91.01	84.06	87.53	88.04
H2O	0.29	00	00	00

Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées

-la comparaison entre les résultats de la composition du solvant riche par la simulation "hysys" montre que les résultats sont proches ce qui confirme le choix du deux solvants sulfolane et N-formylmorpholine.

-nous notons que les matériaux non aromatiques dans le sulfolane et le désigne sont absents , ce qui indique l'efficacité de la séparation .

- On remarque que les valeurs de la récupération de solvants proche dans les trois solvants

Résultat :

Dans le cas design nous pouvant conclure que le sulfolane le meilleur en termes de pertes de Benzène et de la récupération du solvant

- *Les non aromatique*

Tableau IV.13 : composition du solvant riche les non aromatique

Les non aromatique	design	Les non aromatique	Design	Les non aromatique	Design
n-Butane	0.06	cyclo octane	0.08	cyclohexane	0.93
n-pentane	1.68	C7	0.78	Cyclopentan	0.53
n-Hexane	32.56	C6	0.68	n-octane	0.08
n-Heptane	22.99	Cyclopentane	1.67	—	

IV.9_Cas réel

IV.9.1_Paramétré de la colonne c-51

Tableau IV .14: les paramétré de la colonne c -51 cas réel

	Désigne	Actuel (AG)	Techtiv-100	Sulfolane	N-formylmorpholine
Température de tété (c°)	69.1	89.8	92.30	92.30	92.30
Température de fond (c°)	165	171	170	170	170
Débit (m²/)	99.37	132	132	132	132

Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées

IV.9.2_donne de la simulation (hysys)

Tableau IV.15 : les donnes de la simulation cas réel

	<i>Solvant pauvre</i>	<i>Charge</i>	<i>Raffinat</i>	<i>Solvant riche</i>
<i>Température (c°)</i>	93.3	84.2	88.7	171
<i>Pression (kg/cm2)</i>	179.8	179.8	147.4	225.9
<i>Débit (m3/h)</i>	132	109	80	160

IV.9.3_Schéma de la simulation

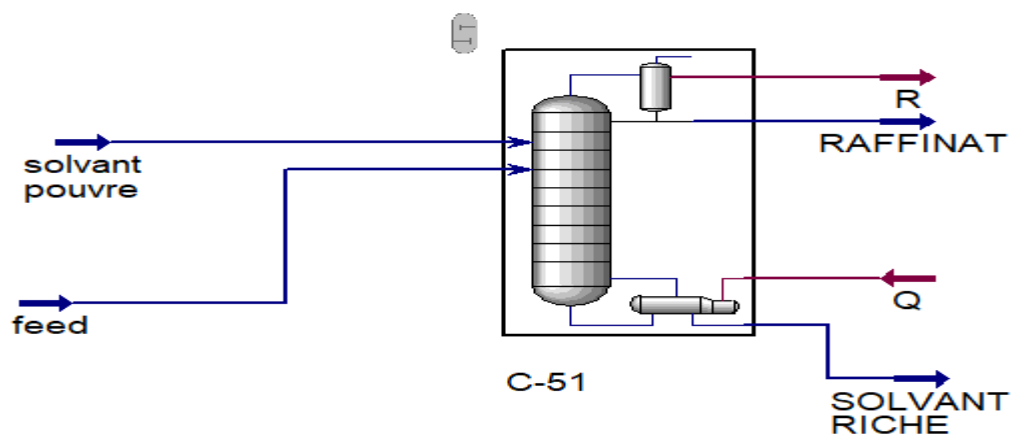


Figure IV.5 : schéma de la simulation cas réel les trois solvants

IV.10_Résultat de la simulation

a.raffinat

Tableau IV.16: la résultat de la simulation cas réel de la raffinat .

Composition	Cas design	Cas réel (GC)	techtiv-100	Sulfolane	N-formylmorpholine
Non aromatique %	99.81	90.41	91.09	99.83	98.50
Benzène %	0.16	9.56	8.91	0.17	1.5
Toluène %	00	0.03	00	00	00

Chapitre IV : la simulation (Aspen hysys v11) des solvants proposées

-On remarque que les pertes de benzène dans le raffinat sont mieux minimisé en utilisant le sulfolane par rapport aux autres solvants et aussi nous indique que notre simulation proche de celles du réel .

B_ Solvant_riche

Tableau IV.17 : la résultat de la simulation cas réel de le solvant riche

Composition	Cas design	Techtiv-100	Sulfolane	N- formylmorpholine
Non aromatique %	0	1.26	00	0.26
Benzène %	7.40	7.60	10.86	10.20
Toluène %	1.29	3.33	1.61	1.55
Solvant %	91.01	81.46	87.53	88.04
H2O	0.29	00	00	00

-nous notons que les matériaux non aromatiques dans le sulfolane et la cas réel sont absents , ce qui indique l'efficacité de la séparation .

- On remarque que les valeurs de la récupération de solvants proche dans les trois solvants

-Résultat :

Dans le cas réel aussi nous obtenue que le sulfolane c'est le meilleure.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le sujet que nous avons traité porte sur la possibilité de remplacer un solvant qui est cher sur le marché de la colonne de distillation extractive. Le solvant techtiv-100 utilisé à l'unité 200 sépare le benzène et le toluène. Notre objectif aussi, est d'optimiser les paramètres à minimiser les pertes de benzène dans le raffinat et d'augmenter la production de benzène de l'unité de récupération des aromatique à la raffinerie de Skikda U200 par l'utilisation de nouveaux solvants par simulation

Notre étude est basée sur :

- Un suivi de paramètres de fonctionnement dès le démarrage de l'unité jusqu'à ce jour
- La simulation utilisant le logiciel ASPEN HYSYS a pour but de trouver le modèle thermodynamique adéquat du cas de l'unité et d'un cas réel afin de trouver les conditions de marche optimales, pour obtenir un taux de benzène dans le raffinat convergent à celui du design.
- Les résultats de la simulation de notre solvant et techtiv100 sont enregistrés dans le tableau suivant .

cas design D'après Notre étude dans le cas désigné

Composition	Design	Techtiv -100	sulfolane	N- formylmorpholine
Benzène %	0.16	0.9	0.17	1.5
Toluène %	00	00	00	00

Les pertes de benzène sont réduites par le sulfolane à une valeur de 0.17, moins que les pertes qui sont réduites par techtiv-100 et N-formylmorpholine à des valeurs de 0.9 et 1.5.

Conclusion générale

Et D'après Notre étude dans le réel

Composition	Cas réel (GC)	techtiv-100	Sulfolane	N- formylmorpholine
Benzène %	9.56	8.91	0.17	1.5
Toluène %	0.03	00	00	00

Les pertes de benzène sont réduites par le sulfolane à de valeur 0.17 moins que les pertes qui sont réduit par techtiv-100 et N-formylmorpholine à des valeurs 8.91 et 1.5.

A la fin de cette étude nous pouvant conclure que le sulfolane présente un très bon solvant que peut remplacer le techtive-100 soit du côté perte de benzène ou bien dans le but de minimiser les frais d'achat ; car nous allons avoir un gain d'une valeur plus que 37 876 320\$.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Les Références :

[1] Définition | Distillation | Futura Sciences (futura-sciences.com) par CÉLINE DELUZARCHE JOURNALISTE 1979 – 2021.

[2] Principe distillation (arboschwin.com).

[3] <http://processs.free.fr/Pages/VersionWeb.php?page=0510#menuright>.

[4] Mr. L. BELAMRI, Dr en raffinage Cours du module “opération unitaire 1” Faculté des hydrocarbures et de la chimie (FHC), UMBB.

[5] VARGA Viktória DISTILLATION EXTRACTIVE DISCONTINUE DANS UNE COLONNE DE RECTIFICATION ET DANS UNE COLONNE INVERSEL'UNIVERSITE DES SCIENCES TECHNIQUES ET ECONOMIQUES DE BUDAPEST 27 Novembre 2006.

[6] «Extraction liquide-liquide»; [en ligne] disponible sur le site : https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9_6.htm

[7] « Fiche technique Extraction PDF » ;[en ligne] disponible sur le site : <http://sciences-physiques-et-chimiques-de-laboratoire.org/mod/resource/view.php?id=1534&redirect=1>; 18.10.2018

[8] El HABIRI Sid Ahmed «Extraction liquide ---liquide de Samarium liquide (III) par le D2EHPA, TBP, TOP, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOP et du Cuivre (II) par le D2EHPA»; mémoire de master ; université abou-bakr belkaid de Tlemcen ;15 juin 2014

[9] Afren Amira. Etude Expérimentale De L'effet De Sel Mgcl₂ Sur L'équilibre Liquide-Liquide Du Système Binaire Eau+Butanone. MÉMOIRE DE MASTER. Université Mohamed Khi der Biskra Samedi 6 Juillet 2019 .

[10] Melle MEZIANI Rabea. Promotion 201440. EXTRACTION PAR SOLVANT DES IONS Cu²⁺ ET Zn²⁺ PAR UN EXTRACTANT CARBOXYLIQUE. MEMOIRE DE MASTER. UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI

[11] Necir Zineb Baba arbi Rahima Etude expérimental d'équilibre liquide liquide d'un système chimique UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA 2018/2019 .

[12] E.KOLLER, Aide-mémoire de Génie chimique-4e éd, Paris (2001), p 433- 440.

Références bibliographiques

- [13] Hamidi Alia Dimanche Etude Expérimentale De L'effet Des Sels Sur L'équilibre Liquide- Liquide Du Système Ternaires : Eau+ Phénol + Xylène. MÉMOIRE DE MASTER. Université Mohamed Khider De Biskra 7 Juillet 2019.
- [14] G. M. Ritcey and A. W. Ash book, « Solvent Extraction- Principales Applications to Process Metallurgy', part I; 19-97, (1984).
- [15] A. E. CHETTIR, « Effet de la force ionique sur l'extraction liquide- liquide du nickel par D2EHPA, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, Juin 2015.
- [16] J. A. Adam, E. Booth and, J. D. H. Strickland, Anal. Chem; Acta, 6, 462 (1952).
- [17] N. MESSIKH, « Application Des Réseaux De Neurones Pour Prédire Le Rendement De L'extraction Liquide-Liquide Du phénol», Thèse Doctorat, Université BADJI Mokhtar Annaba 2008, P 32-33.
- [18] Melle YEBBOU NORA Effet des diluants sur l'extraction des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} par la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI) UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU 02 /07/2018 .
- [19] ZOUGAB, Extraction des hydrocarbures aromatiques à partir d'une coupe pétrolière par microémulsion, Mémoire de Magister, université M'hamed Bogara de Boumerdes, 2007.
- [20] AMIOUR, étude de l'unité d'extraction des aromatiques et calcul de vérification de section de fractionnement de la raffinerie de Skikda, 1ères JNTSTD, 2007
- [21] J. P. WAUQUIER. Le raffinage du pétrole : Procédés de séparation, Technip, Paris, 1998.
- [22] GHAI, Extraction des aromatiques Etude d'un échangeur E2-200, Mémoire de licence, université de Skikda, 2005.
- [23] Cohr K.H. - definition and practical limitation of the concept of organic solvents. In: Chronic Effects of organic solvents on the central nervous system and diagnostic criteria, world health organization. Régional Office for Europe, Copenhagen, 1985, 43-55.
- [24] HORVATH, interactif. Le nom de document : Solvant, définition et propriétés techniques de l'ingénieur, document. HORVATH |10 nov. 2020.

Références bibliographiques

- [25] Bouhmila chourouk analyse physico -chimique du solvant techtiv -100 pour la distillation extractive et la possibilité a le remplacer par l optimistion de hysys –université 20 aout 1955-skikda 2021/2022.
- [26] Annexe3-les-solvants. 2004/2005.
- [27] <http://sante.travail.free.fr>
- [28] Haguenoer J.M., Nisse C. - physiopathologie. Arch. Mal. Prof., 1995, 56, 2, 91-97.
- [29] Tahti H., Aasmoe L., Syversen T. – Organic solvents. In: B. Ballantyne, T. Marrs,T.Syversen (ed.), General and applied toxicology, vol.3. McMillan, Londres , 1999,2030-2047.
- [30] Program for assisting the replacement of industrial solvents, logiciel développé par leUnited States environmental protection agency et commercialisé par la société technicaldatabase services (new York) 20001.
- [31] Spurgeon A. the validity and interpretation of neurobehavioural data obtained instudies to investigate the neurotoxic effects of occupational exposure to mixtures of organic Bibliographies:74 solvents. Health and safety executive, contract research report 355/2001. HSE, books, sudbury, Royaume-Uni, 2001.
- [32] Figà-Talamanca I., Traina M.E., Urbani E. - Occupational exposure to metals ,solvents and pesticides: recent evidence on male reproductive affects and biological markers. Occup. Med., 2001, 51, 174-178.
- [33] Veulemans H., Steeno O., Masschelein R., Groeseneken - Exposure to ethyleneglycol ethers and spermatogenic disorders in man: a case-control study. Br. J. Ind.Med., 1993, 50, 71- 78.
- [34] Cherry N., labrèche F., collins J., tulandi T. - Occupational exposure to solventsand male infertility. Occup. Environ. Med., 2001, 58, 635-640.
- [35] Tielemans E., Burdof A., te velde E.R., weber R.F.A., van kooij R., Veulemans H,heederick - Occupational related exposures and reduced semen quality : a case-controlstudy. Fertil. Steril. 1999, 71, 690-696.

Références bibliographiques

- [36] Khattak S., Moghtader G.K., McMartin K., Barrera M., Kennedy D., Koren G. pregnancy outcome following gestational exposure to organic solvents. *J. Am. Med. Assoc.*, 1998, 281, 1106-1109.
- [37] Cordier S., Bergeret A., Goujard J., Ha M.C., Aymé S., bianchi F., Calzolari E., DeWale H.E.K., knill-jones R., Candela S., Dale I., Dananché B., De vigan C., Févotte J., Kiel G, Mandereau I. Congenital malformations and maternal occupational exposure to glycol éthers. *Epidémiologie*, 1997, 8, 355-363.
- [38] INRS, - Produits chimiques cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la production. Classification réglementaire. ND2168-187-02. Cahiers de notes Documentaires. Hygiène et sécurité du travail, 2002, 187, 5-59.
- [39] Stengel B., Cenee S., Limasset J.C., Protois J.C., Marcelli A., Brochard P. Hemon D., - Organic solvent exposure may increase the risk of glomerular nephropathies with chronic renal failure. *Int. J. Epi.* 1995, 24, 427-434.
- [40] Danel V., Testud F. – Intoxications par les solvant et les hydrocarbures, In : A. Jaeger, J.A. Vale (éd.), Intoxications aiguës. Elsevier, paris, 1999, 351-365.
- [41] Arnaud J., De Gaudemaris R., Carpentier P. Hours M., Bergert A. – Sclérodermie et facteurs professionnels et de l'environnement : étude cas – témoin en population générale. *Arch. Mal. Prof.*, 2002, 63, 144
- [42] Les risques liés aux solvants (groupermo.com)
- [43] « Les techniques d'extraction - Web Sciences »; [en ligne] disponible sur le site : <http://www.web-sciences.com/fiches2d/fiche5/fiche5.php> 10-05-2019
- [44] SONTRACH Formation IAP cours de procédé de Raffinage ; 2017
- [45] J.P WAQUIER « procédé de transformation » ; Paris 1993
- [46] GHADBANE HAMZA DJELEBE FATEH : (étude comparative entre le nouveauté l'ancien procédé extraction et fractionnement aromatique) 2012.2013.
- [47] Engineer to innovate , societe nationale de raffinage de pétrole / Skikda refinery merits of GT-BTX technology ; Rev2.

Références bibliographiques

[48] Manuelle opératoire unité 200

[49] MEKCEM MAROUA / DIMENSIONNEMENT D'UN ECHANGEUR A TUBES ET CALANDRE DE L'UNITE DE DECARBONATATION DU COMPLEXE GL1K SKIKDA /2016/2017

[50] Bouhmila Chourouk Analyse physico- chimique du solvant techtiv-1 pour la distillation extractive et la possibilité à le remplacer par l'optimisation de HYSYS Université 20 août 1955 –SKIKDA 2021-2022.

[51] fiche sigma -Aldrich du composé sulfolane à 99 [archive] , consultée le 21 septembre 2013 .

[52] Sulfolane. Synthèse, caractéristiques générales, propriétés chimiques (boowiki.info)

[53] Bipp, H; Kieczka "Formamides". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim : Wiley-VCH. doi :10.1002/14356007.a12_001.pub2.

[54] George A. Olah; Lena Ohannesian ; Massoud Arvanaghi (1984). "N-Formylmorpholine : a New and Effective Formylating Agent for the Preparation of Aldehydes and Dialkyl (1-formylalkyl) phosphonates from Grignard or Organolithium Reagents". J. Org. Chem. 49 : 3856–3857. doi :10.1021/jo00194a045. (2022, January 11).

[55] <https://www.morpholine.org/tag/n-formylmorpholine/>