

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

UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Hygiène et sécurité industrielle

Spécialité : Hygiène et sécurité industrielle

*Modélisation moléculaire à intérêt environnemental de
l'encapsulation du benzène par des supramolucules au
niveau de l'unité 200 R1K SKIKDA*

Soutenu le 03/07/2023

Présenté par: Cheniguer Houda et Tabbai Djefel Rahma

Devant le jury:

Dr. Bouafia Abdaraouf	MCB	univ. De Skikda	Président
Dr. Naili Noura	MCB	univ. De Skikda	Encadreur
Dr. Benaïssa Amina	MCB	univ. De Skikda	Encadreur
Dr. Bouregbi Lakhdar	MCA	univ. De Skikda	Examineur
Dr. Lokchiri Naima	MCA	univ. De Skikda	Examineur
Dr. Mehri Karima	MCA	univ. De Skikda	Examineur

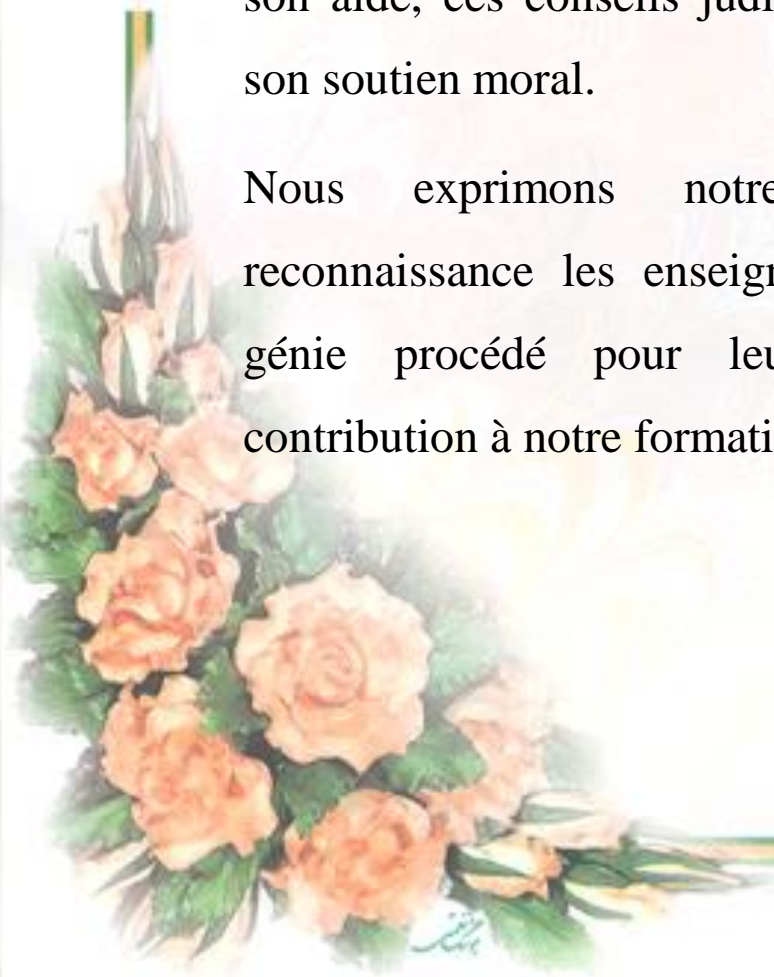
Année Universitaire: 2022 /2023

REMERCIEMENT

Nous remercions Allah de nous avoir donné la santé et la volonté de commencer et de terminer cette mémoire. Tout d'abord, nous voudrions remercier notre superviseur Dr NAILI Nora pour l'aide et les conciles; nous la remercions pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité lors de la préparation de ce mémoire.

Nos remerciements vont au Dr Benaissa Amina pour son aide, ces conseils judicieux, sa bienveillance et son soutien moral.

Nous exprimons notre gratitude et nous remercions les enseignants du département de génie procédés pour leur compétence et leur contribution à notre formation.





DÉDICACE

Dédicace Avec l'expression de ma gratitude, je dédie ce modeste ouvrage à ceux qui, quels que soient les termes que j'ai embrassé, je ne pourrai jamais leur exprimer mon amour sincère. A l'homme, ma précieuse offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect; mon **cher père**. A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et n'a fait aucun effort pour me rendre heureux: mon adorable **maman**. A ma sœur **nihad**, Ames frères: **Ilyess, Chouaib, Adnane**, Que Dieu leur accorde une longue et joyeuse vie. A toutes mes amis sans exception. A toutes ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours scolaire.

HOUDA





DÉDICACE

A mes parents :

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; **maman** que j'adore. A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, **mon père** que dieu vous
grade dans son vaste paradis,

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à ma sœur : **khawla** et mon frère : **zaki**, je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour. Leurs conseils, aides, et encouragements. Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'études supérieures, mes aimables amis, et collègues d'étude.

RAHMA

Résumé

Cette étude porte sur les risques liés aux hydrocarbures aromatiques, notamment le Benzène. Nous avons utilisé la méthode HAZOP pour analyser les risques dans l'unité 200 et avons identifié les paramètres à haute pression, haute température et haute débit comme étant susceptibles de provoquer des accidents majeurs. Nous avons ensuite étudié l'inclusion du Benzène dans les cavités de la β -CD, Q[6] et P[5], en utilisant les méthodes PM7 et DFT. Les résultats ont montré que les méthodes PM7 et DFT/B3LYP D3(BJ) reproduisent de manière satisfaisante les structures des complexes Benzène@ β -CD, Benzène@Q [6] et Benzène@P[5]. Les interactions C-H---H-C, C-H---O et C-H $\cdots\pi$, O-H $\cdots\pi$ jouent un rôle important dans la stabilité de ces complexes. Cette étude suggère que l'utilisation des hôtes macrocycliques, en particulier la β -CD, peut être prometteuse pour la conception de capteurs chimiques visant à détecter et éliminer le Benzène.

Mots clés : Risques HAZOP, Dispersion, PM7, interactions non covalentes, , Benzène,

Abstract

This study focuses on the risks associated with aromatic hydrocarbons, in particular benzene. We used the HAZOP method to analyze the risks in unit 200 and identified the high pressure, high temperature and high flow parameters as having the potential to cause major accident. We then studied the inclusion of benzene in the cavities of - β CD, Q[6] and P[5], using the PM7 and DFT methods. The results showed that PM7 and DFT B3LYP D3 (BJ) methods satisfactorily reproduce the structures of the benzène@B -CD, benzene @Q[6] and benzène@P[5] complexes. C-H-H-C, C-H-O and C-H,O-H interactions play an important role in the stability of these complexes . this study suggests that the use of macrocyclic hosts, in particular β -CD, may hold promise for the design of chemocal sensors aimed at detecting and eliminating benzène.

Keywords: Risks HAZOP, Dispersion, PM7 non covalentes interactions, semi-empirical, Benzene β -Cyclodextrin.

ملخص

تركز هذه الدراسة على المخاطر المرتبطة الهيدروكربونات العطرية ولا سيما البنزين . استخدمنا طريقة HAZOP لتحليل المخاطر في الوحدة 200 وحددنا الضغط المرتفع ودرجة الحرارة المرتفعة ومعايير البدء العالية على انها تنطوي على امكانية التسبب في حوادث كبيرة . ثم درسنا تضمنين البنزين في تجاوب β CD , P[5] و Q[6] باستخدام طرق DFT و PM7 . اظهرت النتائج ان طريقتين DFT و PM7 (BJ) مرض بشكل تعيدان B3LYP D3 انتاج هياكل مركبات البنزين benzene@ P[5] benzene@ β -CD, benzene @Q[6] . تلعب تفاعلات C-H,O- C-H -C, C-H,O -H دورا مهما في استقرار هذه المجمعات. تشير هذه الدراسة الى ان استخدام العوائل الحلقية الكبيرة ولا سيما β -CD , قد يبشر بتصميم اجهزة استشعار كيميائية تهدف الى اكتشاف البنزين والتخلص منه.

الكلمات الرئيسية : التشتت ، PM7 ، شبه تجريبي ، سيكلودكسترين ، البنزين. مخاطر ، التفاعلات التساهمية . HAZOP

Liste d'abréviations

ATEX Atmosphère Explosif

A1 .A2.A3 : Chiffre de Capacité de Piégée

AM1: Austin Model 1

BTEX : Benzène ; Toluène ; Xylène

BO : Born-Oppenheimer

CD : Cyclodextrines

β-CD-Cyclodextrines

γ-CD-Cyclodextrines

α-CD-Cyclodextrines

CNDO : Complete Neglect of Differential Orbital

COV : Composés Organique Volatils

DM : Dynamique Moléculaire

EDC : Colonne de Distillation Extractive

ED : Distillation Extractive

EC : Colonne Extractive

EIPS: Élément Important Pour la Sécurité

HAZOP: Hazard Analyses Operability to Study

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

H225 : Liquides et Vapeurs très Inflammable

H226: Liquides et Vapeurs Inflammable

H304: Peut être Mortel en cas D'ingestion et de Pénétration dans les Voies Respiratoires

H312: Nocif par Contact Cutanée

H315: Provoque une Irritation Cutanée

H319: Provoque une Sévère Irritation Des yeux

H332: Nocif par Inhalation

H335: Peut Irriter les Voies Respiratoires

H336: Peut Provoquer Somnolence ou Vertiges

H340: Peut Induire des Anomalies Génétiques

H350: Peut Provoquer le Cancer

H361d: Susceptible de Nuire au Fœtus

H372: Risqué Avéré D'effets Graves pour les Organes à la Suite D'expositions Répétées ou D'une Exposition Prolongée

H373: Risqué Présume D'effets Graves pour les Organes à la Suite D'expositions Répétées ou d'une Exposition Prolongée

H411 : Toxique pour les Organismes Aquatiques, Entraîne des Effets Néfastes à Long Terme

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MINDO : Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap

MNDO : Modified Neglect of Differential Overlap

MOPAC : Molecular Orbital Package

MADE: Analyses des Modes de Défaillance et de Leurs Effets

MM : Mécanique Moléculaires

NDDO : Neglect of Diatomic Differential Orbital

OM : Orbitale Moléculaire

PM3: Parameterized Model Number 3

PM6: Parameterized Model Number 6

PM7: Parameterized Model Number 7

R10 : Inflammable

R11 : Facilement Inflammable

R12 : Extrêmement Inflammable

R20 : Nocif par Inhalation

R20/21 : Nocif par Inhalation et par Contact avec la Peau

R36/38 : Irritant pour les yeux et la Peau

R37 : Irritant pour les Voies Respiratoires

R38 : Irritant pour la Peau

R45 : Peut Provoquer le Cancer

R46 : Peut Provoquer des Altérations Génétiques Héritaires

R48/20 : Nocif : Risque D'effets Graves pour la Santé en cas D'exposition Prolongée par Inhalation

R48/23/24/25 : Toxique : Risque D'effets Grave pour la Santé en cas D'exposition Prolongée par Inhalation, par Contact avec la Peau et par Ingestion

R51/53 : Toxique : Risque pour L'organisme Aquatique, peut entraîner des Effets

R65 Nocif : Peut Provoquer une Attient des Poumons en cas D'ingestion Néfastes à Long terme pour L'environnement Aquatique

R63 : Risque Possible Pendant la Grossesse D'effets Néfastes pour L'enfant

R67 : L'inhalation de Vapeurs peut Provoquer Somnolence et Vertiges

SIL: Safety Integrity Levels

SRC : Colonne de Récupération de Solvant

TCE : Transfert de Charge Basé sur L'électrophilicité

Liste des tableaux

Tableau. I.1 : Maladies Professionnelle	15
Tableau. I.2. Régime Général	16
Tableau. I.3. Les Paramètres de L'hydrocarbure Aromatique	17
Tableau. I.4. Valeur Limites D'exposition Professionnelle	20
Tableau. I.5. Résistance de Matériaux	21
Tableau. III.1 : Grille de Criticité Adoptée par RA1K	49
Tableau III.2 : Les Niveaux de Risque	50
Tableau III.3 : Application de la Méthode HAZOP sur la Colonne de Benzène (C54)	51
Tableau III.4. Énergies HOMO, LUMO, gap HOMO-LUMO et le pourcentage de Variation du HOMO-LUMO des complexes étudiés calculés la méthode PM7	63

Liste des figures

Figure. I. 1. La Localisation Géographique de la Raffinerie de Skikda.	04
Figure .I.2. Interconnexions de la Raffinerie de Skikda	05
Figure I.3. L'organigramme de la Raffenerie e Skikda 2020.	08
Figure. I.4. Photo du Laboratoire de la Raffinerie de Skikda.	09
Figure. I.5. Schéma Simplifie de L'unité 200.	10
Figure. I.6. Structure 2D et 3D de Benzène	11
Figure. I.7. Structure 2Det 3D de Xylène	12
Figure. I.8. Structure 2Det3D de Toluène	13
Figure I.9. Risque Incendie	18
Figure. I.10. Typologies et Approches des Méthodes D'analyse de Risque	23
Figure. II.1. Représentation Illustrative de la Formation D'un Complexe D'inclusion	29
Figure. II.2. Structure Moléculaire du pillar[5]arène (Code Colleur : Oxygène (Rouge), Carbone (Gris), Hydrogène (Blanc)	30
Figure. II.3. Structures Moléculaires Expérimentales des Macrocycles pillar[5] arènes, pillar [6] arènes et 1.4-Diéthypillar [8] arènes	32
Figure. II.4. Synthèse du Pillar [5] arènes	31
Figure. II.5. Structure Des Cyclodextrine : σ -CD (n=6), β -CD (n=7)et δ -CD (n=8)	33
Figure. II.6. Structure Moléculaire Tridimensionnelle Des Cucurbituriles CB [5], Q[6] et Q [7]	34
Figure III.1. Soupape et détecteur	59
Figure III.2. Processus de Complexation pour les configurations perpendiculaires et parallèles le long de l'axe Z	61
Figure. III.3. les énergies de Complexation du Benzène dans les macromolécules, P [5], CB [6] et β -CD	62
Figure.III.4. Structures géométriques optimisées par la méthode PM7, et les interactions CH--- π et π --- π dans des complexes Benzène @ β -CD, Benzène [6] et Benzène [5].	64
Figure.III.5. Orbitales moléculaires frontières des complexes Benzène @Q [6] calculées par la méthode PM7 (configurations 1 et 2).	67
Figure.III.6. Orbitales moléculaires frontières des complexes Benzène @ β -CD et Benzène @P [5], calculées par la méthode PM7 (configurations 1 et 2).	68
Figure III.7. Iso surfaces IGMH du complexe Benzène@ β -CD	69

SOMMAIRE

REMERCIEMENT	I
Dédicace	II
Résumé	III
Liste d'abréviation	IV
Liste de tableau	V
Liste de figure	VI
Sommaire	VII
Introduction générale	01
Chapitre : Risque et production du benzène au niveau de l'unité 200RA1K	
I.1. Introduction	04
I.2. Les interactions de la raffinerie de SKIKDA	05
I.3. Description des installations du complexe RA1K	05
I.3.1. Les unités de production	05
I.4. Organisation de complexe RA1K	08
I.5. Laboration de contrôle et d'analyse	08
I.6. Description de l'unité 200	09
I.6.1. Le fractionnement des aromatiques	09
Première partie : Les hydrocarbures aromatiques	
I.7. Introduction	11
I.7.1. Définition	11
I.8. Les différents polluants surveillent	11
I.8.1. Benzène	11
I.8.1.1. Physico-chimie	11
I.8.1.2. Source	12
I.8.2. Xylène	12
I.8.2.1. Physico-chimie	12
I.8.2.2. Source	13
I.8.3. Toluène	13
I.8.3.1. Physico –chimie	13
I.8.3.2. Source	13
I.9. Danger et risque	14
I.9.1. Toxicité	14
I.9.2. Maladies professionnelles	18
I.9.3. Risque incendie et explosion	18
I.9.4. Réactivité	18
I.9.5. Risque pour l'environnement	18
I.9.6. Reconnaître le risque	18
I.10. Révention des risques	19
I.10.1. Substitution	19
I.10.2. Stockage	19
I.10.3. Protection collective	20
I.10.4. Protection individuelle	20

I.10.5. protection de l'environnement	22
Deuxième partie: Méthodes d'analyse de risques	
I.11. Définition du concept méthode d'analyse de risque	22
I.11.1. Objectif de méthode d'analyse de risque	22
I.11.2. Classification des méthodes d'analyse de risque	23
I.11.3. Les méthodes classique d'analyse de risque	23
I.11.3.1. La méthode HAZOP	23
I.11.3.1.1. L'objectif de la méthode HAZOP	23
I.11.3.1.2. Programme	24
I.11.3.1.3 Principe généraux de la méthode HAZOP	24
I.11.3.1.4. Description de la méthode	24
I.11.3.1.5. Déroulement	24
I.11.3.1.6. Les avantages et les limites	24
Chapitre II : Modélisation moléculaire d'élimination du benzène par les supra molécules	
Première partie : Les supramolécules	
II.1. Introduction	28
II.2. Le système hôte macrocycliques	28
II.2.1. Les pillararènes	28
II.2.1.1. Les propriétés structurales des pillararènes	29
II.2.1.2. La synthèse du pillar[5]arènes	30
II.2.1.3. Les applications des pillararènes	31
II.2.2. Les cyclodextrines	31
II.2.3. Les cucurbituriles	32
II.3. Complexes d'inclusion	33
II.3.1. Forces Régissant sur la Complexation	34
II.3.1.1. Les liaisons hydrogène	34
II.3.1.2. Les interactions de van des Waals	34
II.3.1.3. Les interactions π	35
II.3.1.4. Les interactions ioniques	35
Deuxième partie : Modélisation moléculaire	35
II.4. Introduction	35
II.4.1. L'équation et principe de résolution	36
II.4.1.1. Equation de Schrödinger	36
II.4.1.2. L'approximation de Born Oppenheimer	36
II.4.1.3. L'approximation d'orbitales moléculaires	37
II.4.1.4. L'approximation LCAO	37
II.5. Méthodes AB-INITIO	39
II.6.1. La méthode de la densité fonctionnelle	40
II.7. Méthodes semi-empiriques	41
Chapitre III : Résultat et discussion	
III.1. Première partie : Analyse de risque par la méthode HAZOP	
III.2. Etablissement des critères d'acceptabilité	48
III.3. Evaluation de la criticité	49

III.4. Application de la méthode HAZOP sur la colonne de fractionnement de benzèneC54	49
III.4.1. Les caractéristiques de benzène sue la colonne C54	49
III.5. Application de la méthode HAZOP sur la colonne n°2 de benzène	50
III.6. Analyse des tableaux HAZOP de la colonne de fractionnement de benzèneC54	58
Deuxième partie : Etude théorique de l'élimination du Benzène par les supramolucules	
III.7. Introduction	59
III.8. Détails de calcul	59
III.9. Analyses des orbitales moléculaires frontières	64
III.10. Nature des interactions non covalente	68
III.11. Conclusion	69
Conclusion Générale	73

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La production croissante d'hydrocarbures aromatiques à partir du pétrole est principalement due à la demande croissante sur le marché des grands intermédiaires chimiques et à l'utilisation de procédés de reformage et de pyrolyse des essences, qui permettent d'obtenir des coupes riches en composés aromatiques. Ces hydrocarbures aromatiques, tels que le benzène, le toluène et les xylènes, sont utilisés principalement dans la fabrication de carburants et comme matières premières pour de nombreuses synthèses pétrochimiques.

L'extraction des BTEX à partir du pétrole s'est développée à partir des années 1950, en raison de la demande croissante en benzène et xylène, qui étaient auparavant obtenus à partir de la distillation du charbon. Cela a suscité un intérêt croissant pour les hydrocarbures aromatiques d'origine pétrolière.

Parmi ces hydrocarbures aromatiques, le benzène est largement utilisé dans l'industrie chimique comme solvant et précurseur. Il est utilisé dans la fabrication de plastiques, résines, fibres synthétiques, caoutchoucs, colorants et produits pharmaceutiques. Cependant, le benzène est hautement toxique et cancérigène, ce qui nécessite une réglementation stricte de son utilisation pour réduire les risques pour la santé et l'environnement.

Dans ce contexte, notre travail vise à prévenir les risques associés au benzène en utilisant la méthode HAZOP (Hazard and Opérabilité Study).

Cette approche systématique permet d'identifier, d'évaluer et de prévenir les risques liés aux procédés industriels. Elle examine en détail les systèmes et les processus pour détecter les défaillances potentielles, les erreurs de conception, les situations anormales et les scénarios d'accidents possibles.

Les résultats de l'étude HAZOP permettent de proposer des mesures préventives telles que l'amélioration de la conception des équipements, l'ajout de systèmes de contrôle et de protection, l'optimisation des procédures de travail, la formation du personnel et l'élaboration de plans d'intervention d'urgence.

En outre, notre étude se concentre également sur l'élimination du benzène par les supramolécules, qui sont des assemblages moléculaires complexes formés par des interactions non covalentes. Les supramolécules présentent des propriétés spécifiques qui peuvent être

Introduction générale

exploitées pour la capture et la séparation de différents composés chimiques, y compris le benzène.

Les stratégies courantes pour l'élimination du benzène par les supramolécules comprennent l'utilisation de récepteurs hôtes dotés de sites de reconnaissance spécifiques pour se lier aux composés chimiques, ainsi que la réaction chimique des supramolécules avec le benzène pour le convertir en produits non toxiques ou plus facilement éliminables.

L'étude théorique de l'élimination du benzène par les supramolécules implique souvent des simulations informatiques et des calculs théoriques pour comprendre les interactions moléculaires et prédire l'efficacité des supramolécules. Les techniques de modélisation moléculaire, telles que les calculs de chimie quantique, sont utilisées pour évaluer les propriétés des supramolécules et prédire leur performance dans l'élimination du benzène.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres qui abordent différents aspects de notre étude. Le premier chapitre se concentre sur la présentation de l'unité 200, les produits aromatiques qu'elle produit et les risques associés à ces produits. Nous discutons également des mesures de prévention mises en place pour atténuer ces risques.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des propriétés des molécules hôtes utilisées et à leurs applications. Nous examinons en détail les caractéristiques de ces molécules et explorons leurs différentes utilisations potentielles. De plus, nous explorons les méthodes de la chimie théorique utilisées pour étudier les complexes d'inclusions formés entre le benzène et les macrocycles utilisés.

Enfin, le troisième chapitre est réservé à la discussion des résultats que nous avons obtenus tout au long de notre étude. Nous analysons les données recueillies, les interprétons et tirons des conclusions pertinentes.

CHAPITRE I :

***Risques et production du benzène au niveau
de l'unité 200 RA₁K***

I.1.Introduction

Une raffinerie de pétrole est un complexe industriel où s'effectue le raffinage du pétrole qui permet d'obtenir une très grande variété de produits gazeux (Butane, Propane), solides (bitume et les graisses) et carburants (les essences, les gasoils et kérosènes).

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 (18,5 millions t/an), ainsi que le brut réduit importé (277.000 t/an).

Elle est aménagée sur une superficie de 256 hectares avec un effectif d'environ 2000 travailleurs.

La figure. I.1 ci-dessous montre la situation géographique de RA1K :

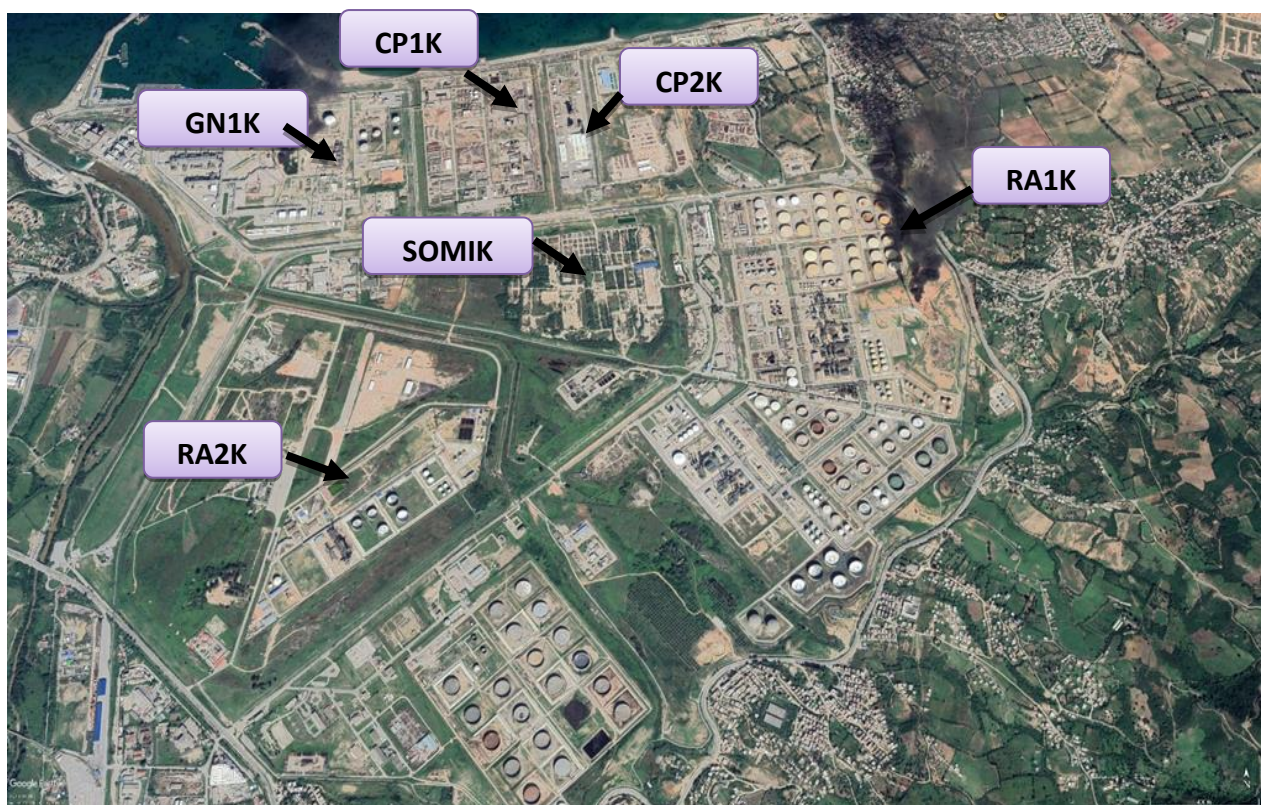


Figure. I. 1. La localisation géographique de la raffinerie de Skikda.

I.2. Les interconnexions de la raffinerie de Skikda

Les produits entrés et les produits finaux de la raffinerie sont représentés ci-dessous :

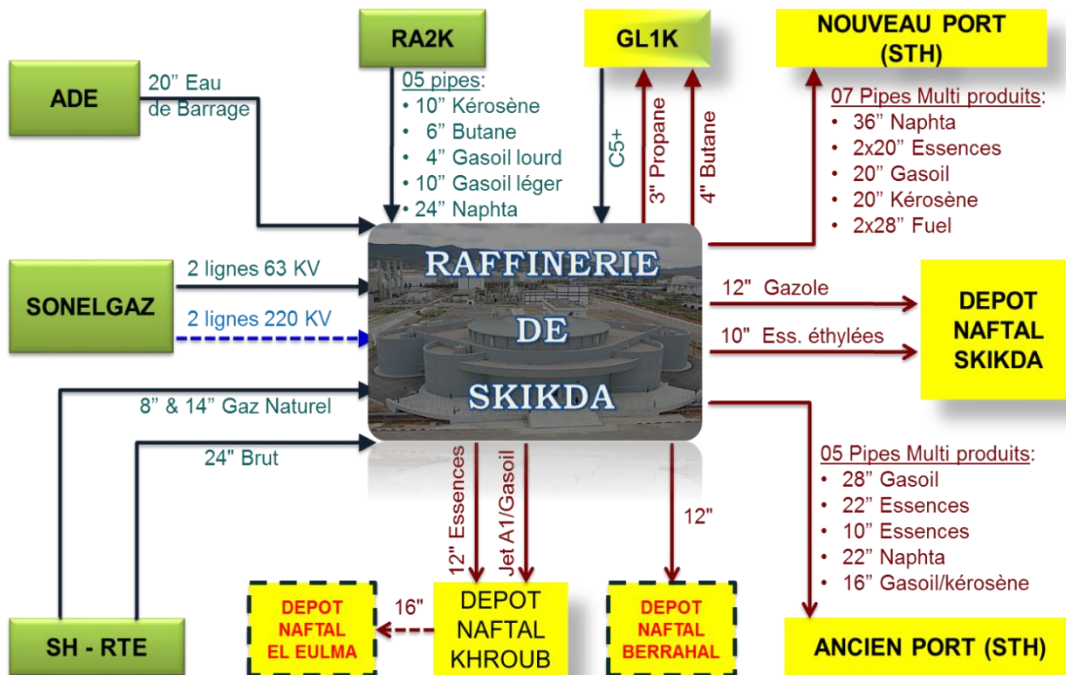


Figure. I.2. Interconnexions de la raffinerie de Skikda

I.3. Description des installations du complexe RA1K

Elle comprend :

I.3.1. Les unités de production

- **Unité 10/11 de distillation atmosphérique (TOPPING)**

Le topping ou distillation atmosphérique a pour but de fractionner le brut en différentes coupes stabilisées, pouvant être utilisées pour l'obtention de produits finis (naphta-gaz oil JetA1) ou devant alimenter d'autres unités situées en aval (Magnaforming, platforming, gaz plant).

- **Magnaforming et platforming U 100 et 103**

Le Magnaforming et platforming a pour but de transformer le naphta moyen et lourd obtenu à partir du topping en un produit (reformat) qui va être utilisé par la suite comme charge pour les unités d'aromatiques (unités 200 et 400). Cette transformation qui a pour

conséquence une augmentation de l'indice d'octane de 45 à 99 permet aussi d'utiliser le réformât obtenu pour la fabrication des essences.

▪ **Unité 30/31 et 104 de traitement et séparation des gaz (GPL)**

Ces unités ont pour but de séparer à partir des GPL obtenus des unités topping et Magnaforming ainsi que platforming, le butane et le propane commercial, le reste est utilisé comme fuel gaz.

▪ **Extraction des aromatiques U 200**

Cette unité utilise une charge obtenue à partir de l'unité de Magnaforming, par extraction au sulfonant, elle permet de séparer le benzène et le toluène des autres familles d'hydrocarbures.

Le mélange benzène toluène est ensuite fractionné en vue de l'obtention de produits à très haute pureté.

▪ **Cristallisation du paraxylène U 400**

Cette unité utilise aussi une charge venant de l'unité de Magnaforming, elle permet par cristallisation de séparer le para xylène des autres xylènes (méta, ortho) et éthylbenzène. Le para xylène est commercialisé sous forme de mélange xylène pouvant être utilisé comme solvant pour la fabrication des peintures...

▪ **Production de bitume U 70**

Cette unité est constituée de deux sections :

La section bitume routier : elle produit par distillation sous vide d'un brut réduit importé, du bitume routier.

La section bitume oxydé : cette section utilise comme charge une partie du bitume et du sloop wax produit avec de l'air dans un réacteur.

▪ **Unité de stockage, mélange et expédition U600**

La raffinerie possède une capacité de stockage de 2.500.000 m³ environ. L'unité comprend tous les équipements nécessaires au mouvement blending et exportation des produits finis à travers des lignes portuaires, des lignes terrestres, et des pipes.

▪ **Centrale thermoélectrique et utilités CTE**

La C.T.E se compose de onze (11) sections à savoir :

- Section 62 « Production eau déminéralisée » ;
- Section 1010 « Eau déminéralisé » ;
- Section 1020 « Tours de refroidissement de l'eau » ;
- Section 1030 « Le stockage et le pompage de l'eau de barrage ou de l'eau potable » ;
- Section 1040 « Le stockage et le pompage de l'eau anti-incendie » ;
- Section 1050 « La génération de la vapeur Chaudières » ;
- Section 1060 « La récupération et le traitement du condensât » ;
- Section 1070 « Système fuel-gaz » ;
- Section 1080 « La production de l'air sec et l'air instrument » ;
- Section 1100 « Récupération des hydrocarbures » ;
- Section 1110 « Production de l'azote

I.4. Organisation de complexe RA1K

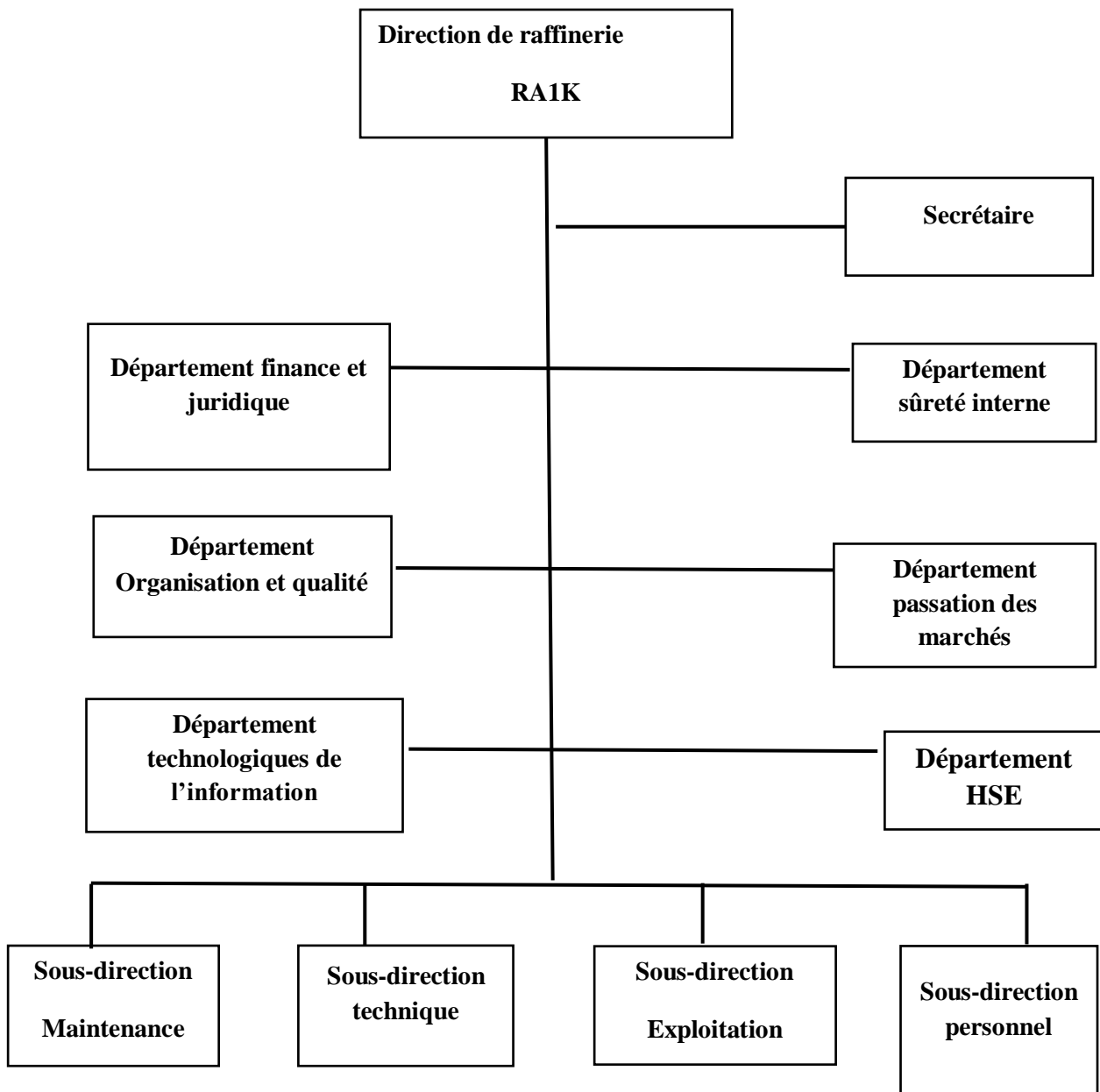


Figure. I.3 . l'organigramme de la raffinerie e Skikda 2020. [1]

I.5. Laboratoire de contrôle et d'analyse

La raffinerie comprend un laboratoire dont la fonction d'analyse concerne les produits entrants, produits finis et semi finis mais aussi le suivi des effluents générés par les activités.



Figure. I.4 . Photo du laboratoire de la raffinerie de Skikda.

I.6.Description de l'unité 200

L'unité d'extraction des aromatiques a été projetée pour extraire de l'essence reformée des aromatiques qui seront fractionnées ensuite en benzène et toluène pur.

La charge est constituée par la coupe de reformât léger provenant de l'unité 100 (reforming 1)

Elle est divisée en cinq sections :

- La distillation extractive
- La récupération de solvant
- La régénération de solvant
- Le traitement à la terre

Et la section de notre travail est : le fractionnement des aromatiques

I.6.1.Le fractionnement des aromatiques (la séparation de benzène et toluène)

La charge une fois traitée, sort du fond de la colonne à la terre et entre dans les colonnes de benzène C7 et C54 au niveau de 30^{ème} plateau.

Une partie de produit des têtes de ces colonnes, après condensation dans les aérons-réfrigérants est récupéré dans les ballons V 64 et V 55 puis, il est utilisé comme reflux total.

L'autre partie est envoyée vers le bac S 32 (le bac de charge de l'unité) pour réduire la concentration des non- aromatiques dans la colonne (le débit est relié avec les résultats d'analyse pour chaque quart).

PREMIERE PARTIE : Les hydrocarbures aromatiques

I.7.Introduction

Un hydrocarbure aromatique ou arène est un hydrocarbure dont la structure moléculaire comprend un cycle possédant une alternance formelle de liaisons simple et doubles, et respectant la règle de Huckel sur l'aromaticité. Le qualificatif <aromatique> fut attribué à ces molécules avant la découverte du phénomène physique d'aromaticité, du fait qu'elles dégagent une odeur en général douce. la configuration aromatique de six atomes de carbone est nommée cycle benzénique, d'après le plus simple hydrocarbure aromatique possible, le benzène .le hydrocarbure aromatique peuvent être monocyclique ou polycyclique.[3]

I.7.1. Définition

Les produits aromatiques sont des produits pétroliers spécifiques composés d'atomes de carbone et d'hydrogéné. Ils regroupent tous les composés renferment un ou plusieurs cycles benzéniques. Le plus simple est le benzène de formule (C_6H_6).

Les composés utilisés comme solvants comportant généralement un seul cycle benzénique avec une ou plusieurs chaînes latérales comme le toluène, les xylènes, benzène. [4]

I.8.Les différents Polluants Surveillent

I.8.1. Benzène



Figure. I.6. structure 2D et 3D de benzène

I.8.1.1. Physico-chimie

Le benzène (formule : C_6H_6) est un liquide volatil, avec une odeur aromatique. En fonction de l'environnement, du climat et de la concentration d'autres polluants, sa durée de vie dans l'atmosphère varie de quelques heures à quelque jour. La réaction avec les radicaux d'hydroxyle est sa voie de dégradation la plus importante mais il peut être aussi lessivé de l'air par la pluie (il est légèrement soluble dans l'eau).

I.8.1.2. Source

Il peut être émis lors de la synthèse chimique d'hydrocarbures aromatiques substitués (éthylbenzène, phénol, cyclohexane...) et par les fours de cokerie. Outre ces sources industrielles, le benzène est présent naturellement dans le pétrole brut et l'essence. Les sources majeures d'émission sont les gaz d'échappement automobile mais aussi l'évaporation de l'essence pendant son stockage, son transport et sa distribution. La combustion du bois et d'énergies fossiles peut contribuer également à l'émission de benzène

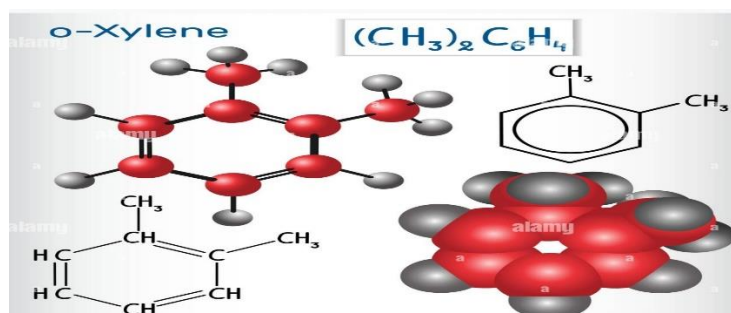
I.8.2. Xylène

Figure. I.7. structure 2D et 3D de xylène

I.8.2.1. Physico-chimie

Le xylène ($(CH_3)_2-C_6H_4$) s'évaporent et brûlent facilement, ils sont peu solubles dans l'eau. Ils peuvent être dégradés par photo oxydation dans l'atmosphère

I.8.2.2. Source

Le xylène ne sont pas présents naturellement dans l'environnement, excepté dans la fumée de forêt. Les sources anthropiques de xylènes sont le raffinage du pétrole et l'utilisation de dissolvants. Il est également présent dans les gaz d'échappement automobile et est émis par évaporation pendant le transport et la distribution d'essence. Les biogaz issus de la décomposition de déchets industriels et municipaux peuvent contenir également des xylènes.

I.8.3. Toluène

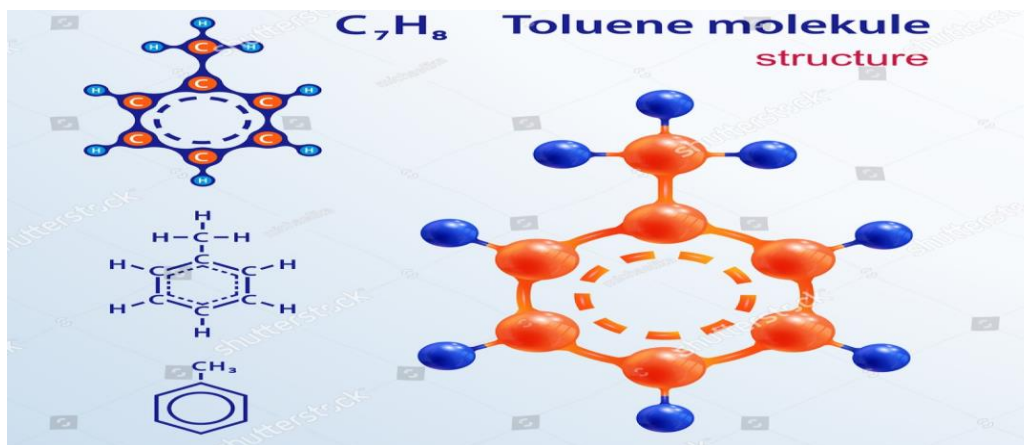


Figure. I.8. structure 2Det3D de toluène

I.8.3.1. Physico-chimie

Le toluène ($C_6H_5-CH_3$) est un liquide non corrosif et volatil avec une odeur aromatique. Il est hautement volatil et faiblement soluble dans l'eau .c'est l'hydrocarbure le plus abondant dans la troposphère ou sa réaction avec les radicaux hydroxyles est le mécanisme principal de sa destruction (durée de vie de plusieurs jours l'été à plusieurs mois l'hiver).

I.8.3.2. Source

Le toluène est produit principalement par la conversion catalytique du pétrole, l'aromatisation d'hydrocarbures aliphatiques et par les fours de cokerie. Il a plusieurs usages industriels (peinture, caoutchouc, imprimerie, cosmétiques, adhésif et résine, réactif pour synthèse d'autres produits chimiques, constituant de carburants).outre ces source industrielles, il est également présent dans de nombreux produits ménagers (à des taux moyens de 12%).

La plus grande source d'émission est l'usage d'essence. Les usages domestiques, diluants et la fumée de cigarette représentent la source principale de toluène dans l'environnement intérieur. [5]

I.9. danger et risque

I.9.1.toxicité

Les solvants présentent des caractéristiques communes plus ou moins marquée selon la substance et en même temps des propriétés toxicologiques propres à chaque produit

Les effets communes incluent une irritation principalement de la peau et des muqueuses (oculaire et respiratoire) en cas d'exposition uniques ou répétée, des troubles neurologiques aigus (sommolence, ébriété, céphalée, coma..) en cas d'exposition à des concentration élevées, et surtout une atteinte neurologique plus progressive en relation avec des expositions répétées Cette encéphalopathie se traduit notamment d'aggravation progressive tant que l'exposition persiste. Le benzène doit être mis à part du fait de sa toxicité spécifique important pour les cellules sanguines, il peut entraîner des réduction du nombre de globules rouges, blancs ou de plaquettes ainsi que des leucémies pour des expositions répétées même à faible dose.

Certains hydrocarbure aromatique dont le toluène, provoquent des lésions de cellules auditives et peuvent entraîner des troubles de l'audition ; ceux-ci seront aggravés par l'exposition concomitante au bruit.

I.9.2. Maladies professionnelles

L'exposition des salariés aux hydrocarbures aromatiques dans le cadre de leur activité professionnelle, peut provoquer des maladies reconnues et indemnisées par le régime général d'assurance maladie. Les hydrocarbures aromatiques apparaissent dans le tableau n°84 des maladies provisionnelles du régime général.il existe aussi des pathologies spécifiques liées à l'utilisation du benzène, du toluène, des xylènes et de tous les produit en renferment. Elles sont prises en compte dans le tableau n°4 et n°4 bis des maladies professionnelles de régime général.

Affections engendrées par les solvants organique liquides à usage professionnel : hydrocarbure liquides aliphatiques ou cycliques saturés ou insaturée et leur mélanges ; hydrocarbures halogènes liquides ; dérivés nitrés des hydrocarbures aliphatique ; alcoolés, glycols ; éthers de glycol ; cétones ; aldéhydes ; éthers aliphatiques et cyclique, dont le tétahydrofurne ; esters, diméthylformamide et acétonurie et propionitri





























Tableau I.1 . maladies professionnels

Date de création :22 juillet		dernière mise à jour :25 mars 2007
Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste limitative des travaux susceptible de provoquer ces maladies
<p align="center">A</p> <p>Syndrome ébrieux ou narcotique pouvant aller jusqu'au coma. Dermites, conjonctivites irritatives. Lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épi cutané.</p> <p align="center">B</p> <p>Encéphalopathies caractérisées par des altérations de la fonction cognitive, constituées par au moins trois des six anomalies suivants :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ralentissement psychomoteur - Trouble de la dextérité, de la mémoire, de l'organisation visuospatiale,des fonction exécutives, de l'attention, et ne s'aggravant pas après cessation de l'exposition au risque. <p>Le diagnostic d'encéphalopathie toxique sera établi, après exclusion des trouble cognitifs liés à la maladie alcoolique, par des teste psychométriques et confirmé par la répétition de ces teste au moins six mois plus tard et après au moins six mois sans exposition au.</p>	<p>7jours</p> <p>7jours</p> <p>15jours</p> <p>1ans (sous réserve d'une durée d'exposition d'au moins 10ans)</p>	<p>Préparation, emploi, manipulation des solvants.</p> <p align="center">B</p> <p>Traitement des résines naturelles et synthétiques. Emploi de vernis, peintures, émaux, mastics, colles, laques. Production de caoutchouc naturel et synthétique. Utilisation de solvants comme agents d'extraction, d'imprégnation, de nettoyage, comme décapants, dissolvants ou diluants. Utilisation des solvants en tant que réactifs d'élaborations, dans les synthèses organique, en pharmacie, dans les cosmétiques.</p>

Tableau. I.2. régime général

Affections gastro-intestinales provoquées par le benzène, le toluène, les xylènes et tous les produits en renfermant		
Date de création : Décret du 22 juillet 1987		
Dernière mise à jour : –		
Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Troubles gastro-intestinaux apyrétiques accompagnés de vomissements à répétition.	7 jours	<p>Opérations de production, transport et utilisation du benzène, du toluène, des xylènes et autres produits en renfermant, notamment :</p> <ul style="list-style-type: none"> – production, extraction, rectification du benzène, du toluène et des xylènes et des produits en renfermant ; – emploi du benzène, du toluène et des xylènes pour la production de leurs dérivés, notamment en organosynthèse. Préparation des carburants renfermant du benzène, du toluène et des xylènes, transvasement, manipulation de ces carburants, travaux en citerne ; – emplois divers du benzène, du toluène et des xylènes comme dissolvants des résines naturelles ou synthétiques ; – production et emploi de vernis, peintures, émaux, mastics, encres, colles, produits d'entretien renfermant du benzène, du toluène et des xylènes ; – fabrication du simili-cuir ; – production, manipulation et emploi des dissolutions de caoutchouc naturel ou synthétique ou des solvants d'avivage contenant du benzène, du toluène, des xylènes ; – autres emplois du benzène, du toluène, des xylènes ou des produits en renfermant comme agents d'extraction, d'élution, d'imprégnation, d'agglomération ou de nettoyage et comme décapants, dissolvants ou diluants ; – opérations de séchage de tous les produits, articles, préparations, substances où le benzène, le toluène, les xylènes (ou les produits en renfermant) interviennent comme agents d'extraction, d'élution, de séparation, d'imprégnation, d'agglomération, de nettoyage, de concentration et comme décapants, dissolvants ou diluants ; – emploi du benzène comme déshydratant des alcools et autres substances liquides ou solides ; – emploi du benzène comme dénaturant ou réactif de laboratoire.

Tableau. I.3 . les paramètres des hydrocarbures aromatiques

Substance	N° CAS	Système d'étiquetage préexistant (règlement CLP modifié, annexe VI, tableau 3.2)		Règlement CLP modifié (annexe VI, tableau 3.1)	
		Symbole(s) et indication(s) de danger	Phrase(s) de risque	Pictogramme(s) et mention d'avertissement	Mention(s) de danger et mention additionnelle de danger
Benzène	71-43-2	  F - Facilement inflammable T - Toxique	R11 R45 R46 R48/23/24/25 R65 R36/38	   DANGER	H225 H350 H340 H372 H304 H319 H315
Toluène	108-88-3	  F - Facilement inflammable Xn - Nocif	R11 R63 R48/20 R65 R38 R67	   DANGER	H225 H361d H304 H373 H315 H336
Xylène (ortho, méta, para, mélange)	95-47-6 108-38-3 106-42-3 1330-20-7	 Xn - Nocif	R10 R20/21 R38	  ATTENTION	H226 H332 H312 H315
Éthylbenzène	100-41-4	  F - Facilement inflammable Xn - Nocif	R11 R20	  DANGER	H225 H332
Cumène (ou isopropylbenzène)	98-82-8	  Xn - Nocif N - Dangereux pour l'environnement	R10 R65 R37 R51/53	    DANGER	H226 H304 H335 H411
Mésitylène (ou 1, 3,5-triméthylbenzène)	108-67-8	  Xi - Irritant N - Dangereux pour l'environnement	R10 R37 R51/53	   ATTENTION	H226 H335 H411

I.9.3. Risque incendie et explosion

Ces solvants inflammables et ont tendance à accumuler les charges électrostatiques, c'est l'un des risques technologiques importants lié à leur utilisation. A température ambiante, en présence d'une flamme nue, d'une étincelle ou d'une source de chaleur importante, ils s'enflammeront instantanément. Les vapeurs d'hydrocarbures aromatiques peuvent former avec l'air des mélanges explosifs.



Figure. I.9. risque incendie

I.9.4. Réactivité

Dans des conditions normales d'utilisation, ce sont des produits stables. Ils peuvent cependant réagir violemment avec les agents oxydants forts tels que les mélanges sulfone-chromiques ou nitrochromiques. Ils ne corrodent pas les métaux usuels mais attaquent certains caoutchoucs et matières plastiques telles que le polychloroprène, le polyéthylène, le caoutchouc naturel, le caoutchouc nitrile, le caoutchouc butyle.

I.9.5. Risque pour l'environnement

Les hydrocarbures aromatiques, comme tous les solvants pétroliers, sont tous des composés organiques volatils (COV). Leur vaporisation dans l'atmosphère contribue à la production d'ozone dans la troposphère par réaction photochimique, augmentant ainsi le risque pour les personnes asthmatique ou souffrantes respiratoires.

. En cas de rejet dans un milieu aquatique, un faible se dissoudra dans l'eau, le reste surnageant à la surface. Leur biodégradabilité est faible et les produits aromatiques sont toxiques pour les organisations aquatiques.

I.9.6.Reconnaitre le risque

En première approche, les dangers intrinsèques de l'hydrocarbure aromatique seront identifiés par leur étiquetage.

Dans de nombreux cas, les indications portées par l'étiquette ne sont pas suffisantes et il est important de connaître plus précisément la composition du mélange. L'outil d'information disponible sur les lieux de travail est la fiche de données de sécurité du produit, fiche qui doit être obligatoirement jointe à la livraison pour le produit dangereux. En complément, de nombreux écrits sont disponibles sur les solvants et permettent une information précise sur les dangers du produit aromatique. Mais la connaissance des produits ne suffit pas, il faut détailler la manière de les utiliser et donc analyser le poste de travail ainsi que tout le cheminement des produits de leur réception à leur élimination.

I.10.Prévention de risques

I.10.1. Substitution

La substitution des solvants aromatique les plus dangereux doit être étudiée

Le benzène, classé cancérigène, a ainsi été substitué dans la plupart de ses applications par le xylène, par le cyclohexane ou par solvants pétroliers. Il reste cependant présent dans les carburants automobiles à raison de 1% volumique maximum, dans l'industrie chimique comme produit de base pour la fabrication d'intermédiaires de synthèse ou dans certains laboratoires d'analyse et de recherche.

I.10.2. Stockage

Il faut s'efforcer de minimiser l'emploi des hydrocarbures aromatique. On veillera, par exemple, à ne stocker que les quantités nécessaires à l'utilisation. Le stockage est généralement effectué dans des récipients métalliques fermés (futs ou containers qui sont entreposés dans des locaux spécifiques, munis de ventilation générale, à l'abri de tout source d'ignition ou de chaleur).

Le verre peut aussi être utilisé pour des petites quantités si les récipients sont protégés par une enveloppe métallique résistante. Pour de grandes quantités, on peut stocker en vrac dans des bacs qui posséderont un toit ou un écran flottant pour éviter toute émission à l'atmosphère. Tous les locaux de stockage doivent être munis de cuvette de rétention ayant la capacité de contenir au moins le contenu du plus grand réservoir ou la moitié de la totalité des réservoirs stockés.

I.10.3. Protection collective

Autant que faire se peut, les opérations industrielles doivent être effectuées en circuit fermé. Toutes les installations électriques, y compris l'éclairage, des locaux ou peuvent être présentes des vapeurs d'hydrocarbures aromatiques doivent être adaptées à la zone de risque, conformément aux directives européennes ATEX (atmosphère explosif). Il faut éviter toute accumulation d'électricité statique (en veillant à l'équipotentialité et à la mise à la terre des installations) et interdire de fumer dans les locaux. Les locaux de travail seront correctement ventilés (ventilation générale). Les quelque manipulation manuelles inventable doivent être effectuées à un poste de travail muni d'un positif d'aspiration des vapeurs à leur source d'émission. Dans la pratique il est recommandé de minimiser l'exposition respiratoire dans les locaux de travail en respectant les valeurs limites d'exposition professionnelle du tableau ci-dessous.

Tableau I.4. Valeur limites d'exposition professionnelle

Substance	N°CAS	VL8h (ppm)	VL8h (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)
Benzène	71-43-2	1	3.25	/	/
Toluène	108-88-3	50	192	100	384
Xylènes	95-47-6(ortho)	50	221	100	442
	108-38-3(méta)	50	221	100	442
	109-42-3(para)	50	221	100	442
	1330-20-7(mélange)	50	221	100	442
Ethylbenzène	100-41-4	20	88.4	100	442
Cumène	98-82-8	20	100	50	250
Mésitylène	108-67-8	20	100	50	250

I.10.4. protection individuelle

Tout manipulation mettant en contact avec des produit aromatique ou des préparations en contenant doit s'assortir des précautions ci-dessous.

▪ Eviter l'inhalation des vapeurs

En cas d'urgence ou pour des travaux exceptionnels de courte durée dans des atmosphères polluées par des solvants aromatique, il est nécessaire de porter un appareil de protection respiratoire. En cas d'utilisation de masque à cartouche, le type de filtre est désigné par le marquage A1, A2, ou A3 (le chiffre représente la capacité de piégeage, sachant que la classe 3 correspond à la plus grand capacité de piégée) accompagné d'une bande de couleur marron .en cas d'application par pulvérisation, un filtre de type A2P2 (bandes marron et blanc) est recommandé.

▪ Eviter le contact cutané

Dès lors qu'il y a probabilité de contact avec la main, il s'avère indispensable de porter des gants de protection appropriés à la tache effectuée et au produit manipulé. Le tableau ci-dessous présente, à titre indicatif, la résistance de matériaux constitutifs des gants à quelques solvants aromatique.

Tableau. I.5. résistance de matériaux.

	Caoutchouc butyle	Latex	néoprène	Nitrile	Polyéthylène	PVA ¹	PVC ²
Benzène	--	--	--	--	--	++	--
Toluène	--	--	--	--	--	++	--
Xylène	--	--	--	--	--	++	--
éthylbenzène	--	--	--	--	--	--	--
Cumène	--	--	--	=	/	/	--

++ : Recommandé (résistance supérieur à 8 heures)

+ : recommandé (résistance supérieur à 4 heures)

= : à utiliser avec précaution (courtes périodes d'utilisation, produits peu dangereux)

-- : le gant laisse passer le produit ou se dégrade

/ : Pas d'information

I.10.5. Protection de l'environnement

Les rejets atmosphérique de vapeur de solvants aromatiques sont fortement limités et réglementés dans le cadre des directives européennes dites COV, la directive 1999/13/ce et la directive 2004/42/ce. Les solvants aromatique usés ou souillés ne doivent pas être rejets dans le milieu naturel, ce sont souvent des produit qui ne se dégradent pas facilement et qui peuvent être recyclés par distillation en vue de leur réutilisation. Trop souillés, ils devront être détruits par incinération dans des centres de traitement.

Le choix de la méthode ou des méthodes nécessaires pour réaliser l'analyse du risque est primordial. I n'existe pas une méthode unique miraculeuse qui permettrait à toutes les entreprises de toutes tailles et de tous secteurs d'analyse leurs risques afin de déterminer les mesures de prévention.

Il existe donc des méthodes avec des objectifs différents, selon le besoin de l'entreprise dans la mise en place de son système dynamique de gestion des risque. [5]

DEXIEME PARTIE : Méthodes d'analyse de risques

I.11.Définition du concept « méthodes d'analyse des risques »

Les méthodes d'analyse des risques sont des outils permettant de mettre en place un support méthodologique sert à quantifier, et/ou à qualifier les dangers; reposant sur un certain nombre de données et d'informations sur le système analysé et son environnement ainsi que sur le phénomène étudié.

I.11.1. Objectifs des méthodes d'analyse des risques

Les méthodes d'analyse des risques ont pour objectif de :

a- Apprécier le niveau de dangerosité (risques et conséquences) d'une installation ;

b- Diminuer les risques techniques, pour

-Assurer et améliorer :

- la protection de l'exploitant ;
- la protection de l'environnement et des populations ;
- la qualité de la production ;
- la fiabilité de l'outil.

-Se conformer à la réglementation ;

-Faire des investissements appropriés au niveau des risques

I.11.2. Classification des méthodes d'analyse de risque

Il existe une grande variété de classements possibles. Bon nombre de typologies complémentaires auraient pu également être utilisées, En premier lieu, nous pouvons distinguer les méthodes existantes selon la nature des données recueillies. Nous pouvons distinguer ainsi : Les méthodes «quantitatives» et Les méthodes «qualitatives.

Une autre distinction possible réside dans la nature des résultats obtenus Où nous trouvons des approches « déterministes » et des approches « probabilistes », comme la figure suivante l'indique:

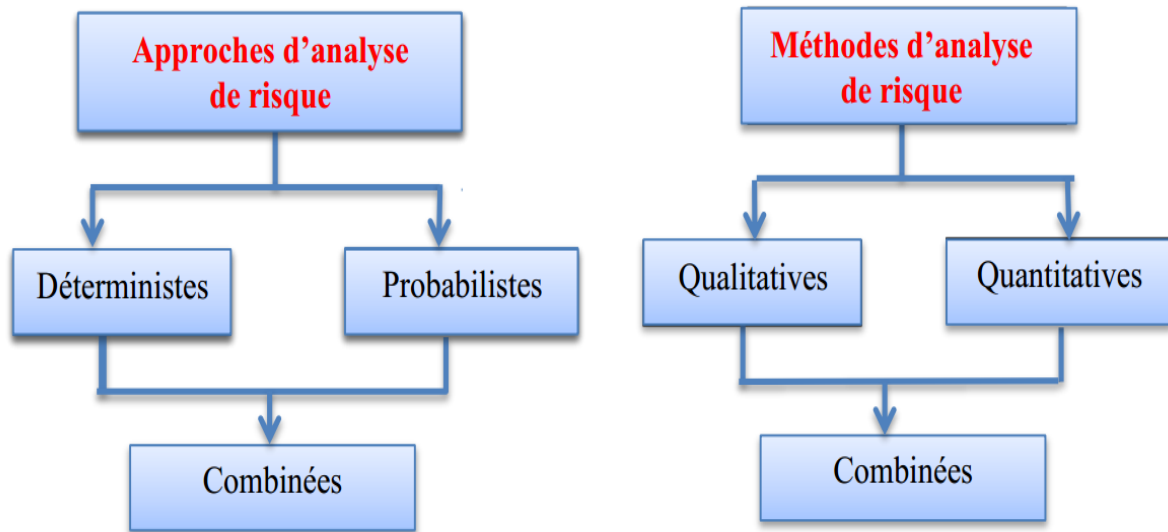


Figure. I.9. Typologies et Approches des méthodes d'analyse de risque[6]

I.11.3. les méthodes classiques d'analyse de risque

Les principales méthodes d'analyse de risque :

- L'analyse des risques sur schémas HAZOP

Dans notre mémoire en utilise la méthode HAZOP (Hazard and Operability Study)

I.11.3.1. La méthode HAZOP

I.11.3.1.1. l'objectif

La méthode HAZOP s'intègre dans une démarche d'amélioration de la sécurité et des procédés pour une installation existante ou en projet, avec ses avantages :

- Réalisation de l'étude au sien d'un groupe de travail rassemblant différents métiers : sécurité, exploitation, ingénierie, maintenance
- Méthode d'analyse systématique liée à l'installation avec circuits fluides
- Contribution au respect des normes en matière de sécurité [7]

I.11.3.1.2 programme

I.11.3.1.3. Principes généraux de la méthode HAZOP

- Définition, cadre d'application, historique de la méthode
- Notion de risque et d'opérabilité [8]

I.11.3.1.4. Description de la méthode

- Définition du système à étudier

- Prise de connaissance du système
- Eléments spécifiques à la méthode
- Présentation du tableau HAZOP
- Analyse des dysfonctionnements et mis en place de recommandations
- Quand utiliser HAZOP
- Application de la méthode sur un cas d'école [8]

I.11.3.1.5. Déroulement

- Préparation de l'étude
- Constitution et conduite du groupe de travail
- Suivi des recommandations du groupe de travail [9]

I.11.3.1.6. Les avantages et les limites

L'HAZOP est un outil particulièrement efficace pour le système thermo-hydraulique. Cette méthode présente tout comme (Analyse des modes de défaillance et de leurs effets) L'AMDE un caractère systématique et méthodique. Considérant, de plus simplement les dérives de paramètre de fonctionnement du système, elle évite entre autres de considérer, à l'instar de l'AMDE, tous les modes de défaillance possibles pour chacun des composants du système.

En revanche, L'HAZOP ne permet pas dans sa version classique d'analyser les événements résultant de la combinaison simultanée de plusieurs défaillances.

Par ailleurs, il est parfois difficile d'affecter un mot clé à une portion bien délimitée du système à étudier. Cela complique singulièrement l'identification exhaustive des causes potentielles d'une dérive. En effet, les systèmes étudiés sont souvent composés de parties interconnectées si bien qu'une dérive survenant dans une ligne ou maille peut avoir des conséquences ou à l'inverse des causes dans une maille voisine et inversement. Bien entendu, il est possible a priori de reporter les implications d'une dérive d'une partie à une autre du système. Toutefois, cette tâche peut rapidement s'avérer complexe.

Enfin, HAZOP traitant de tout type de risque, elle peut être particulièrement longue à mettre en œuvre et conduire à une production abondante d'information. [9]

Référence

- [1] manuel opératoire - U200-extraction des aromatiques
- [2] décision N°50 –RPC portant la mise en œuvre de l'organisation de la direction de la raffinerie RA1K
- [3] ([http:// goldbook.iupac.org/a00435.html](http://goldbook.iupac.org/a00435.html)),IUPAC, compendium of chemical terminology [gold book], oxford, Blackwell scientific publications, 1997, version corrigée en ligne (2019-) and 2eéd. (ISBN0-9678550-9-8)
- [4] Triollet, J. (2005). Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004 (French). Hygiène et sécurité au travail. Cahiers de notes documentaires, 199, 65-97.
- [5] Mesure des BTEX au voisinage des établissements de stockage et de distribution de carburant – Nouméa - du 20 juin au 04 juillet 2012
- [6] MMazouni, M. H. (2008). Pour une meilleure approche du management des risques: de la modélisation ontologique du processus accidentel au système interactif d'aide à la décision (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL).
- [7] Medjber, o., & Sarrai, a. (2022). Analyses des risques liés au turbocompresseur par l'application de la méthode hazop cas de sonatrach.
- [8] Mergueb, H., Remadi, R., & SARRAI, A. (2022). Analyse des Risque Par Méthode HAZOP Etude De Cas.
- [9] Debray, B., Chaumette, S., Descouriere, S., & Trommeter, V. (2006). Méthodes d'analyse des risques générés par une installation industrielle. Rapport Omega, 7, 91.

Chapitre II:

Modélisation moléculaire d'élimination par les supramolécules

Première partie : les supramolécules

II.1.Introduction

La chimie supramoléculaire est un domaine de recherche très important et prometteur notamment en raison de ses diverses applications en cosmétique, médecine, agro—alimentaire et dépollution. Jean M .Lehn, donaldJ.cram et charlstJ .Pedersen se sont vu attribuer le prix Nobel de chimie pour leurs travaux sur la reconnaissance moléculaire ayant introduit le concept de chimie hôte-invité.la chimie hôte-invité repose sur les interactions non –covalente ainsi il est important d'examiner la nature des assemblages moléculaire afin d'optimiser leur application. Parmi les systèmes représentatifs de la chimie supramoléculaire, on peut citer les cyclodextrines(CDs) [1], les cucurbituriles, les pillarènes et les calixarènesect etc...

Les complexes sont formés à partir d'une espèce réceptrice (hôte) qui consiste en un substrat moléculaire ou ionique (invité), par conséquent une ou plusieurs molécules peuvent être « encapsulées »dans une ou deux macrocycles. Cette inclusion ne s'accompagne en générale plus de la formation d'une liaisons covalent ou de coordination, du fait que leur énergies sont souvent beaucoup plus faibles que celles des liaisons covalentes,) [2] ainsi, les processus d'interaction et de reconnaissances moléculaires sont gouvernés par des forces dites faibles. Permet tous les hôtes potentiels.

II.2.Les systèmes hôte macrocycliques

II.2.1.Les pillararènes

Les pilla arènes sont des composés macrocycliques nouvellement synthétisés dont la structure est similaire à celle des Cali arènes et des cucurbituriles. En 2008, Ogoshi a synthétisés le premier pilla arène (1.4-diméthoxypillar [3] arène) en catalysant la transformation du 1.4-diméthoxybenzène avec du paraformldéhide à l'aide d'un acide de Lewis. Les pilla arènes sont consistés d'unités d'hydroquinones reliées en position para par des ponts méthylène [4]. Leur nom est déterminé par le nombre d'unités hydroquinones [n] qu'ils contiennent, noté P[n] de manière abrégée. Ainsi, le premier pilla arène synthétisé est le 1.4-diméthoxypillar [5] arène, qui contient cinq unités d'hydroquinones. Les pilla arènes sont compétitifs en tant que molécules hôtes en raison de leur facilité de synthèse, leur capacité de fonctionnalisation et leurs propriétés physique d'inclusion hôte-invité, avec des applications dans différentes domaines, notamment la détection chimique et la médecine.

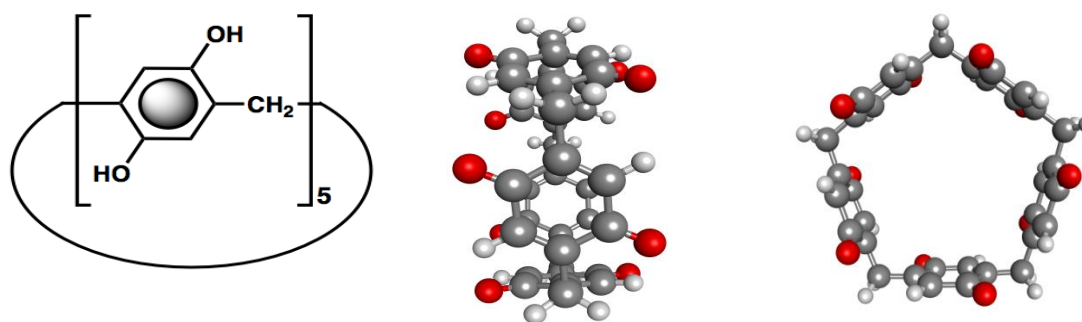
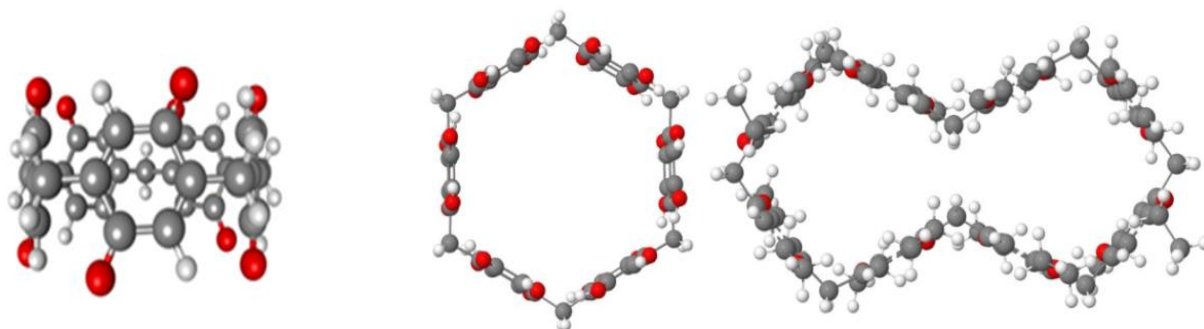


Figure. II.1. structure moléculaire du pillar[5] arène (code couleur : oxygène (rouge), carbone (gris), hydrogène (blanc))

II.2.1.1. Les propriétés structurales des pillararènes

Les propriétés structurales des pillararènes sont remarquables. Leur forme cylindrique symétrique comporte une cavité tubulaire à deux ouvertures de même dimension. La fonctionnalisation des groupes terminaux OH en synthèse organique permet d'obtenir de nouveaux dérivés des pillararènes. Ces composés possèdent une cavité riche en électrons π , ce qui leur confère une forte affinité vis-à-vis des molécules neutres et cationiques. Cette affinité est principalement due aux interactions cation- π et C-H- π . Les dimensions des cavités varient selon la structure du différent type de pillararènes. Par exemple, les dimensions de cavités des structures pillar[5]arènes, pillar[6]arènes et pillar[7]arènes sont respectivement de 4.7\AA , 6.7\AA et 8.7\AA . Les pillararènes comportant plus de 7 unités hydroquinones ($n=8-10$) possèdent deux pseudo-cavités, comme illustré sur la figure II.1. Les structures expérimentales du pillar[5] arènes et du pillar[6]arènes adoptent des géométries pentagonale et hexagonale, respectivement, comme représenté sur la figure arènes est proche de 109° , ce qui lui confère une stabilité géométrique remarquable.



Pillar[5] arènes

pillar[6] arènes

1.4-diéthypillar[8] arènes

Figure. II.2. Structures moléculaires expérimentales des macrocycles pillar [5] arènes, pillar [6] arènes et 1.4-diéthypillar [8] arènes

II.2.1.2.La synthèse du pillar[5]arènes

En 2008, Ogoshi et son équipe ont réussi la synthèse du 1.4-diméthoxypillar [5] arènes en condensant du 1.4-diméthoxybenzène avec du para-formaldéhyde en présence du catalyseur $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. La déprotection des groupes méthoxy à l'aide de tribromure de bore permet ensuite d'obtenir le pillar[5]arèneperhydroxylé final [7-8]. La réaction de cyclisation est effectuée en seulement trois minutes.

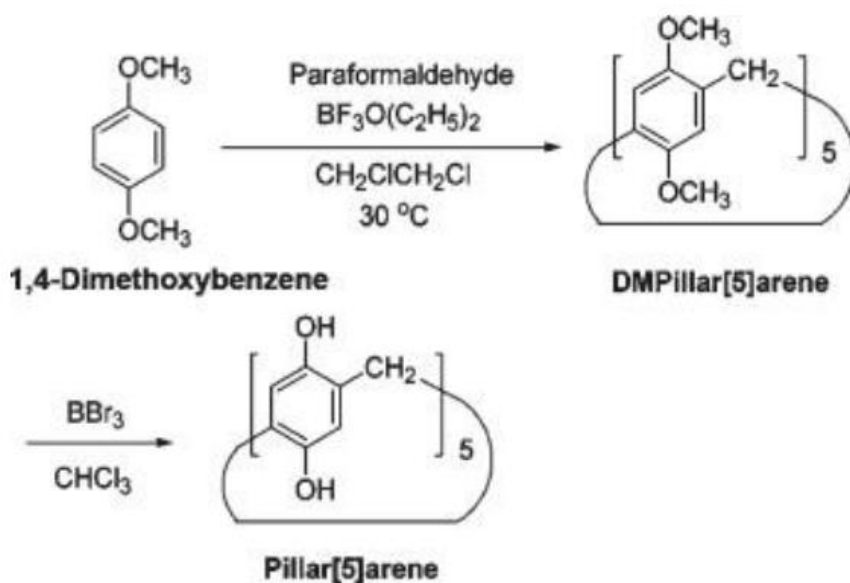


Figure. II.3. synthèse du pillar[5]arènes [9]

II.2.1.3. Les applications des pillararènes

Grace à leur synthèse facile à partir de réactifs couramment disponibles, leur fonctionnalisation simple et leur rendement élevé (71%) [10], les pillar[5] sont idéaux pour de nombreuses applications telles que l'administration de médicaments, le stockage, la détection moléculaire, la catalyse et l'assemblage supramoléculaire.

II.2.2. Les cyclodextrines

En ce qui concerne les cyclodextrines (CD), leur histoire remonte à plus d'un siècle et de nombreux chercheurs ont contribué à l'étude de ces molécules. En 1891, Villiers a observé que la digestion bactérienne de 1 Kg d'amidon produit 3g de substance cristalline ($C_6H_{10}O_5$) $2.5H_2O$ [11]. Il est probable que Villiers ait obtenu les deux macrocycles (δ -CD et β -CD), dont les propriétés physico-chimiques ressemblent à celle des celluloses, d'où le nom de "cellulosine" que Villiers leur a donné, les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques constitués de glucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques δ -1.4. Les cyclodextrines les plus connues sont δ -, β -, et α -cyclodextrines, constituées respectivement de 6, 7 et 8 unités glucopyranose (figure. II.4). Elles possèdent une cavité toroïdale dont le diamètre varie de 5 à 8 Å, ce qui leur permet d'encapsuler de nombreux composés organiques pour former des complexes d'inclusion. En plus d'être non-toxique, les propriétés de complexation de cyclodextrines se prêtent à diverses applications, notamment dans l'industrie pharmaceutique, l'environnement, l'industrie pharmaceutique, la cosmétique et l'administration de médicaments.

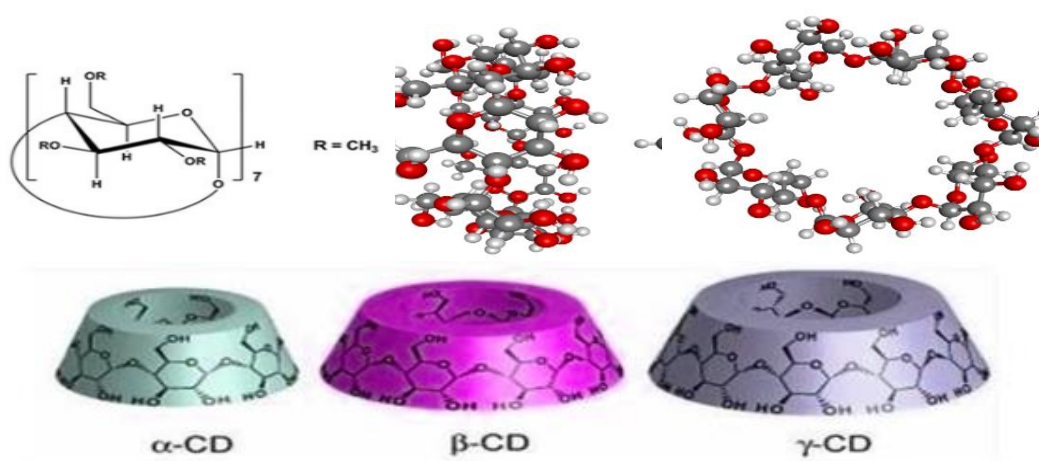


Figure. II.4. structure des cyclodextrine : α -CD (n=6), β -CD (n=7) et δ -CD (n=8)

II.2.3. Les cucurbituriles

Les cucurbituriles sont des composés macrocycliques [12-13] constitués d'unités de glycoluril ($=C_4H_2N_2O_4=$) reliées entre elles par des ponts méthylène ($-CH_2-$). Ces molécules tirent leur nom de leur ressemblance avec les citrouilles de la famille des cucurbitacées pour la première fois par Robert Behrens en 1905[14] en faisant réagir du glycoluril avec du formaldéhyde, mais leur structure n'a été élucidée qu'en 1981 avec la découverte de la cucurbiturite[6].

Les cucurbituriles, souvent notés cucurbituril[n] (ou n représente le nombre d'unités de glycoluril), sont des macrocycles hôtes qui peuvent encapsuler de nombreux composés neutres et cationiques. Ils sont également abrégés en Q[n] ou simplement (Qn) [15]. La famille des cucurbituriles s'est enrichie avec la découverte de nouvelles structures, notamment le Q[5], Q[6] et le Q[7] par Kim Kimoon et ses collaborateurs en 2000. Leur propriété de reconnaissance moléculaire et leur faible toxicité ont stimulé le développement rapide de la chimie hôte-invité des complexes à base de cucurbituriles[16]. Ils ont une gamme d'applications allant de l'administration de médicaments[17-18] et la détection chimique à la catalyse[19], en passant par l'électronique moléculaire.

La structure des cucurbituriles Q[6], Q[7] et Q[8] est très rigide en raison de la présence de deux groupements méthylènes pontant entre les unités de glycoluril, ce qui leur confère une capacité à former des complexes hôte-invité avec une affinité et une sélectivité élevées [20]. Les structures moléculaires de Q[5], Q[6] et Q[7], qui comportent des cavités dont le diamètre est respectivement de 4,4 Å, 5,8 Å et 7,3 Å. Sont illustrées sur la figure II.5. Le diamètre est respectivement de 4,4 Å, 5,8 Å et 7,3 Å. Sont illustrées sur la figure II.5.

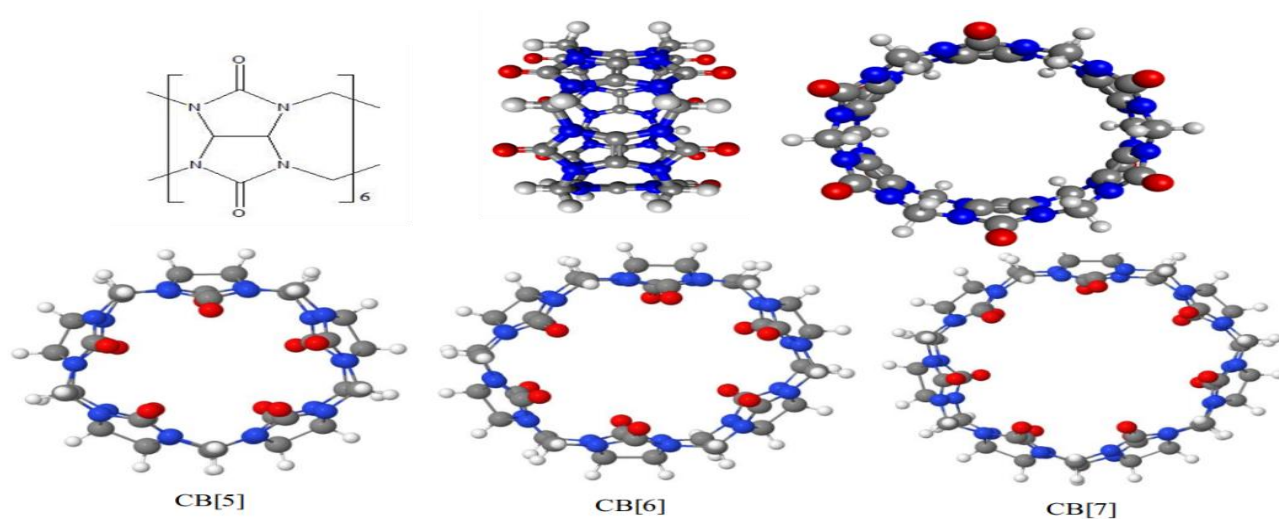


Figure. II.5. Structure moléculaire tridimensionnelle des cucurbituriles Q[5], Q[6] et Q[7]

II.3. Complexes D'Inclusion

Le terme "complexe d'inclusion" a été introduit en 1950[21], et est une espèce chimique formée par l'union de deux molécules ou plus. La molécule "hôte" est capable d'intégrer une molécule "invitée" dans sa lumière, ce qui entraîne une encapsulation stable sans formation de liaison covalente [22].

La Complexation fait intervenir des paramètres stériques, c'est-à-dire les dimensions et la géométrie des deux molécules qui interagissent]. La cavité doit être assez grande pour contenir la molécule invitée ou au moins une partie, mais pas trop grande pour que cette molécule ne se contente pas de traverser la cavité sans y établir d'interactions [23]

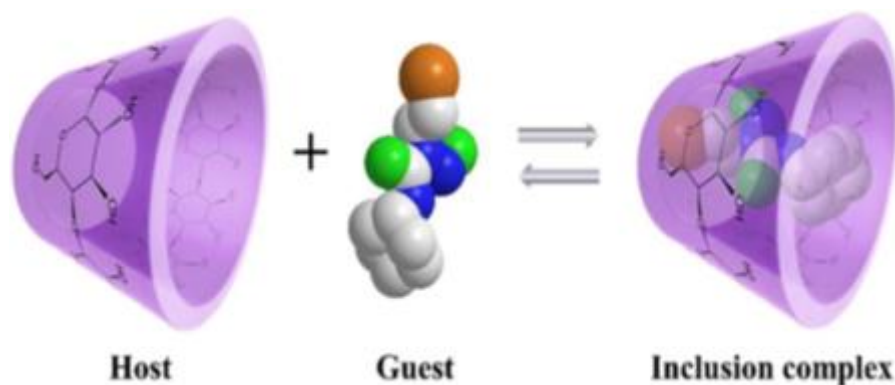


Figure II.6. Représentation illustrative de la formation d'un complexe d'inclusion.

II.3.1. Forces Régissant sur la Complexation

Le processus de formation des complexes hôte-invité est étroitement lié à la nature des interactions qui contribuent significativement à la stabilité du complexe formé. Ainsi, l'étude des interactions non-covalentes revêt une grande importance dans le domaine des sciences de matériaux, car elle permet d'élaborer de nouvelles architectures supramoléculaires avec des propriétés uniques. Le phénomène de Complexation résulte des interactions qui se développent entre la molécule hôte et invitée dont les principales [24] sont énumérées ci-dessous.

II.3.1.1. Les liaisons hydrogène:

Les liaisons hydrogène sont des interactions entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (F, O, Cl, N) qui confèrent une stabilité supplémentaire aux structures supramoléculaires. Elles peuvent être faibles, modérées ou fortes selon l'intensité de l'interaction électrostatique et les paramètres géométriques. Les énergies impliquées varient de quelques kilocalories par mole à plus de 40 kcal/mol. Les liaisons hydrogène sont essentielles dans de nombreux processus biologiques et chimiques, influençant la structure tridimensionnelle des molécules [25].

II.3.1.2. Les interactions de van der Waals:

Les forces de van der Waals sont des interactions électrostatiques faibles qui existent entre les molécules, les atomes ou les ions. Elles se décomposent en trois types principaux : les forces de Keesom entre deux dipôles permanents, les forces de Debye entre un dipôle permanent et un dipôle induit, et les forces de dispersion de London entre deux dipôles

induits. Ces forces sont attractives et décroissent rapidement avec la distance. Elles sont importantes dans de nombreux phénomènes chimiques et physiques tels que la cohésion des liquides et les interactions moléculaires dans les solides.

II.3 .1.3. Les interactions π :

Cette catégorie regroupe les interactions cation – π , anion – π , π – π et C-H – π

L'interaction cation- π résulte de l'interaction électrostatique stabilisante entre un cation et un cycle aromatique adjacent [26], leurs énergies sont relativement fortes et peuvent atteindre plusieurs dizaines de kilocalories par mole.

L'existence des interactions anion – π a été démontrée récemment, ces interactions se manifestent lorsqu'un anion se trouve au sommet d'un système π pauvre en électrons (hexafluorobenzène).

L'interaction π - π provient de l'empilement des systèmes π -délocalisés (orbitales π)

L'interaction CH... π joue un rôle très important en chimie organique et en biologie, son énergie d'interaction varie de 0.5 à quelques kilocalorie par mole.

II.3.1.4. Les interactions ioniques

Les interactions ioniques, qu'elles soient ion-ion ou ion-dipôle, sont des forces électrostatiques essentielles dans les systèmes macromoléculaires, notamment les protéines. Les interactions ion-ion se produisent entre des ions de charges opposées, tandis que les interactions ion-dipôle se forment entre un ion et la charge partielle d'une molécule polaire. Ces interactions contribuent à la stabilité des protéines en maintenant leur structure tridimensionnelle. Elles sont impliquées dans la formation de liaisons, la stabilisation des structures secondaires et la fixation des ligands. Les interactions ioniques agissent en combinaison avec d'autres forces, telles que les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes, pour déterminer les propriétés des protéines [26].

Deuxième partie : Modélisation moléculaire

II.4.Introduction

La modélisation moléculaire est aujourd'hui reconnue. en 1981 Kenichi Fukui et Roald Hoffmann reçurent le prix Nobel de chimie pour leurs travaux théoriques sur les réactions chimiques, de même qu'en 1992, Rudolph Marcus reçut le prix Nobel pour ses travaux théoriques sur le transfert des électrons. En 1998, le prix a été décerné à John Pople et Walter Kohn pour leurs travaux dans les domaines de la chimie informatique et de la chimie quantique. L'utilisation d'un modèle pour la prédiction des propriétés d'un système moléculaire, nécessitent des hypothèses ainsi que des approximations dont se sert la modélisation moléculaire et ceci en utilisant des méthodes de calculs théoriques telles que la mécanique quantique (QM) (ab-initio ou semi empirique), la mécanique moléculaire (MM) et la dynamique moléculaire (DM)[27-28].

II.4.1. L'équation et principe de résolution

II.4.1.1. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'un des piliers fondamentaux de la physique quantique. Elle permet de décrire l'évolution temporelle des états quantiques d'un système physique. Formulée en 1925 par le physicien autrichien Erwin Schrödinger [29], cette équation est une équation aux dérivées partielles non relativiste qui relie l'énergie totale d'un système quantique à la fonction d'onde du système.

L'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante :

$$i\hbar\partial\psi/\partial t = -\hbar^2/2m\nabla^2\psi + V\psi \dots\dots\dots (II.1)$$

où ψ représente la fonction d'onde du système, t est le temps, \hbar est la constante de Planck réduite, m est la masse de la particule, ∇^2 est l'opérateur laplacien qui décrit la distribution de la densité de probabilité, V est le potentiel énergétique auquel la particule est soumise.

L'équation de Schrödinger a ouvert la voie à une compréhension révolutionnaire du monde microscopique, remettant en question les concepts classiques de la physique. Elle a conduit à de nombreuses applications pratiques, telles que la description de l'orbitale électronique dans les atomes, la compréhension des liaisons chimiques et la prédiction des spectres d'émission et d'absorption [30].

II.4.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Est un concept fondamental en physique quantique qui simplifie l'étude des systèmes moléculaires complexes. Cette approximation repose sur l'idée que les mouvements des noyaux et des électrons dans une molécule sont intimement liés, mais peuvent être traités séparément. Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, les noyaux sont considérés comme des particules classiques dont les positions sont fixes par rapport au temps, tandis que les électrons sont traités qu'antiquement. Cette séparation permet de simplifier grandement les équations mathématiques nécessaires pour décrire les interactions électroniques au sein d'une molécule.

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer soit une simplification, elle s'avère être une approche puissante et largement utilisée pour étudier les systèmes moléculaires. Elle fournit une base solide pour l'exploration des propriétés des molécules et joue un rôle clé dans de nombreux domaines de la chimie et de la physique quantique.

II.4.1.3. L'approximation d'Orbitales Moléculaires

Introduite par Hartree en 1928 [31], consiste à séparer les $2n$ électrons en utilisant un produit de fonctions mono-électroniques. Chaque fonction mono-électronique est composée d'une partie spatiale (l'orbitale) et d'une partie de spin (la spin-orbitale). Pour un système à $2n$ électrons, la fonction d'onde poly électronique la plus simple peut être écrite comme un produit de spin orbital normalisé. Cependant, cette fonction d'onde n'est pas complète car elle ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe d'exclusion de Pauli. Hartree et Fock ont généralisé cette approche en montrant que le principe d'exclusion de Pauli peut être respecté en utilisant un déterminant de Slater construit à partir de n spinorbitales. Ce déterminant de Slater est représenté par l'équation suivante :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_{2n}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_{2n}) & \phi_2(x_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \dots\dots\dots \text{(II.2)}$$

II.4.1.4. L'approximation LCAO

(Linear Combination of Atomic Orbitals) est une méthode couramment utilisée en chimie quantique pour décrire les orbitales moléculaires. Cette approximation consiste à construire les orbitales moléculaires en combinant linéairement les orbitales atomiques des atomes constituant la molécule.

Selon l'approximation LCAO, les orbitales atomiques sont prises comme base pour former les orbitales moléculaires. Ces orbitales atomiques sont des fonctions mathématiques qui décrivent la probabilité de trouver un électron dans différentes régions de l'espace autour d'un atome.

S'exprime mathématiquement comme suit :

$$\Psi_{mol} = c_1 * \psi_1 + c_2 * \psi_2 + \dots + c_n * \psi_n \dots \dots \dots (II.3)$$

(Linear Combination of Atomic Orbitals) est une méthode couramment utilisée en chimie quantique pour décrire les orbitales moléculaires. Cette approximation consiste à construire les orbitales moléculaires en combinant linéairement les orbitales atomiques des atomes constituant la molécule.

Selon l'approximation LCAO, les orbitales atomiques sont prises comme base pour former les orbitales moléculaires. Ces orbitales atomiques sont des fonctions mathématiques qui décrivent la probabilité de trouver un électron dans différentes régions de l'espace autour d'un atome.

S'exprime mathématiquement comme suit :

$$\Psi_{mol} = c_1 * \psi_1 + c_2 * \psi_2 + \dots + c_n * \psi_n \dots \dots \dots (II.4)$$

Où :

- Ψ_{mol} : Représente l'orbitale moléculaire formée par la combinaison linéaire des orbitales atomiques.
- c_1, c_2, \dots, c_n : sont les coefficients de pondération qui déterminent la contribution relative de chaque orbitale atomique ($\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$) à l'orbitale moléculaire.
- n : représente le nombre d'orbitales atomiques considérées dans la combinaison.

Cette équation montre que l'orbitale moléculaire est obtenue en sommant les orbitales atomiques pondérées par les coefficients appropriés. Les coefficients déterminent la façon dont les orbitales atomiques se combinent pour former l'orbitale moléculaire, et ils sont généralement déterminés par des méthodes de calcul quantique ou par des approximations empiriques.

La méthode de la densité fonctionnelle (DFT) est une autre approche couramment utilisée. Elle approxime la fonction d'onde électronique en termes de la densité électronique, ce qui réduit considérablement le coût computationnel par rapport à la méthode de Hartree-Fock. La DFT permet de traiter les corrélations électroniques de manière plus réaliste, mais elle nécessite le choix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation appropriée pour obtenir des résultats précis.

Il existe également des méthodes ab initio plus sophistiquées, telles que la théorie de la fonctionnelle à N corps (ou théorie Moller-Plesset), la théorie de la perturbation de la configuration complète (ou méthode CI), la théorie du groupe de renormalisation, la méthode de couplage cluster-molécule (ou méthode CC), entre autres. Ces méthodes prennent en compte les corrélations électroniques de manière plus précise, mais elles sont également plus coûteuses en termes de ressources computationnelles.

II.5.Méthodes Ab-initio:

Également connues sous le nom de méthodes de chimie quantique, sont des approches théoriques utilisées en chimie pour étudier et prédire les propriétés des systèmes chimiques à partir des principes fondamentaux de la physique quantique. Ces méthodes reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger, qui décrit le comportement des particules quantiques [30] (Helgaker et al. 2014).

Les méthodes ab initio permettent de calculer les énergies, les structures électroniques, les forces, les spectres, les réactions chimiques et diverses autres propriétés des molécules, des clusters et des solides. Elles sont basées sur l'approximation fondamentale que l'état quantique d'un système peut être décrit par la fonction d'onde électronique et que l'énergie totale du système peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger.

Les méthodes ab initio comprennent généralement des approximations pour rendre les calculs réalisables, telles que l'approximation de Born-Oppenheimer, qui sépare les

mouvements électroniques et nucléaires, et l'approximation de champ auto-consistant, qui itère entre le calcul de la fonction d'onde électronique et l'énergie totale du système [32]. Les méthodes ab initio peuvent être classées en fonction de l'approximation utilisée pour représenter l'interaction électron-électron et électron-noyau, telles que la méthode de Hartree-Fock, la méthode de la densité fonctionnelle (DFT), la méthode de la théorie de la perturbation, la méthode de la théorie du groupe de renormalisation, etc.

La méthode de Hartree-Fock est l'une des méthodes ab initio les plus couramment utilisées. Elle utilise une approximation en négligeant les corrélations électroniques, ce qui permet de simplifier le calcul. Cependant, cette méthode ne tient pas compte des interactions électroniques plus fortes et peut être moins précise pour les systèmes présentant des corrélations électroniques importantes.

La méthode de la densité fonctionnelle (DFT) est une autre approche couramment utilisée. Elle approxime la fonction d'onde électronique en termes de la densité électronique, ce qui réduit considérablement le coût computationnel par rapport à la méthode de Hartree-Fock. La DFT permet de traiter les corrélations électroniques de manière plus réaliste, mais elle nécessite le choix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation appropriée pour obtenir des résultats précis.

Il existe également des méthodes ab initio plus sophistiquées, telles que la théorie de la fonctionnelle à N corps (ou théorie Moller-Plesset), la théorie de la perturbation de la configuration complète (ou méthode CI), la théorie du groupe de renormalisation, la méthode de couplage cluster-molécule (ou méthode CC), entre autres. Ces méthodes prennent en compte les corrélations électroniques de manière plus précise, mais elles sont également plus coûteuses en termes de ressources computationnelles.

II.6.1. La méthode de la densité fonctionnelle (DFT),

Également connue sous le nom de méthode de la fonctionnelle de la densité, est une approche théorique utilisée en physique et en chimie pour étudier les propriétés électroniques des systèmes moléculaires et des solides. Elle repose sur le concept fondamental de la densité électronique, qui décrit la répartition des électrons dans l'espace.

L'idée principale de la DFT est de remplacer la résolution de l'équation de Schrödinger, qui est souvent difficile voire impossible pour les systèmes complexes, par une description de l'énergie totale du système en termes de la densité électronique. Au lieu de considérer l'onde

électronique, la DFT se concentre sur la détermination de la densité électronique, qui est une quantité plus facilement accessible et calculable.

La DFT repose sur le théorème de Hohenberg-Kohn et sur l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Le théorème de Hohenberg-Kohn énonce que la densité électronique complète contient toute l'information nécessaire pour décrire complètement le système quantique, ce qui permet d'obtenir l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique.

Cependant, l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation est nécessaire car la forme exacte de cette fonctionnelle est inconnue. Cette fonctionnelle contient des termes qui prennent en compte les interactions d'échange et de corrélation entre les électrons, qui sont des effets quantiques difficiles à modéliser de manière précise. De nombreuses approximations ont été développées pour cette fonctionnelle, telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité locale généralisée (GGA), qui permettent d'obtenir des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes.

II.7. Méthodes semi-empiriques:

Les méthodes semi-empiriques reprennent le principe des méthodes ab- initio. Toutefois, contrairement à ces dernières qui ne nécessitent aucun paramètre expérimental, mais seulement les lois fondamentales de la mécanique quantique, les méthodes semi-empiriques utilisent des paramètres ajustés avec des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs. En ne prenant en compte que les électrons de la couche de valence ou en négligeant certaines intégrales, elles nécessitent des temps de calcul plus courts et permettent d'accéder à des systèmes de taille plus importante [33].

Parmi les méthodes semi-empiriques existantes, nous pouvons citer :

- **Méthode CNDO :** (Complete Neglect of Differential Overlap) [34-35] 1ère méthode semi empirique, elle a été proposée par Pople, Segal et Santry en 1965. Méthode présentant certains défauts entre autres : elle ne tient compte de la règle de Hund
- **Méthode INDO:** (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [36-37] Proposée par Pople, Beveridge et Dobosh en 1967. Elle permet de distinguer entre les états singlets et les états triplets d'un système en conservant les intégrales d'échange.

- **Méthode MINDO/3:** (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) Proposée par Bingham, Dewar ET Lo en 1975. Paramétrisation effectuée en se référant aux résultats expérimentaux et non pas aux résultats ab-initio, de plus l'algorithme d'optimisation utilisé est très efficace (Davidon- Fletcher-Powel). cependant, elle surestime la chaleur de la formation des systèmes insaturés et sous-estime celle des molécules contenant des atomes voisins ayant des paires libres [38].
- **Méthode MNDO :** (Modified Neglect of Diatomic Overlap) Proposée par Dewar et Thiel en 1977[39-40]. Méthodes basée sur l'approximation
- **-Méthode NDDO :** (Neglect of Diatomic Differential Orbital) qui consiste à négliger le recouvrement différentiel entre orbitales atomiques sur des atomes différents. Cette méthode ne traite pas les métaux de transition et présente des difficultés pour les systèmes conjugués. [41].
- **Méthode AM1 :** AM1 ou Austin Model 1 est une méthode de calcul de chimie quantique développée par M. Dewar en 1985. Le modèle AM1 est basé sur une approche Hartree - Fock semi - empirique .À la différence d'une approche ab initio, où toutes les intégrales bi électroniques sont calculées, on réalise dans une approche semi - empirique un certain nombre d'approximations de manière à réduire ce nombre d'intégrales et ainsi alléger le temps de calcul. Ces approximations sont les suivantes :
 - Seuls les électrons de valence sont considérés explicitement dans les calculs (on considère que les électrons de cœur et le noyau forment un noyau effectif)
 - Une base minimale est utilisée pour les électrons de valence
 - La matrice recouvrement S est traitée selon l'approximation ZDO (Zéro Differential Overlap).
- **Méthode PM3 :** (paramétrique Méthode 6) la plus récente proposée par James J.P. Stewart en 2007[42] .manque de fiabilité dans la description des interactions non-covalentes notamment en ce qui concerne la dispersion et la représentation des liaisons hydrogènes en sous estimant l'énergie de dispersion.
- **Méthode PM6 :** qui consiste à la détermination des paramètres de liaisons hydrogène pour différents types d'atomes (donneurs ou accepteurs) dans diverses conformations.

Pour cette méthode, il y a une erreur dans le gradient de l'énergie en ce qui concerne la géométrie. Il est donc préconisé d'optimiser les géométries avec PM6 et de faire des calculs d'énergie avec PM6-DH2 [43].

- **Méthode PM7** : qui possède de nouvelles Paramétrisation qui donnent des résultats plus précis pour l'étude des éléments du groupe principal et des métaux de transition. de nouvelles fonctions de dispersion et de nouveaux termes pour les liaisons hydrogène y sont intégrés. C'est cette méthode que nous avons utilisé dans notre travail Elles sont utilisées pour modéliser les systèmes moléculaires de grande dimension, car elle réduit grandement le nombre d'intégrales calculées [44].

Référence:

- [1] Livage, J. (2011). De l'analyse à la synthèse, une science en constante évolution. La lettre du Collège de France, (31), 18-23.
- [2] Romer, A. (1973). Magnetic repulsion: an introductory experiment. *American Journal of Physics*, 41(12), 1332-1336.
- [3] Ogoshi and T. Yamagishi, in Pillararènes, the Royal Society of Chemistry, Chembridge, U.K, 2016, pp. 90-133
- [4] Ogoshi, T. (2012). Synthesis of novel pillar-shaped cavitands "Pillar [5] arenes" and their application for supramolecular materials. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 72, 247-262.
- [5] J.Hernandez-benito, S.Gonzalez-Mancebo, E.Calle, M.Pilar Garcia-Santos, J.Casdo, A Practical integrated approach to supramolécules Chemistry.I.Equilibria in inclusion phenomena , *J.Chem. Educ.* 76, 3 (1999) 419.
- [6] Lee, J. W., Samal, S., Selvapalam, N., Kim, H. J., & Kim, K. (2003). Cucurbituriles homologues and derivatives: new opportunities in supramolecular chemistry. *Accounts of chemical research*, 36(8), 621-630.
- [7] Isaacs, L. (2014). Stimuli responsive systems constructed using cucurbit [n] uril-type molecular containers. *Accounts of chemical research*, 47(7), 2052-2062.
- [8] Karcher, S., Kornmüller, A., & Jekel, M. (2001). Cucurbituril for water treatment. Part I:: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes. *Water research*, 35(14), 3309-3316.
- [9] Kim, J., Jung, I. S., Kim, S. Y., Lee, E., Kang, J. K., Sakamoto, S., ... & Kim, K. (2000). New cucurbituril homologues: syntheses, isolation, characterization, and X-ray crystal structures of cucurbit [n] uril (n= 5, 7, and 8). *Journal of the American Chemical Society*, 122(3), 540-541.
- [10] Uzunova, V. D., Cullinane, C., Brix, K., Nau, W. M., & Day, A. I. (2010). Toxicity of cucurbit [7] uril and cucurbit [8] uril: an exploratory in vitro and in vivo study. *Organic & biomolecular chemistry*, 8(9), 2037-2042.

- [11] Saleh, N. I., Koner, A. L., & Nau, W. M. (2008). Activation and Stabilization of Drugs by Supramolecular pKa Shifts: Drug-Delivery Applications Tailored for Cucurbiturils. *Angewandte Chemie*, 120(29), 5478-5481.
- [12] Wang, R., & Macartney, D. H. (2008). Cucurbit[7] uril host-guest complexes of the histamine H2-receptor antagonist ranitidine. *Organic & biomolecular chemistry*, 6(11), 1955-1960.
- [13] Uzunova, V. D., Cullinane, C., Brix, K., Nau, W. M., & Day, A. I. (2010). Toxicity of cucurbit [7] uril and cucurbit [8] uril: an exploratory in vitro and in vivo study. *Organic & biomolecular chemistry*, 8(9), 2037-2042.
- [14] Barrow, S. J., Kaseira, S., Rowland, M. J., Del Barrio, J., & Scherman, O. A. (2015). Cucurbituril -based molecular recognition. *Chemical Reviews*, 115(22), 12320-12406.
- [15] Z .Asfari, V.Bohmer, J.Harrowfield, J.Vicens, Calixarenes 2001, springer science andbusiness Media. (2007) 1-25
- [16] Atwood, J. L., Barbour, L. J., & Jerga, A. (2002). Storage of methane and freon by interstitial van der Waals confinement. *Science*, 296(5577), 2367-2369.
- [17] Rosokha, S. V., & Kochi, J. K. (2002). Novel arene receptors as nitric oxide (NO) sensors. *Journal of the American Chemical Society*, 124(20), 5620-5621.
- [18] Da Silva, E., Lazar, A. N., & Coleman, A. W. (2004). Biopharmaceutical applications of calixarenes. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 14(1), 3-20.
- [19] CRINI, G., MORCELLET, M., & MORIN, N. (2001). Quelques applications des complexes d'inclusion cyclodextrine/substrat. *L'Actualité chimique (Paris. 1973)*, (11), 18-25.
- [20] Cramer, F. (1954). *Einschlussverbindungen* (pp. 55-69). Berlin: Springer
- [21] Liebman, J. F. (2009). Book Review: *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, by David S. Sholl and Janice A. Steckel, John Wiley & Sons, 2009; xii+ 238 pages; \$90.00; ISBN 978-0-470-37317-0.
- [22] Stanton, J. F. (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* By Wolfram Koch (German Chemical Society, Frankfurt am Main) and Max C. Holthausen (Humbolt University Berlin). Wiley-VCH: Weinheim. 2000. xiv+ 294 pp. \$79.95. ISBN 3-527-29918-1.

- [23] Parr, R. G., & Yang, W. (1995). Density- functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual review of physical chemistry*, 46(1), 701-728.
- [24] Steed, J. W., Turner, D. R., & Wallace, K. J. (2007). Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry. John Wiley & Sons.
- [25] Müller-Dethlefs, K., & Hobza, P. (2000). Noncovalent interactions: a challenge for experiment and theory. *Chemical Reviews*, 100(1), 143-168.
- [26] Lehn, J. M. (1995). Supramolecular chemistry. *Concepts and perspectives*.
- [27] Del Valle, E. M. (2004). Cyclodextrines and their uses: a review. *Process Biochemistry*, 39(9), 1033-1046.
- [28] Schrodinger, E. (1926). Quantisierung als Eigenwertproblem (Eigenvalue Problem). *Ann. Phys.*, 79, 361-376.
- [39] Liebman, J. F. (2009). Book Review: Density Functional Theory: A Practical Introduction, by David S. Sholl and Janice A. Steckel, John Wiley & Sons, 2009; xii+ 238 pages; \$90.00; ISBN 978-0-470-37317-0.
- [30] Stanton, J. F. (2001). A Chemist's Guide to Density Functional Theory By Wolfram Koch (German Chemical Society, Frankfurt am Main) and Max C. Holthausen (Humbolt University Berlin). Wiley-VCH: Weinheim. 2000. xiv+ 294 pp. \$79.95. ISBN 3-527-29918-1.
- [31] Parr, R. G., & Yang, W. (1995). Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual review of physical chemistry*, 46(1), 701-728.
- [32] Density Functional Theory: A Quantum Mechanics Approach to the Calculation of Electronic Properties" by R. G. Parr and W. Yang.
- [33] Seminario, J. M. (1995). Modern density functional theory: a tool for chemistry. Elsevier.
- [34] Pople, J. A., & Segal, G. A. (1966). Approximate self-consistent molecular orbital theory. III. CNDO results for AB₂ and AB₃ systems. *The Journal of Chemical Physics*, 44(9), 3289-3296.
- [35] Dewar, M. J., & Storch, D. M. (1985). Development and use of quantum molecular models. 75. Comparative tests of theoretical procedures for studying chemical

reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13), 3898-3902.

[36] Dewar, M. J., & Thiel, W. (1977). Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15), 4899-4907.

[37] Dewar, M. J., & Thiel, W. (1977). Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15), 4899-4907.

[38] Dewar, M. J., & Thiel, W. (1977). Ground states of molecules. 39. MNDO results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15), 4907-4917.

[49] Caramella, P., Gandour, R. W., Hall, J. A., Deville, C. G., & Houk, K. N. (1977). A derivation of the shapes and energies of the molecular orbitals of 1, 3-dipoles. Geometry optimizations of these species by MINDO/2 and MINDO/3. *Journal of the American Chemical Society*, 99(2), 385-392.

[40] Dewar, M. J., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., & Stewart, J. J. (1985). Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13), 3902-3909.

[41] Stewart, J. J. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. *Journal of computational chemistry*, 10(2), 221-264.

[42] Sayede, A., Ferreira, M., Bricout, H., Tilloy, S., & Monflier, E. (2011). Interaction of water-soluble triphenylphosphines with β -cyclodextrin: a quantum chemistry study. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 24(12), 1129-1135.

[43] Korth, M., Pitonak, M., Rezac, J., & Hobza, P. (2010). A transferable H-bonding correction for semiempirical quantum-chemical methods. *Journal of chemical theory and computation*, 6(1), 344-352.

[44] Stewart, J. J. (2013). Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of molecular modeling*, 19, 1-32.

Chapitre III : Résultats et discussion

III .1.Première partie : Analyse de risque par la méthode HAZOP

Dans cette phase de l'étude des dangers, nous appliquerons la méthode HAZOP pour effectuer une analyse des risques au niveau de la colonne C54. Identifier les accidents majeurs. La méthode HAZOP permet d'identifier les scénarios d'accidents possibles des équipements dangereux et permet d'analyser différents scénarios de déviation des paramètres de fonctionnement des équipements sélectionnés pour différents recensements des causes et conséquences d'accidents et d'envisager différentes barrières de sécurité pouvant prévenir ces accidents envisagés dans ces scénarios potentiels.

III.2. Etablissement des critères d'acceptabilité

Dans notre cas, l'évaluation de l'acceptabilité et la sélection des scénarios d'accident s'appuieront sur la grille de criticité suivante :

Tableau. III.1. Grille de criticité adoptée par RA1K

Gravité	Conséquences			Probabilité				
	Personnel	Coût \$	Environnement	1	2	3	4	5
				> 100 ans	> 20 ans	4 à 20 ans	6 mois à 4 ans	< 6 mois
1	Aucune blessure /effet sur la santé	< 1,000	Pas de déversement	L	L	L	L	L
2	Blessure /effet léger sur la santé	10 ³ à 10 ⁴	Déversement léger	L	L	L	M	M
3	Blessure /effet léger sur la santé	10 ⁴ à 10 ⁵	Déversement mineur	L	L	M	M	M
4	Blessure /effet majeur sur la santé	10 ⁵ à 1 million	Divorcement major / Impact interne	L	M	M	H	H
5	Un à trois décès	1 à 10 million	Déversement majeur / Impact externe	M	M	H	H	H
6	Plusieurs décès	> 10 million	Perte catastrophique	M	H	H	H	H

III.3.Evaluation de la criticité

Le niveau de risque d'un système est représenté par un nombre à deux chiffres dérivé de :

- ✓ Gravité
- ✓ Niveau de probabilité.

La gestion des risques est outil d'aide à la décision pour :

Hiérarchisation des scénarios d'accidents ; définition et contrôle des mesures de réduction des risque (techniques et organisationnelles). La matrice présentée au (tableau III.2) définit 3niveaux de risque établis à partir des niveaux de gravité et de probabilité selon le tableau suivant

Tableau. III.2. Les niveaux de risque

Niveau de risque	Mesures de mitigation
L ^{ow} (L)	Aucune action d'atténuation n'est requise, cependant, recommandation peut être envisagée pour une future amélioration
Medium (M)	Vérifier le danger d'ingénierie / contrôle administratif en place ou recommander d'améliorer l'ingénierie / contrôle administratif
High (H)	Atténuer les dangers en mettant en œuvre un contrôle technique et si nécessaire un contrôle administratif pour réduire les risques à un niveau acceptable

III.4. Application de la méthode HAZOPsur la colonne de fractionnement de benzène C54

III.4.1.Les caractéristiques de benzène sur la colonne C54

Les conditions de servies de colonne de benzène 200-C-54 sont le suivent :

- Température de tête : 95°C
- Température de fond : 137°C
- Pression de tête : 0.57Kg/cm2(g)
- Pression de fond : 1.06Kg/cm2(g)

Tableau III.3. Application de la méthode HAZOPsur la colonne n°2 de benzène

Déviation		Causes	Conséquences	Barrières de sécurité	criticité			recommandation
paramètre	Mot clé				P	G	C	
température	Plus de	<ul style="list-style-type: none"> . TC-2302 H défectueux sur la colonne de benzène n° 2 au bac 57, ou FIC- 2302 défectueux sur le contrôle de L'Is, ou FV-2302 bloqué ouvert sur L'Is vers le rebouilleur de la colonne de benzène n° 2 (E-63), provoquant une augmentatio 	<ul style="list-style-type: none"> Une entrée de chaleur plus élevé à la colonne que souhaité, provoquant une potentielle surpression pour la colonne 	<ul style="list-style-type: none"> Programme PM pour TIC et FIC diagnostics de contrôle, avec alarmes sur DCS TAH- 23021 sur colonne au-dessus Retour rebouilleur TAH-2302H sur le bac 57 de la colonne (si 	4	0	M	<ul style="list-style-type: none"> ajouter un TAH à T1-2305 sur la ligne de retour de vapeur du rebouilleur de la colonne de benzène n°2 (E-43) vers la colonne de benzène (c-54) <p>examinez les alarmes de température dans les colonnes de benzène n°1 et 2, pour assurer la cohérence avec les TALS et TAHS entre</p>

		n du débit de vapeur						les deux colonnes. – chaque colonne doit avoir TAL et TAH en sortie
température	Moins de	Vanne manuelle fermée sur l'entrée ou la sorte d'eau de refroidissement du refroidisseur inférieur de la colonne de benzène#2(E-59)	Possibilité d'une température de décroissance plus élevée des fonds au stockage (jusqu' à 138degC), avec une pression de vapeur réelle d'environ 2.1 Kg/cm ² a endommagement possible par surpression du réservoir d'aromatiques lourds (600-S-30/1/3/4) tous les réservoirs atmosphérique à toit conique	Ne cause pas TT-2302 H TAH-2301 sur plafond de colonne PAH-2401 sur plafond de colonne PIC-2401 au-dessus de la colonne, avec relief à évaser à travers PV-2401B (dans certaines limites) avec PHA-2401 PAHH-210BA/B/C(2003 vote) sur la tête de colonne, qui ferme XV-2301/2 sur le rebouilleur PSV-2301A/B sur la tête de colonne	3	2	M	<ul style="list-style-type: none"> Retour de vapeur du rebouilleur, avec d'autres alarmes configurées uniquement lorsqu'elles fournissent un avis utile d'un problème de fonctionnement important à l'opération DCS (l'objectif doit être de supprimer les alarmes internes pestives Configurez un TAH et également un

								TAHH de haute priorité sur le TL-2407 sur la colonne de benzène #2bas vers le stockage,
--	--	--	--	--	--	--	--	---

Déviation		Causes	conséquences	Barrières de sécurité	Criticité			Recommandation
paramètre	Mot Clé				P	G	C	
débit	Plus de	<ul style="list-style-type: none"> LIC-2301 défectueux (au bas de la colonne de benzène n° 2 [c-54] ou FIC 2303 	Dommages potentiels à la pompe en raison d'un fonctionnement sous décharge bloquée	<ul style="list-style-type: none"> Protection du débit minimal pour la pompe via RO-2304 OTP – avec vérification par l'opérateur de LT vrs LG 				<ul style="list-style-type: none"> Considérez l'installation d'une Li supplémentaire au bas de la colonne de benzène n°2, avec une hauteur prioritaire, d'alerte les opérateurs à un

		<p>défectueux ou FV – 2303 bloqué ouvert sur le fond de la colonne de benzène n°2 pour le stockage</p> <ul style="list-style-type: none"> Fuite de tube sur la colonne de benzène 2 rebouilleur (E63) 	<ul style="list-style-type: none"> Perte de débit de fond vers le stockage – Aucune problème préoccupant pour le stockage Réservoir, tout simplement pas de débit, pas d'avantage pris en compte dommages aux pompes Soufflage de gaz possible de la colonne de benzène n°2 vers le ou les réservoirs d'aromatiques lourds (600-S – 30/13/4), provoquant une surpression potentielle de ces réservoirs à 	<ul style="list-style-type: none"> Programme PM pour les Diagnostic de Contrôle FICS, avec alarmes sur DCS Protection de débit minimal pour la pompe via RO-2304 Vérification de routine par l'opérateur de LT programme vrs LG PM pour les diagnostics LIC et les FICS 	1	1	L	<p>niveau bas –basse bas avant Le Souffle de gaz potentiel (600-S-30/1/3/4)</p>
--	--	--	--	---	----------	----------	----------	---

			<p>toit conique atmosphérique</p> <p>Fuite d'IS ou IC dans colonne provoquant une perturbation potentielle du fractionnement, contrainte possible sur la condensation de tête, restreignant tout</p>				
débit	Moins de	<ul style="list-style-type: none"> Vanne manuelle fermée sur la colonne de benzène n°2 pompes de fond ligne de débit minimale vers la colonne de benzène n°2(c-54) via RD-2304 	<ul style="list-style-type: none"> Dommages potentiels à la pompe s'il est nécessaire de fonctionner en dessous du débit minimal (basé sur le contrôle du niveau de la colonne) Perte de confinement du potentiel de liquide inflammable 	<ul style="list-style-type: none"> Marge de conception de 20% pour le condenseur de la colonne de benzène n°2 (EA-53) joint mécanique doubles (sans pression) sur la pompe, avec LAL et PAH sur le pot d'étanchéité, ce qui soulage 	1	2	L

	<p>Débit inverse Entrée inattendue</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Fuite sur le système de fond de la colonne de benzène 2(c-7) • Aucunes causes identifiées • Entrée imprévue Vanne manuelle ouverte /passant sur la colonne de benzène d'entrée refroidisseur inférieur depuis la refoulement de la colonne de benzène n°2 (E-59) à partir de 	<p>pour feu de nappe</p>	<ul style="list-style-type: none"> • l'évasement service à faible corrosion Routine non destructif Essais (END) • Formation et compétences en maintenance • Travaux effectués dans le cadre d'un permis de travail (PTW), 	<p>4</p>	<p>0</p>	<p>M</p>	
--	--	--	--------------------------	--	----------	----------	----------	--

		<p>la décharge de la pompe inferieur de la colonne de benzène (MP- 62A/B)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Reportez- vous à flux d'entrée mal orienté 						
--	--	--	--	--	--	--	--	--

Déviation		Causes	Conséquences	Barrières de sécurité	Criticité			Recommandation
paramètre	Mot Clé				P	G	C	
Pression	Plus élevée	Vanne manuelle fermée sur l'entrée et la sortie d'eau de refroidissement de la colonne de benzène #2 refroidisseur inférieur(E-59) bloqué en tête Débit de vapeur plus élevé vers le rebouilleur de la colonne de benzène #2(E-63) se référer à une température plus élevée dans ce nœud	Endommagement potentiel par surpression des tubes d'eau de refroidissement ou de la tuyauterie/raccords en raison de la dilatation thermique	PSV-2302 sur l'eau de refroidissement	2	0	L	
	moins	Moins de débit de vapeur vers le rebouilleur de la colonne de benzène #2(E-63), ou condensat bloqué ou complètement ouvert- se référer à une température plus basse dans ce nœud						

III.6. Analyse des tableaux HAZOP de la colonne de fractionnement de benzène C54

L'application de la méthode HAZOP nous a permis d'identifier les différentes déviations, leurs causes et leurs conséquences sur la colonne C54

D'après le développement de la méthode HAZOP, il ressort de cette analyse que les principales déviations qui conduisent à des accidents potentiels (majeurs) tel que l'explosion et l'incendie de la colonne C54 est.

- Haute pression ;
- Haute température ;
- Haut débit;

Car en cas d'échec des barrières de sécurité mises en œuvre, cette dérive peut engendrer des conséquences catastrophiques. Ces déviations sont causées par :

- Mauvais fonctionnement des vannes (fermer et/ou ouvert).
- Défaillance du **PIC** : Indicateur Contrôleur De Pression
- Défaillance du **LIC** : Indicateur contrôleur de Niveau

Les moyennes de protection pour la colonne de benzène n° 2 sont présentées dans les figures suivantes :

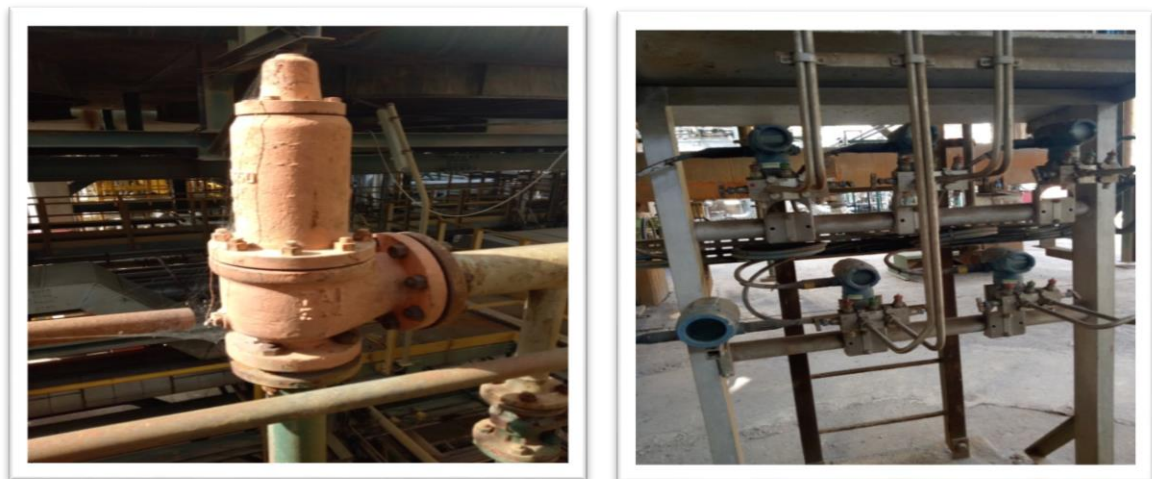


Figure III.1. Soupape et détecteur.

On propose les recommandations suivantes :

- Réinstallation du système de contrôle manuel des camions à benne basculante en parallèle avec le système automatique ;
- un programme d'entretien préventif robuste pour tous les équipements ;
- Vérifier le niveau d'intégrité des équipements par rapport à une autre étude SIL ;
- Inspection périodiques de tous les équipements notamment les EIPS.

Deuxième partie : Etude Théorique de l'élimination du Benzène par les supramolécules

III.7. Introduction

De nombreuses études, à la fois en synthèse organique et à l'aide de calculs quantiques, ont démontré l'existence de phénomènes d'inclusion entre le benzène et ses dérivés avec différentes molécules hôtes telles que le β -cyclodextrines (β -CD), la cucurbitate [6] uril (Q[6]) et le pillar[5]arène (P[5]), [1-3]. Cependant, la structure électronique et les forces impliquées dans la liaison entre l'hôte et l'invité ne sont pas encore complètement comprises. Ainsi, cette partie de l'étude se concentre sur l'analyse théorique basée sur les méthodes de la chimie quantique, laborieuse la stœchiométrie 1:1 spécifiquement pour déterminer des propriétés énergétiques, structurales et électroniques de ces systèmes, ainsi que sur la caractérisation des interactions non-covalentes impliquées dans le processus d'encapsulation.

III.8. Détails de calcul

La méthode proposée par Liu et Guo [4] rapporte la façon la plus efficace dans la mise en œuvre d'une procédure, de formation d'une manière théorique, d'un complexe d'inclusion. La première étape consiste à choisir les modes d'introduction de la molécule invitée à l'intérieur des cavités des macrocycles.

Divers facteurs contribuent au choix du mode d'introduction, on peut citer : la symétrie de la molécule invitée, sa taille, la présence des cycles hydrophobes, groupements polaires et surtout l'expertise du chimiste.

Nous avons utilisé le code MOPAC (version 2016) [5] pour entreprendre des calculs semi empiriques avec la fonctionnelles PM7.

Puis les ré-optimisés avec la méthode DFT.

Le processus de Complexation entre la molécule du Benzène et les macrocycles a été étudiée en phase gazeuse, dans le pillar[5]arène (P[5]), (Q[6]) et le cyclodextrines β -CD, selon la méthode proposée par Liu et Guo.

Les centres des deux systèmes (le Benzène et les trois macrocycles) ont été définis comme le centre du référentiel de coordonnées (0 Å), puis nous opérons des translations de la molécule Benzène sur l'axe Z dans l'intervalle [-7 Å, +7 Å] par pas de 1 Å.

En effet, deux orientations possibles sont prises en compte, configuration-1 (parallèles) et configuration-2 (perpendiculaires), voir la (figure III.1) ci-dessous.

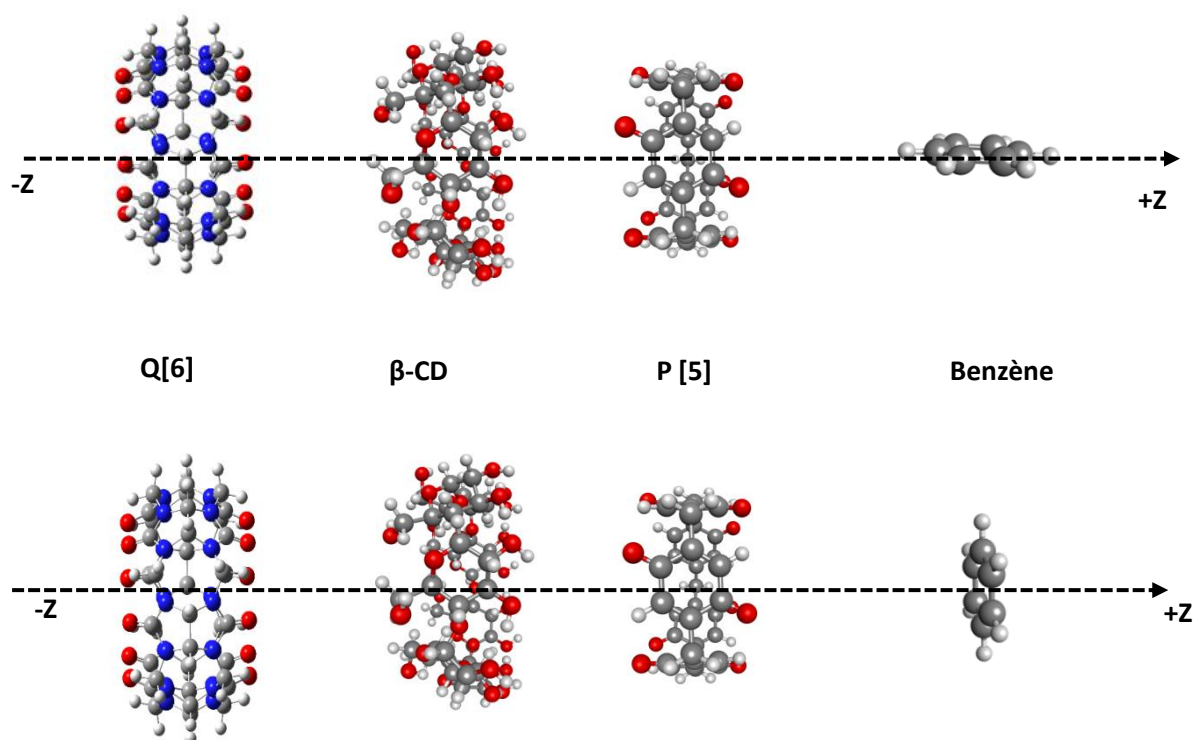


Figure III.2.Processus de Complexation pour les configurations perpendiculaires et parallèles le long de l'axe Z

L'énergie de Complexation entre la molécule Benzène et les macrocycles étudiées a été calculée d'après la formule suivante :

$$\Delta E_{\text{complexation}} = E(\text{Benzène} - \text{hôte}) - (E(\text{Benzène}) + E(\text{hôte})) \dots\dots\dots(\text{III.1})$$

La figure. III.2. illustre les représentations graphiques de la variation de E "Complexation" le long de la coordonnée Z des positions de la molécule Benzène pour toutes les structures optimisées au cours de la procédure de l'insertion. Nous avons constaté que les deux configurations ont des valeurs négatives de E "Complexation", montrant que la formation de complexes était énergétiquement bénéfique. Lorsque la molécule invitée proche de la molécule hôte, des plus petites structures sont observés dans chaque cas, bien que les structurales plus stables soient situées séparément à $Z = -5\text{\AA}$ et $Z = 5\text{\AA}$. Les valeurs énergétiques correspondantes obtenues par les méthodes PM7 sont -21.93,-31.53 et -20.93 kcal/mol pour le modèle 1, et -22.43, -31.53et -20.96kcal/mol pour le modèle 2 de

Les Structures géométriques stables des complexes Benzène@ β -CD, Benzène[6] et Benzène [P5] optimisées par les différentes méthodes sont schématisées sur la figure. III.4.

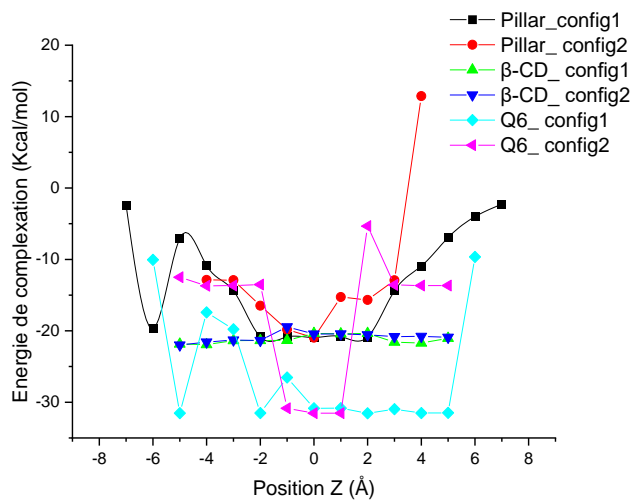
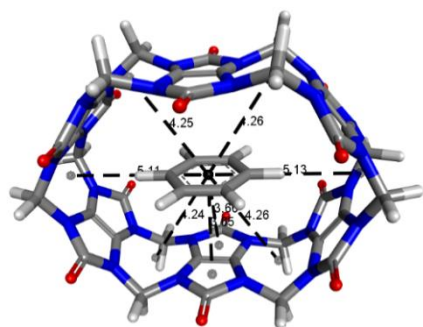


Figure. III.3. les énergies de Complexation du Benzène dans les macromolécules, P[5], CB[6] et β -CD

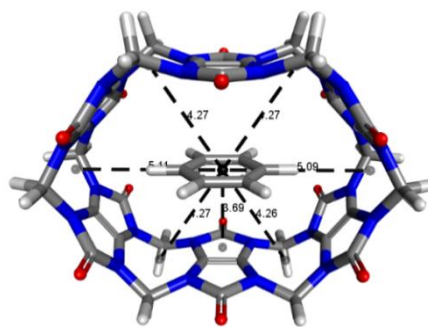
Tableau III.1. Principales données calculées de l'inclusion entre le Benzène et les macrocycles β -CD, Q[6] et P[5], en PM7 pour toutes les configurations parallèles et perpendiculaires

	L'invitée	Les Hôtes			Les structures les plus stables					
	Benzène	Q [6]	B-CD	P [5]	B-CD		Q[6]		P[5]	
					Config1 (-4 Å)	Config2 (-3 Å)	Config1 (-5 Å)	Config2 (1 Å)	Config1 (0 Å)	Config2 (0 Å)
E (kcal/mol)	22.96	-49.83	-1576.69	-177.51	-1576.66	-1576.02	-58.4	-58.4	-175.48	-175.51
$E_{complexation}$ (kcal/mol)					-21.93	-22.43	-31.53	-31.53	-20.93	-20.96
ΔE (stabilité) (kcal/mol)					9.60	9.1	0.0	0.0	10.6	10.57
E_{HOMO} (eV)	-9.82	-8.63	-10.28	-10.54	-10.20	-9.92	-8.12	-8.12	-10.02	-10.02
E_{LUMO} (eV)	0.24	-1.02	0.59	-2.14	-0.24	0.09	-0.35	-0.35	-10.02	-2.070
ΔE_g (eV)	10.06	7.61	10.87	8.4	9.96	10.01	7.77	7.77	7.96	7.95
$\Delta E_g\%$					8.37	7.91	2.10	2.10	5.24	5.36
Potentiel chimique (μ)	-4.79	-4.82	-4.85	-6.43	-5.22	-4.91	-4.24	-4.24	-6.04	-6.04

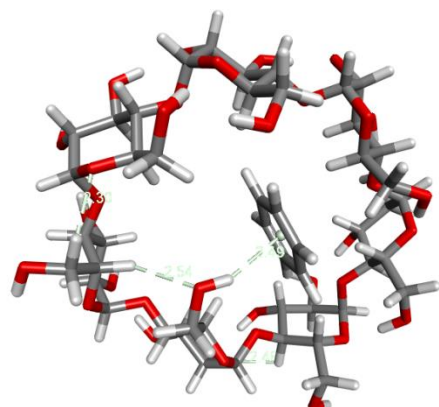
Dureté (η)	5.03	3.80	5.44	4.20	4.98	5.00	3.89	3.89	3.98	3.97
Indice d'électrophilicité	-0.95	-1.27	-0.89	-1.51	-1.05	-0.98	-1.09	-1.09	-1.52	-1.52
ΔN $= \frac{\mu_{hote} - \mu_{invite}}{2(\eta_{invite} + \eta_{hote})}$					-0.021	-0.006	0.030	0.030	-0.069	-0.069



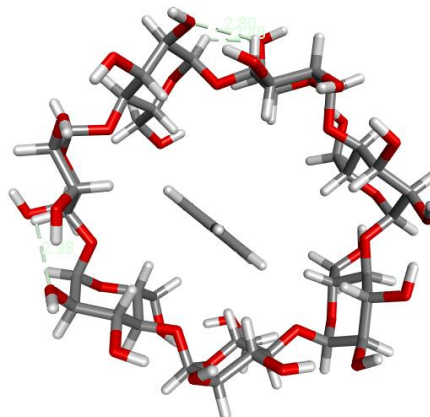
Q[6]- config1 (-5A°)



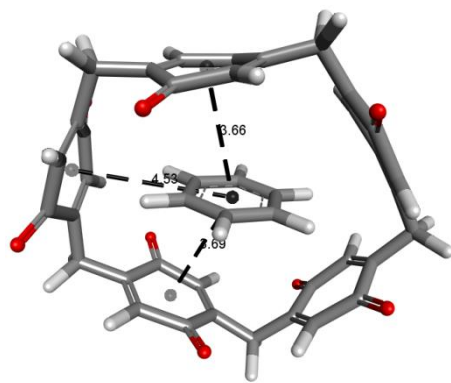
Q[6]- config2 (1A°)



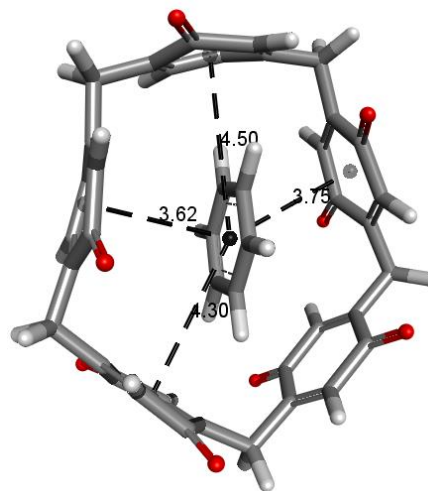
β -CD config1 (-4 Å)



β -CD config2 (3 Å)



P[5] - config1(0 Å)



P[5] -config2(0 Å)

Figure.III.4. Structures géométriques optimisées par la méthode PM7, et les interactions CH--- π et π --- π dans des complexes Benzène @ β -CD, Benzène [6] et Benzène [5].

Dans un premier temps, un calcul est effectué pour chaque configuration possible, puis nous sélectionnons la ou les structures les plus stables qui correspondent aux énergies minimales. L'ensemble des conformations obtenues (aussi bien parallèles que perpendiculaires) seront ré optimisées au niveau DFT/BLYP-D3/6-31G (d, p) [6] avec le programme gaussian (09) [7]. Les effets de dispersion sont pris en compte avec le modèle D3 associé à la fonctionnelle BLYP [8]. Chaque structure optimisée correspondant à un minimum énergétique est vérifiée par un calcul de fréquence qui n'a révélé aucune fréquence imaginaire.

III.9. Analyses des orbitales moléculaires frontières

Les orbitales moléculaires frontières sont le nom commun donné aux orbitales moléculaires les plus occupées (HOMO) et aux orbitales moléculaires non occupées les plus basses (LUMO). L'écart d'énergie entre HOMO et LUMO peut être utilisé dans la détermination de la stabilité cinétique et de la réactivité chimique. Un plus grand écart d'énergie HOMO-LUMO est une indication d'une stabilité élevée de la molécule.

Comme on peut le voir clairement dans le tableau.III.1, la valeur de l'écart énergétique (HOMO -LUMO) pour les deux orientations sont presque égales, ce qui signifie le même ordre de stabilité et converge vers la même configuration finale (parallèle).

A partir des valeurs d'HOMO et LUMO, nous avons calculé les descripteurs globaux de réactivité qui ont été évalués à l'aide des relations suivantes [9, 10] :

- ✓ Gap énergétique (ΔE_g) = $E_{LUMO} - E_{HOMO}$
- ✓ Le pourcentage de variation du gap HOMO-LUMO ΔE_g %
- ✓ Potentiel chimique (μ) = $1/2(E_{HOMO} + E_{LUMO})$
- ✓ Dureté chimique (η) = $1/2(E_{LUMO} - E_{HOMO})$
- ✓ Indice d'électrophilicité (ω) = $\mu/2\eta$
- ✓ Transfert de charge basé sur l'électrophilicité TCE = $(\Delta N_{max})_{hôte} - (\Delta N_{max})_{invité}$ où ΔN_{max} $_{hôte}$ ou $_{invité}$ = $(-\mu/\eta)$ $_{hôte}$ ou $_{invité}$.

Les résultats de calcul sont indiqués dans le tableau III.1 et nous avons constaté que :

- 1- les valeurs des potentiels chimiques μ pour les deux configurations avec les méthodes PM7 sont négatives, ce qui montre que le processus d'inclusion est spontané dans la nature.
- 2- La dureté globale η est la même pour les deux configurations, ce qui signifie le même degré de stabilité.
- 3- l'indice d'électrophilicité ω est un bon descripteur de la réactivité d'une molécule. L'électrophilicité est définie par la capacité d'une molécule à se lier fortement à une entité nucléophile par un transfert d'électrons. Autrement dit c'est la capacité d'acquérir des électrons pour se stabiliser. Plus sa valeur est élevée plus l'entité est plus électrophile. D'après les résultats obtenus, les deux configurations présentent la même valeur de l'indice d'électrophilicité ω . cela indique qu'elles ont une similarité dans leur réactivité chimique vis-à-vis des réactifs électrophiles. En d'autres termes, elles sont toutes les deux susceptibles de réagir de manière similaire avec des espèces chimiques ayant des caractéristiques électrophiles. Cette égalité de l'indice d'électrophilicité suggère donc que les deux configurations peuvent être considérées comme ayant des propriétés réactives équivalentes.
- 4- Le CTE est négatif pour les deux configurations parallèle et perpendiculaire des cages CD et Pillar[5], ce qui indique un transfert de charge de l'hôte vers l'invité. En revanche, pour la cage Q[6], le CTE est positif, ce qui indique un transfert de charge de l'invité vers l'hôte.
- 5- Le pourcentage de variation du gap après Complexation est un paramètre crucial qui révèle l'adéquation du macrocycle pour l'élimination ou la détection du benzène. Les résultats démontrent une valeur élevée dans le cas de la configuration parallèle de la cavité CD. En effet, le pourcentage de variation le plus élevé du gap après Complexation atteint 8,7 %, ce qui témoigne du potentiel du CD pour la détection et l'élimination du benzène.

Sur la Figure III.4 et Figure III.5 nous présentons les orbitales frontières HOMO et LUMO du complexe Benzène/ β -CD, Benzène/Q[6] et Benzène/P[5] pour les deux configurations 1 et 2, calculées à l'aide de la méthode PM7. D'après cette figure, nous avons observé que les HOMO sont principalement localisées sur le

Benzène, tandis que les LUMO sont situées sur les supra molécules β -CD et P[5]. À l'inverse, dans le cas de Q[6], les LUMO se trouvent principalement sur le Benzène, ce qui confirme les valeurs de CTE (charge de transfert d'électron) et le transfert de charges entre l'hôte et l'invité.

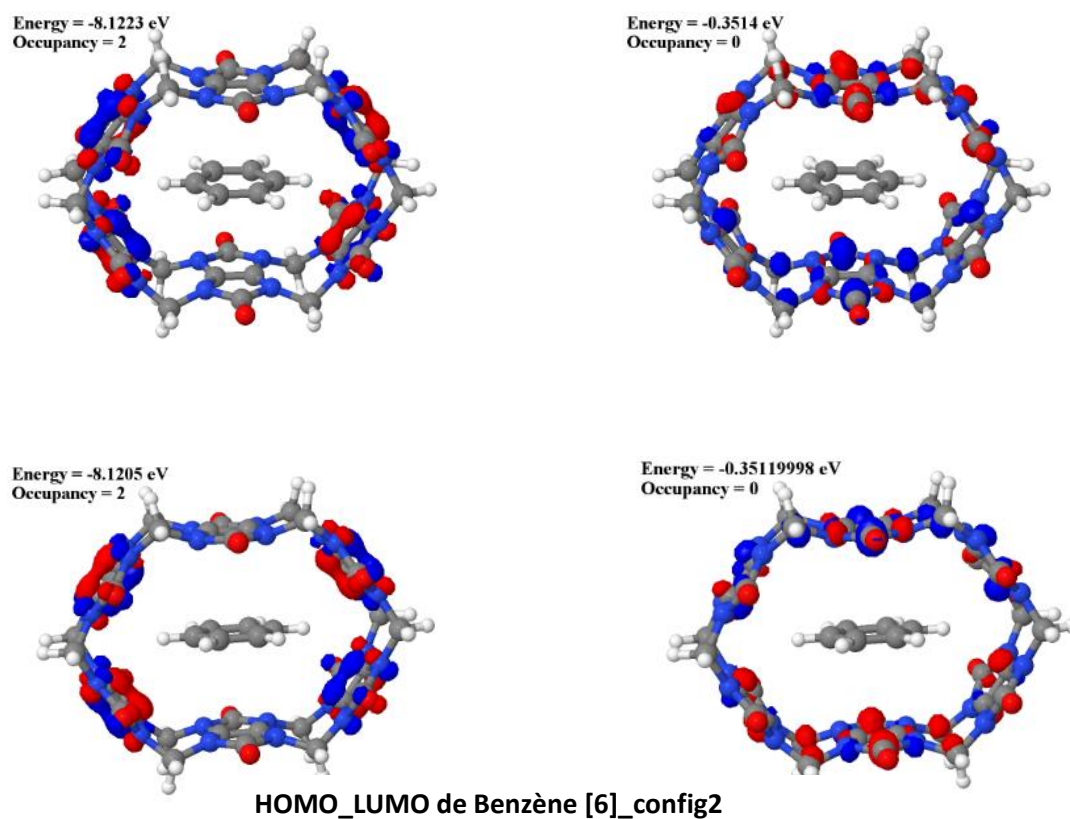
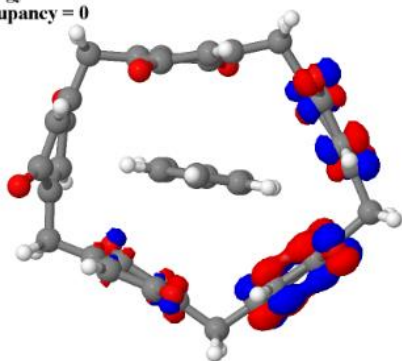
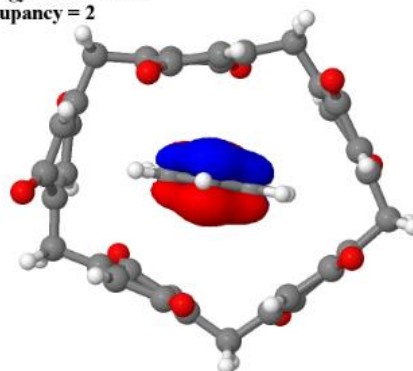


Figure.III.5. Orbitales moléculaires frontières des complexes Benzène @Q [6] calculées par la méthode PM7 (configurations 1 et 2).

Energy = -2.0564 eV
Occupancy = 0

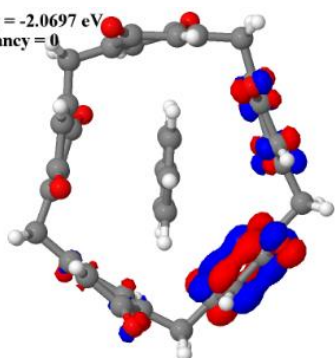


Energy = -10.0187 eV
Occupancy = 2

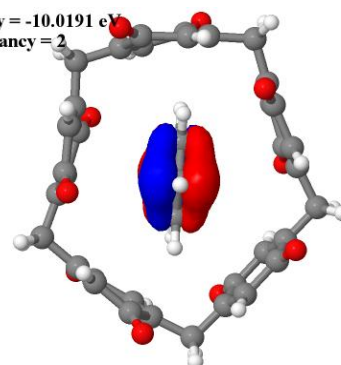


HOMO- LUMO de benzène@P [5] – config 1

Energy = -2.0697 eV
Occupancy = 0

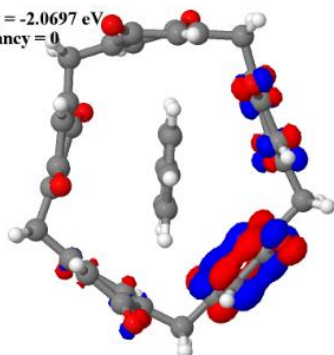


Energy = -10.0191 eV
Occupancy = 2

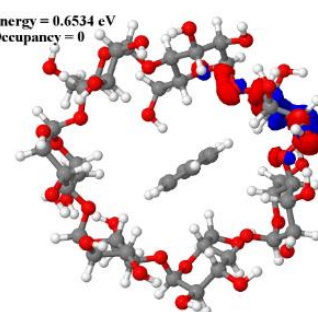


HOMO- LUMO de benzène@ P[5] – config 2

Energy = -2.0697 eV
Occupancy = 0



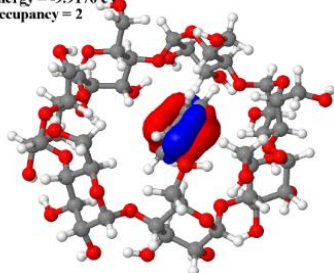
Energy = 0.6534 eV
Occupancy = 0



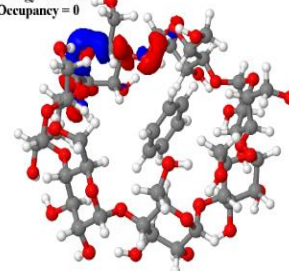
Jmol

HOMO- LUMO de benzène@β-CD – config 1

Energy = -9.9176 eV
Occupancy = 2



Energy = 0.6708 eV
Occupancy = 0



Jmol

HOMO- LUMO de benzène@β-CD – config 2

Figure.III.6. Orbitales moléculaires frontières des complexes Benzène @β-CD et Benzène @P [5], calculées par la méthode PM7 (configurations 1 et 2).

III.10. Nature des interactions non covalentes

L'étude des interactions non covalentes au sein des systèmes chimiques, et plus particulièrement des interactions intermoléculaires, revêt une importance capitale pour la détermination des forces impliquées dans les associations moléculaires. La méthode de Liu, connue sous le nom de modèle du gradient indépendant (IGMH) [11, 12], offre la possibilité de caractériser ces interactions en générant des iso surfaces colorées en vert et en bleu, correspondant respectivement aux interactions de Van der Waals faibles et aux interactions électrostatiques fortes. Les iso surfaces IGMH du système **Benzène@ β -CD** (Figure III-6) ont été calculées à l'aide du logiciel Multiwfn [13] et ont été soumises à une analyse visuelle grâce au programme VMD [14]. Les résultats obtenus mettent en évidence que le complexe **Benzène@ β -CD** est principalement stabilisé par des interactions de type $C-H \cdots \pi$, $O-H \cdots \pi$

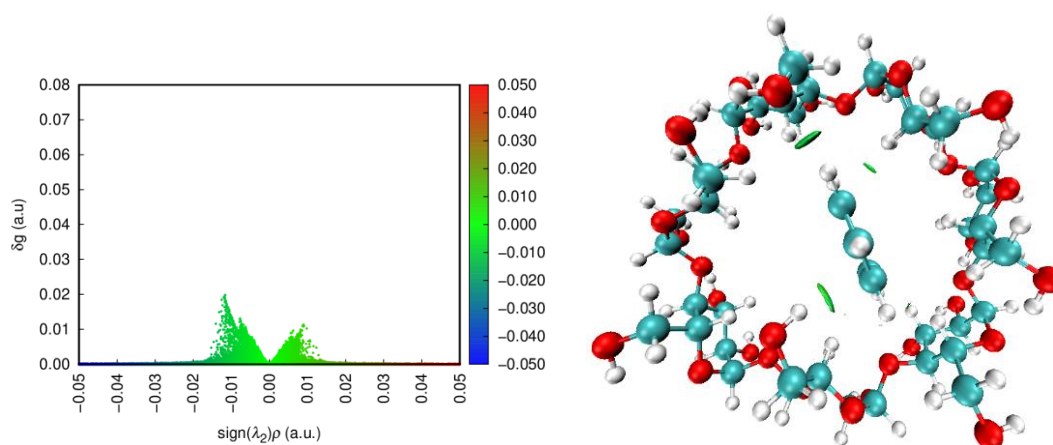


Figure III.7. Iso surfaces IGMH du complexe Benzène@ β -CD

III.11. Conclusion

Cette étude théorique a été menée dans le but de comprendre la nature des interactions régissant la Complexation entre une série de molécules hôtes macrocycliques et le Benzène. Pour cela, nous avons utilisé la méthode semi-empirique PM7 puis par DFT/B3LYP(BJ).

L'analyse des résultats obtenus confirme que :

La méthodes PM7 et DFT/B3LYP D3(BJ) peuvent reproduire de manière satisfaisante les structures Benzène@ β -CD, Benzène@ Q[6] et Benzène@ P[5]

Les principales interactions qui contribuent à la stabilité des complexes formés révélées par les analyses IGMH, impliquent des interactions intramoléculaires C-H---H-C, C-H---O et des interactions intermoléculaires C-H $\cdots\pi$, O-H $\cdots\pi$.

L'étude suggère que l'utilisation de hôtes macrocycliques Q[6], et P[5]Q, particulièrement le β -CD peuvent servir comme matériaux de base dans les capteurs chimiques pour la détection et l'élimination du Benzène. Cependant, des études expérimentales sont nécessaires pour confirmer les résultats théoriques obtenus.

References

- [1] Yang, Z., Liu, J., Yao, X., Rui, Z., & Ji, H. (2016). Efficient removal of BTEX from aqueous solution by β -cyclodextrin modified poly (butyl methacrylate) resin. *Separation and Purification Technology*, 158, 417-421.
- [2] JWang, C. Y., Huang, C. T., & Hsieh, Y. Z. (2003). Determination of metabolites of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene by β -cyclodextrin modified capillary electrophoresis. *Journal of separation science*, 26(1-2), 69-74.
- [3] Balogh, K., Szaniszló, N., H-Otta, K., & Fenyvesi, E. (2007). Can cyclodextrins really improve the selectivity of extraction of BTEX compounds?. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 57(1-4), 457-462.
- [4] Liu, L., & Guo, Q. X. (2004). Use of quantum chemical methods to study cyclodextrin chemistry. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 50, 95-103.
- [5] James J. P. (2016). MOPAC 2016 Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net>
- [6] Dapprich, S., Komáromi, I., Byun, K. S., Morokuma, K., & Frisch, M. J. (1999). A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 461, 1-21.
- [7] Barnes, E. C., Petersson, G. A., Montgomery Jr, J. A., Frisch, M. J., & Martin, J. M. (2009). Unrestricted coupled cluster and Brueckner doubles variations of W1 theory. *Journal of chemical theory and computation*, 5(10), 2687-2693.
- [8] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
- [9] Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). Conceptual density functional theory. *Chemical reviews*, 103(5), 1793-1874.
- [10] Parr, R. G., & Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American chemical society*, 105(26), 7512-7516.

- [11] Novikov, A. S. (2022). Non-covalent interactions in organic, organometallic, and inorganic supramolecular systems relevant for medicine, materials science, and catalysis. *Crystals*, 12(2), 246.
- [12] Benaïssa , A., Bouhadiba, A., Naili, N., Chekkal, F., Khelfaoui, M., Bouras, I., ... & Madi, F. (2023). Computational investigation of dimethoate and β -cyclodextrin inclusion complex: molecular structures, intermolecular interactions, and electronic analysis. *Structural Chemistry*, 34(3), 1189-1204.
- [13] Lu, T., & Chen, F. (2012). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*, 33(5), 580-592.
- [14] Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, 14(1), 33-38.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'étude présentée dans ce mémoire porte sur les hydrocarbures aromatiques et leurs risques, en particulier le Benzène. Nous avons appliqué la méthode HAZOP pour analyser les risques au sein de l'unité 200 (colonne de Benzène C54). Nous avons constaté que les paramètres tels que la haute pression, la haute température et le haut niveau d'initiation peuvent provoquer des accidents majeurs. Afin de minimiser et prévenir ces accidents, dans le but de protéger les personnes, les biens et l'environnement, des mesures doivent être prises. Ensuite, nous avons étudié l'inclusion de la molécule de Benzène dans les cavités de la β -CD, P[5] et Q[6]. Le processus d'inclusion a été exploré théoriquement à l'aide des méthodes PM7 et DFT. La méthode semi-empirique PM7 a permis d'optimiser et de déterminer les structures les plus stables, qui ont ensuite été ré optimisées en utilisant DFT/BLYP-D3/31G (d, p). Le complexe le plus stable obtenu, avec une énergie de Complexation de -21,93 kcal/mol, correspond à la configuration parallèle, dans laquelle la molécule de Benzène est totalement encapsulée dans la cavité de la β -CD.

L'analyse des résultats obtenus démontre que :

- Les méthodes PM7 et DFT/B3LYP D3 (BJ) reproduisent de manière satisfaisante les structures de Benzène@ β -CD, Benzène@Q [6], Benzène@P[5].

Les principales interactions contribuant à la stabilité des complexes formés, mises en évidence par les analyses IGMH, impliquent des interactions intramoléculaires C-H...H-C, C-H...O et des interactions intermoléculaires C-H... π , O-H... π .

- Cette étude suggère que l'utilisation des hôtes macrocycliques Q[6] et P[5], en particulier la β -CD, peut servir de base pour la conception de capteurs chimiques destinés à la détection et à l'élimination du Benzène. Toutefois, des études expérimentales sont nécessaires pour confirmer les résultats théoriques obtenus.