

Université Kasdi Merbah Ouargla
Faculté des sciences appliquées
Département de Génie des procédés



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies.

Filière : Industrielle Pétrochimique

Spécialité : Génie Pétrochimique.

Présenté par :

ZAITIT Mohamed Yahia- HANI Sidali

Thème

**Nettoyage d'huile lubrifiante par l'extraction
des hydrocarbures aromatiques polycycliques**

Soutenu publiquement le : 14/06/2022

Devant le jury composé de :

Ridha CHERRAYE	MCB	Président	UKM. Ouargla
BENCHIKH Kamal	MAB	Examineur	UKM. Ouargla
Dr. BENABIDI Bilal	MCA	Encadreur	UKM. Ouargla

Année universitaire : 2021/2022

Université Kasdi Merbah Ouargla
Faculté des sciences appliquées
Département de Génie des procédés



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies.

Filière : Industrielle Pétrochimique

Spécialité : Génie Pétrochimique.

Présenté par :

ZAITIT Mohamed Yahia- HANI Sidali

Thème

**Nettoyage d'huile lubrifiante par l'extraction
des hydrocarbures aromatiques polycycliques**

Soutenu publiquement le : 14/06/2022

Devant le jury composé de :

Ridha CHERRAYE	MCB	Président	UKM. Ouargla
BENCHIKH Kamal	MAB	Examineur	UKM. Ouargla
Dr. BENABIDI Bilal	MCB	Encadreur	UKM. Ouargla

Année universitaire : 2021/2022



السلام عليكم ورحمة الله وبركاته

Dédicaces

Je consacre cet effort.....

A celle qui m'a soutenu dans ses prières et ses supplications..... A celle qui est restée éveillée tard dans la nuit pour éclairer mon chemin.

A ceux qui partagent mes joies et mes peines..... A la source de la bonté et de la tendresse. Au plus beau sourire de ma vie. A la femme la plus merveilleuse qui existe, " mes parents.."Maman et papa

A ceux qui m'ont appris que le monde est un combat... et que son arme est la science et la connaissance

A celui qui ne m'a rien épargné..... à celui qui a cherché mon confort et ma réussite

- Mes chers frères.

- Mes chères sœurs.

- Toute ma famille.

- A tous mes amies et mes collègues.

- Tous ceux que j'aime et je respecte

ZAITTI MOHAMED YAHIA

Dédicaces

Je consacre cet effort.....

A celle qui m'a soutenu dans ses prières et ses supplications..... A celle qui est restée éveillée tard dans la nuit pour éclairer mon chemin.

A ceux qui partagent mes joies et mes peines..... A la source de la bonté et de la tendresse. Au plus beau sourire de ma vie. A la femme la plus merveilleuse qui existe, " mes parents.."

A ceux qui m'ont appris que le monde est un combat... et que son arme est la science et la connaissance

A celui qui ne m'a rien épargné..... à celui qui a cherché mon confort et ma réussite

- Mes chers frères.

- Mes chères sœurs.

- Toute ma famille.

- A tous mes amies et mes collègues.

- Tous ceux que j'aime et je respecte

HANI SIDALI

Remerciements

*Au nom de Dieu, le plus miséricordieux, le plus
miséricordieux.*

*Je tiens à remercier Dieu de m'avoir donné la force
et le courage de faire ce travail humble et d'être
entouré de tant de personnes qui m'ont aidé dans ma
carrière universitaire. .*

*Tous nos remerciements à notre Encadreur
Mr. Dr.B.benabidi Pour son grand soutien et ses
conseils considérables.*

*Je remercie également les membres du jury, pour le
bénéfice qu'ils ont apporté à notre travail en
acceptant de l'examiner et de l'enrichir de leurs
suggestions pour nous.*

*Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes de
près et de loin pour leur aide et leurs
encouragements.*

SOMMAIRE :

Dédicace.....	I
Remerciements.....	..II
Sommaire	III
Abréviation	VI
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux	VIII
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur le pétrole brut	
I.1. Généralités sur le pétrole brut.....	4
I.2. Composition du pétrole brut.....	4
I.2.1. Hydrocarbures paraffiniques.....	6
I.2.2 Hydrocarbures naphténiques.....	8
I.2.3. Hydrocarbures aromatiques.	9
I.2.4. Les hydrocarbures aliphatiques insaturés ou oléfines ou alcènes.....	10
I.3. Classification du pétrole brut.	10
I.3.1. Classification chimique	10
I.3.2. Classification industrielle	11
I.3.3. Classification technologique	11
I.4. Propriétés physiques du pétrole.....	13
I.4.1. La viscosité et le point d'écoulement.	13
I.4.2. La densité.....	13
I.4.3. La solubilité.....	15
I.4.4. Le point d'éclair.....	15
I.4.5. La tension interraciale.....	15
I.5. Produits finis du pétrole brut.....	17
I.5.1. Les gaz	17

Sommaire

I.5.2. Carburant combustible.....	17
a. Essence.	
b. Kérosène	
c. Gasoil	
d. Le fuel-oil	
I.5.3. Les huiles lubrifiantes	18
I.5.4. Les bitume.....	19
I.5.5. Les graisse	19
I.6.Conclusion.....	20

Chapitre II : LES HUILES LUBRIFIANTES

Introduction.....	22
II.1. Définition	22
II.2. Propriétés physiques des huiles lubrifiantes.....	22
II.2.1. Densité.	22
II.2.2. Couleur.	23
II.2.3. Chaleur massique.....	23
II.2.4. La conductivité thermique.	23
II.2.5. Viscosité.....	23
II.2.6. Détergence.	23
II.2.7. Onctuosité.....	23
II.2.8. Index (ou indice) de viscosité.....	24
II.3. Procédés d'obtention d'une huile minérale.....	24
II.3.1. Distillation fractionnée sous vide.....	25
II.3.2. Dé asphaltage.....	26
II.3.3. Extraction des composés aromatiques au solvant sélectif	26
II.3.4. Déparaffinage au solvant	27
II.3.5. Traitements finisseurs	27
II.4.Conclusion.....	28

Chapitre III : Généralités sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

III.1. Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (HAP).....	29
III.2. Structure chimique.....	30
III.3. Toxicité des HAP.....	32
III.4.1. Effets sur la santé humaine	33
III.4.2. Effets sur l'atmosphère	33
III.5. Conclusion.....	34

Chapitre IV : L'extraction liquide-liquide

IV.1. Généralités.....	36
IV.1.1. Industrie pétrochimique.....	36
IV.1.3. Hydrométallurgie.....	36
IV.1.2. Industries pharmaceutiques.....	36
IV.2. Principe.....	36
IV.3. Applications.....	37
IV.4. Critères de sélection du solvant d'extraction	37
IV.4.1. Haute sélectivité de solvant par rapport aux groupes	38
IV.4.2. Haut pouvoir solvant	39
IV.4.3. Basse sélectivité de solvant par rapport à la masse moléculaire	39
IV.4.4. La masse volumique	40
IV.4.5. La viscosité	40
IV.4.6. La tension interraciale.....	40
IV.4.7. La	
volatilité	40

Sommaire

IV.5. Différentes méthodes d'extraction au solvant	40
IV.5.L'extraction à un étage	41
IV.5.2.L'extraction à étage multiple.....	41
IV.5.3.L'extraction à contre-courant.....	41
IV.6.Conclusion.....	42

Chapitre V. Parties calcul

Conclusion.....	49
Bibliographies.....	51
Résumé.....	53
الملخص.....	53
Abstract.....	53

Abréviation :

API : l'American Petroleum Institute

ARN : Acide Ribonucléique

ADN : Acide Désoxyribonucléique

BTS : Basse Teneur en Soufre

BTX : benzène, le toluène et les xylènes

CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer

DAO : de Asphalta de Oïl

DEG : Di éthylène Glycol

FP : pion de distillation final .

HAP : d'hydrocarbures aromatiques polycycliques

HTS : Haute Teneur en Soufre

MTS : Moyenne Teneur en Soufre.

NMP : N-méthylpyrrolidone

PAC : Composés Aromatiques Polycycliques

PNA : Aromatique Polynucléaire

POS : produit chimique organique polycyclique

IP : point de distillation initial .

TEG : Tri éthylène Glycol

TBTS : Très Basse Teneur en Soufre.

THTS : Très Haute Teneur en Soufre

TEF : Facteurs d'équivalence Toxique

VI : l'indice de viscosité

Liste des figures :

Figure I.1 : pétrole brut4

Figure I.2 : Principe de fonctionnement d'une tour de distillation de pétrole brut.....20

Figure II.1 : Indice de viscosité.....24

Figure II.2 : les opérations de traitements des huiles minérales.....25

Figure II.3 : Schéma de l'unité de distillation sous vide.....26

Figure III.1 : Source anthropogéniques et naturelles d'émissions des HAP.....29

FigureIII.2 : Formules développées des 16 HAP de la liste US-EPA.....31

Figure IV.1 : Schéma d'un bac mélangeur décanteur.....37

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers (Speight , 2014).....	5
Tableau I.2 : constantes physiques de quelques alcanes.....	7
Tableau I.3 : constantes physiques de quelques cyclanes.....	8
Tableau I.4 : constantes physiques de quelques hydrocarbures aromatiques.....	10
Tableau I.5 : Propriétés des principaux hydrocarbures pétroliers (Fingas, 2013).....	16
Tableau III.1 : Liste des HAP considérés par l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO, 2003).....	32
Tableau IV.1 : Propriétés des principaux solvants d'extraction des aromatiques.....	38
Tableau V.1 Propriétés de l'huile lubrifiante PN-6sh. TU 38.1011217-89 avec modifie.1-7.43	
Tableau V.2 : Propriétés physico-chimiques de l'extraction utilisée dans l'industrie pour l'extraction des arènes C6-C8.....	44
Tableau V.3 Caractéristiques des propriétés sélectives des solvants à 60 C ⁰	44
Tableau V.4 : Conditions d'extraction-nettoyage d'huile lubrifiante aromatique PN-6sh à partir de polycycloarènes à 40 ° C.....	45
Tableau V.5 : Caractéristiques de la matière première et de leurs raffinats obtenus.....	46

Liste des Abréviations

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale :

Le pétrole est connu depuis la plus haute Antiquité. À cette époque, le pétrole servait à assurer l'étanchéité des terrasses, pour la construction des palais et pour des raisons médicinales. Mais les utilisations n'ont énormément évolué qu'au milieu du 19^{ème} siècle, siècle de la révolution industrielle.

Aujourd'hui le pétrole a donc de multiples utilisations notamment dans le domaine énergétique, que ce soit comme carburant, ou comme combustible. On a également vu que beaucoup de dérivés du pétrole étaient utilisés. En effet, un grand nombre de produits qui nous entourent sont fabriqués à partir de pétrole comme par exemple la plupart des matières plastiques, des plastifiants, et même des huiles lubrifiantes.

Les plastifiants sont utilisés dans l'industrie du caoutchouc, ainsi que la production des pneus d'automobile. Le volume de leur consommation est d'environ 10-15% du volume total de la production de caoutchoucs. Les plastifiants les plus universels pour les composants de caoutchouc l'huile aromatique bien mélangée avec des caoutchoucs styrène-butadiène. [1]

Cependant ces huiles lubrifiantes peuvent contenir jusqu'à 20% par masse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. Ces derniers peuvent être cancérigènes. [1]

Selon des recherches établies à Moscow, le frottement des pneus encaoutchouc rejette jusqu'à 60 % des substances polluantes et nocives à la santé dans l'atmosphère.

En accordance aux directives de l'association européenne de l'industrie des caoutchoucs, toutes les huiles lubrifiantes ne doivent pas contenir au-delà des 2.9 % par masse des hydrocarbures aromatiques polycycliques. [2]

L'objectif de ce travail est de développer une technologie pour la production d'huiles lubrifiantes écologiques pour pneus en caoutchouc à faible teneur des hydrocarbures aromatiques polycycliques respectant les nouvelles exigences environnementales, en particulier avec une teneur des HAP inférieure à 2,9 % par masse. [2]

Pour atteindre cet objectif, les tâches suivantes ont été accomplies :

- 1) Sélectionner les solvants efficaces utilisés pour nettoyer les huiles plastifiantes des HAP.
- 2) Effectuer une étude sur l'efficacité des solvants sélectifs et de leurs mélanges dans le processus d'extraction.
- 3) Déterminer les paramètres d'extraction de l'huile lubrifiante par les solvants les plus efficaces, la composition optimale du solvant, ainsi que les propriétés physico-chimiques et la composition qualitative-quantitative des raffinats résultants.

Le contenu du présent mémoire est composé :

Introduction Générale

- D'une étude bibliographique partagée en quatre chapitres :
 - Le premier chapitre présente un rappel sur le pétrole brut.
 - Le deuxième chapitre donne un aperçu général sur les huiles lubrifiantes.
 - Le troisième chapitre présente un aperçu sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).
 - Le quatrième chapitre est consacré au procédé d'extraction liquide-liquide.

- D'une étude expérimentale composée d'un chapitre :

Ce chapitre est consacré au choix d'un solvant efficace et stable thermiquement pour la production des huiles lubrifiantes pour pneus en caoutchouc à faible teneur des hydrocarbures aromatiques polycycliques respectant les nouvelles exigences environnementales.

CHAPITRE I :

Généralités sur le pétrole brut

I .1. Généralités sur le pétrole brut.

Le pétrole brut est un liquide noir, quelques fois à reflets verdâtres et généralement plus léger que l'eau de densité varie entre 0,7 - 0.9. Il est plus ou moins fluide suivant son origine, et son odeur habituellement forte et caractéristique.

Etymologiquement « Pétrole » vient du Latin « Petra » (pierre) et « Oléum » (Huile) soit "Huile de pierre". Elle est une roche liquide carbonée, ou huile minérale. Energie fossile dont la formation date d'environ 20 à 350 millions d'années, son exploitation est l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine, car il fournit la quasi-totalité des carburants liquides. Il est aussi appelé simplement « huile ». [3]



Figure I.1 : pétrole brut

I.2. Composition du pétrole brut.

Le pétrole brut, également connu sous le nom d'hydrocarbure et désigne les deux mots hydrogène et carbone, qui sont les composants clés de tous les pétroles bruts ; leurs teneurs sont de (83 % -87 %) pour le carbone et (11 % -14 %) pour l'hydrogène.

Parmi les composants du pétrole, on trouve également des molécules d'oxygène, de soufre et d'azote (jusqu'à 6 ou 7 % au total), du chlore, du phosphate, du silicium et des métaux tels que K, Na, Ca, Fe, Ni, etc. [4]

Tableau I.1 : Composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers (Speight, 2014).

Éléments	Pourcentage
Carbone	83 à 87 %
Hydrogène	10 à 14 %
Azote	0,1 à 2 %
Oxygène	0,05 à 6,0 %
Soufre	0,05 à 6,0 %
Métaux	< 0,1 %

Les hydrocarbures composant le pétrole peuvent être classés en trois familles :

- Les hydrocarbures paraffiniques.
- Les hydrocarbures naphthéniques.
- Les hydrocarbures aromatiques

I.2.1. Les hydrocarbures paraffiniques :

Ils sont constitués d'une chaîne d'atomes de carbone contenant chacun de 0 à 3 atomes d'hydrogène (à l'exception du plus simple d'entre eux, le méthane : CH₄). Chaque atome de carbone est constamment lié à quatre autres atomes (soit de carbone, soit d'hydrogène) dans la formule : $\rightarrow C_n H_{2n+2}$.

Ils peuvent être organisés en chaînes droites, que l'on appelle paraffines régulières ou n-alcanes et qui ont la formule structurelle : $\rightarrow CH_3 - (CH_2)_n - (CH_3)$

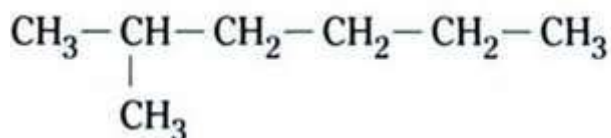
Leur point d'ébullition augmente lorsque le nombre d'atomes de carbone dans la molécule augmente. L'ajout d'un carbone augmente le point d'ébullition d'environ 25°C dans les premiers termes ; toutefois, cette augmentation s'atténue avec le temps.

La densité augmente en même temps que le poids moléculaire : 0,626 kg/l pour le pentane (5 atomes de carbone), 0,791 kg/l pour le penta cosane (25 atomes de carbone) ; elle n'est jamais supérieure à 1.

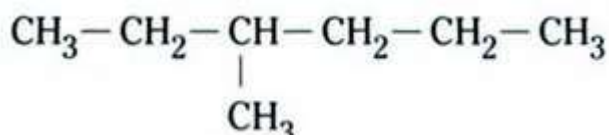
Les iso paraffinés ou iso alcanes sont des composés dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont substitués par une chaîne carbonée ou hydrocarbonée.

Ces branches peuvent se trouver à différents endroits de la chaîne, ce qui donne lieu à la possibilité d'obtenir des isomères, c'est-à-dire des molécules ayant le même nombre d'atomes de carbone. . [5]

Exemple :



Le 2 méthyl-hexane



Ou le 3 méthyl-hexane

Avec la même quantité d'atomes de carbone, les iso-paraffines ont un point d'ébullition plus bas que les paraffines classiques.

Le tableau suivant présente quelques propriétés physiques de certaines paraffines.

Tableau I.2 : constantes physiques de quelques paraffines

Nombre <i>n</i> d'atomes de carbone	Formule brute	Préfixe	Nom	Formule semi-développée
1	CH ₄	méth-	méthane	CH ₄
2	C ₂ H ₆	éth-	éthane	CH ₃ -CH ₃
3	C ₃ H ₈	prop-	propane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃
4	C ₄ H ₁₀	but-	butane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
5	C ₅ H ₁₂	pent-	pentane	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃
6	C ₆ H ₁₄	hex-	hexane	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃

I.2.2 les hydrocarbures naphténiques :


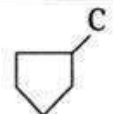


Tout où partie du squelette carboné est cyclisé dans ces hydrocarbures. Le nombre d'atomes de carbone dans le cycle résultant peut varier (voir tableau I.3).

Ils ont des points d'ébullition et des densités plus élevés que les alcanes ayant le même nombre d'atomes de carbone.

Les cycles à cinq ou six atomes de carbone sont les plus courants dans le pétrole brut.

Chaque atome d'hydrogène de ces cycles peut être remplacé par une chaîne paraffinique linéaire ou ramifiée (appelée alkyle). [5]

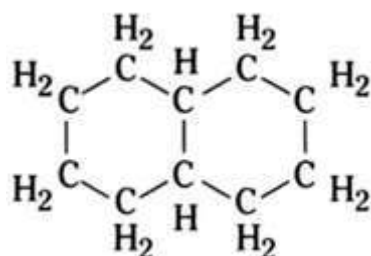
Tableau I.3 : constantes physiques de quelques cyclanes.

	Formule globale	Formule* développée	Masse molaire	Temp. ébul. °C (1 atm)	d_4^{15} (liquide)
Cyclopentane	C_5H_{10}		70,1	49,3	0,750
Méthylcyclopentane	C_6H_{12}		84,2	71,8	0,753
Cyclohexane	C_6H_{12}		84,2	80,7	0,783
Méthylcyclohexane	C_7H_{14}		98,2	100,9	0,774

Les cyclanes à un seul cycle ont la formule générique : C_nH_{2n} .

On trouve également des cyclanes composés de 2, 3,4...cycles.

C'est ainsi que l'on produit de la décline :



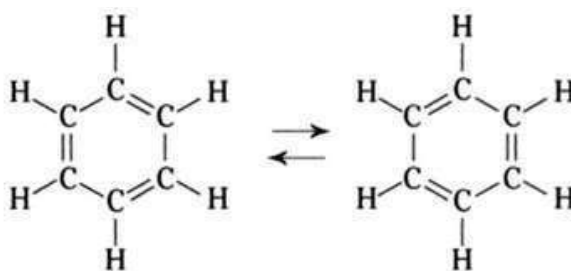
Elle est constituée de deux cycles entrelacés (la formule générale est alors C_nH_{2n-n}).

On trouve des hydrocarbures qui ont conservé en partie la structure de la matière vivante au moment de la création du pétrole (stérols, hopanes) dans les cyclanes à 4 et 5 cycles : ce sont les marqueurs biochimiques.

I.2.3. Les hydrocarbures aromatiques :

Ce sont des hydrocarbures cycliques polyinsaturés que l'on trouve en grande quantité dans le pétrole brut. Leurs caractéristiques extraordinaires sont dues à l'existence d'au moins un cycle comportant trois doubles liaisons conjuguées dans leur formule. En effet, les trois premiers termes (benzène, toluène et xylènes) sont des matières premières pétrochimiques essentielles (ils contribuent également à augmenter l'indice d'octane de l'essence), tandis que les termes supérieurs sont souvent néfastes (problèmes environnementaux, santé publique, détérioration de l'activité des catalyseurs par leur capacité à former du coke...).

Le cycle benzénique (formule de Kekulé) est l'unité fondamentale partagée par tous les hydrocarbures aromatiques.[5]



Il est présenté par :



La présence d'un atome d'hydrogène à chaque sommet de l'hexagone étant omis par convention.

Leur formule générale est : C_nH_{2n-6}

Les divers atomes d'hydrogène peuvent être substitués :


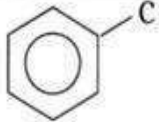
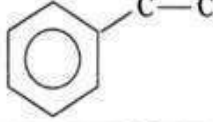
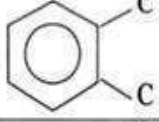


Soit par des chaînes alkyles ;

Soit par d'autres aromatiques ;

Soit par un cycle naphtéinique ;

Le tableau I.4 réunit quelques informations sur les hydrocarbures aromatiques.

Tableau I.4 : constantes physiques de quelques hydrocarbures aromatiques.

	Formule globale	Formule* développée	Masse molaire	Temp. ébul. °C (1 atm)	d_4^{15} (liquide)
Benzène	C_6H_6		78,1	80,1	0,884
Toluène	C_7H_8		92,1	110,6	0,871
Ethylbenzène	C_8H_{10}		106,2	136,2	0,871
O-xylène	C_8H_{10}		106,2	144,4	0,884
M-xylène	C_8H_{10}		106,2	139,1	0,868
P-xylène	C_8H_{10}		106,2	138,4	0,865

I.2.4. Les hydrocarbures aliphatiques insaturés ou oléfines ou alcènes :

Certains des atomes de carbone de la molécule ne sont plus liés qu'à trois autres atomes, ce qui implique la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone.

En raison de cette double liaison, la situation isométrique des oléfines est beaucoup plus compliquée que celle des autres familles. [5]

I.3. Classification du pétrole brut.

Après la découverte d'un gisement du pétrole et avant leur traitement en appliquant les divers procédés du raffinage, le pétrole doit subir au niveau du laboratoire, certaines analyses afin de le classer, On distingue trois sortes de classifications :

I.3.1. Classification chimique :

Classification selon la composition chimique :

- Pétrole brut à base paraffiniques : lorsque les fractions légers moyenne lourdes contiennent essentiellement de paraffine.
- Pétrole brut à base naphténique.
- Pétrole brut à base naphtano-aromatiques : fraction lourde des naphtènes et de aromatiques.
- Pétrole brut à base asphaltique : dans les fractions les plus lourdes des hydrocarbures aromatique et naphténique embrancé de chaine latérale courte. [6]

I.3.2. Classification industrielle :

Classification selon la densité :

- Les bruts légers : $d < 0,825$.
- Les bruts moyens : $0,825 < d < 0,875$.
- Les bruts lourds : $0,875 < d < 1$.
- Les bruts extra-lourds : $d > 1$. [7]

Selon une échelle de l'American Petroleum Institute, la densité du pétrole brut est généralement mesurée en degrés (API).

- Les bruts légers : $API > 31,1^\circ$.
- Les bruts moyens : $22,3^\circ < API < 31,1^\circ$.
- Les bruts lourds : $10^\circ < API < 22,3^\circ$.
- Les bruts extra lourds : $API < 10^\circ$. [8]

I.3.3. Classification technologique :

a. Classification selon la teneur en soufre :

Un vocabulaire dédié est adopté. Un brut peut être :

- TBTS (très basse teneur en soufre).

- BTS (basse teneur en soufre).
- MTS (moyenne teneur en soufre).
- HTS (haute teneur en soufre).
- THTS (très haute teneur en soufre). [9]

b. Classification selon la teneur en paraffine :

- Peu paraffiniques : < 1,5%.
- Paraffiniques : 1,5- 6%.
- Trop paraffiniques : > 6%.

c. Classification selon la teneur en produits clairs : (gaz+ essence léger- essence lourde- kérosène- gasoil) :

- Teneur élevée : > 45%.
- Teneur moyen : 30-45%.
- Teneur faible : < 30%. [6]

I.4. Propriétés physiques du pétrole.

La caractérisation et la distinction des hydrocarbures pétroliers, ainsi que la prévision de leur comportement dans l'environnement, nécessitent un certain nombre de qualités physiques. Les paramètres physiques les plus généralement utilisés pour classer les hydrocarbures pétroliers sont énumérés dans le tableau I.5. Les sections suivantes fournissent un résumé de ces qualités. [10]

I.4.1. La viscosité et le point d'écoulement.

La résistance à l'écoulement d'un liquide est appelée viscosité. Elle a donc un impact sur la propagation d'une nappe de pétrole à la surface de l'eau.

Les hydrocarbures pétroliers à faible viscosité sont très fluides et se répandent rapidement, ce qui rend le confinement problématique. Il convient de noter que la température a un impact sur la viscosité. Plus la viscosité est élevée, plus la température est basse. Enfin, la viscosité a un impact sur l'évaporation et l'émulsifiations des hydrocarbures.

La proportion de composants légers et lourds dans les hydrocarbures détermine en grande partie leur viscosité. Plus le pourcentage d'asphaltés est faible et plus la viscosité est basse, plus la fraction de composés légers est importante. C'est le cas des huiles légères dont la viscosité est comprise entre 0,5 et 2,0 mPa.s-1, comme l'essence et le diesel (tableau I.5).

La température à laquelle un produit commence à s'écouler est appelée le point d'écoulement. À cette température, les hydrocarbures deviennent semi-solides et ne coulent

plus. L'écoulement de l'hydrocarbure est compromis quand les alcanes non cycliques (paraffines) contenus dans l'hydrocarbure créent des formations cristallines lorsque la température baisse. Cette propriété est liée à la viscosité, en effet et comme montre le tableau I.5, plus la concentration en alcane non cyclique (paraffine) est faible, comme dans les fiouls intermédiaires et lourds, plus le point d'écoulement des hydrocarbures est élevé.[10]

I.4.2. La densité.

La masse par unité de volume est la densité des hydrocarbures. L'industrie pétrolière utilise cette caractéristique pour faire la différence entre les hydrocarbures légers et lourds. En cas de fuite, elle est également cruciale pour montrer la flottabilité du pétrole dans l'eau. La plupart des hydrocarbures flottent sur l'eau car leur densité varie de 0,7 à 0,99 g/ml à 15°C (tableau I.5). Cependant, au cours des processus d'altération des hydrocarbures, la densité a tendance à diminuer, notamment lors de l'évaporation des fractions plus légères, des fluctuations de température ou du contact avec les particules. Les hydrocarbures coulent lorsque leur densité dépasse celle de l'eau douce (1,0 g/cm³) ou de l'eau de mer (1,03 g/cm³).

La densité des hydrocarbures pétroliers est souvent décrite à l'aide de l'échelle de densité de l'American Petroleum Institute (API), qui est ensuite exprimée en API.

La densité API d'un pétrole brut ou raffiné est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{API}^\circ = (141,5/\text{densité}) - 131,5.$$

Ainsi, les hydrocarbures dont la densité API est supérieure à 10° sont moins denses que l'eau et flottent, tandis que les hydrocarbures dont la densité API est inférieure à 10° sont plus denses que l'eau et coulent (tableau I.5). Le pétrole brut lourd est défini comme les hydrocarbures dont la densité API est inférieure à 20°, le pétrole brut moyen est défini comme les hydrocarbures dont la densité API est comprise entre 20° et 30°, et le pétrole brut léger est défini comme les hydrocarbures dont la gravité API est supérieure à 30°. Il convient de noter que ces bornes diffèrent selon les pays.[10]

I.4.3. La solubilité.

La solubilité d'une substance fait appel à sa capacité à se dissoudre dans l'eau. Cette caractéristique est cruciale, puis que pour certains hydrocarbures, une fois solubilisés, ils peuvent être dangereux pour les créatures aquatiques même à des concentrations extrêmement faibles. Les molécules aromatiques légères, comme le benzène, sont les hydrocarbures pétroliers les plus solubles. En outre, plus la quantité d'hydrocarbures légers est importante, plus la solubilité dans l'eau du produit pétrolier est élevée. Ceci explique les écarts de solubilité indiqués dans le tableau I.5 entre les différents hydrocarbures pétroliers.[10]

I.4.4. Le point d'éclair.

Le point d'éclair ou d'inflammabilité est la température à partir de laquelle, un produit exposé à une flamme ou à une étincelle émet suffisamment de vapeur pour former un mélange inflammable avec l'air. De nombreux hydrocarbures récemment déversés peuvent facilement s'enflammer tant que les produits chimiques volatils se sont évaporés et diffusés dans l'atmosphère. Un liquide est considéré comme inflammable si son point d'éclair est inférieur à 61°C, selon le Règlement sur les matières dangereuses du Québec.[10]

I.4.5. La tension interfaciale.

La tension interfaciale est définie comme étant la force d'attraction ou de répulsion s'exerçant à l'interface entre les hydrocarbures et l'eau. La tension interfaciale est prise en considération avec la viscosité pour évaluer la rapidité de la propagation des hydrocarbures sur l'eau. En effet plus la tension interfaciale est faible et plus les hydrocarbures se répandent facilement sur l'eau. Le tableau I.5 présente ces informations pour quelques hydrocarbures pétroliers différents. Il est intéressant de noter que lorsque la température augmente, la tension interraciale a tendance à diminuer. [10]

Tableau I.5 : Propriétés des principaux hydrocarbures pétroliers (Fingas, 2013)

Propriété	Unité	Essence	Diesel	Pétrole brut		Mazout intermédiaire	Mazout lourd n°6
				Léger	Lourd		
Viscosité	mPa.s* (15 °C)	0,5	2,0	5 à 50	50 à 50 000	1 000 à 15 000	10 000 à 50 000
Point d'écoulement	°C	-	-35 à -10	-40 à 30	-40 à 30	-10 à 10	5 à 20
Densité	g/ml (15 °C)	0,72	0,84	0,78 à 0,88	0,88 à 1,00	0,94 à 0,99	0,96 à 1,04
Densité API	degré API	65	35	30 à 50	10 à 30	10 à 20	5 à 15
Solubilité dans l'eau	mg/l	200	40	10 à 50	5 à 30	10 à 30	1 à 5
Point d'éclair	°C	-35	45	-30 à 30	-30 à 60	80 à 100	> 100
Tension interfaciale	mN/m † (15 °C)	27	27	10 à 30	15 à 30	25 à 30	25 à 35

I.5. Produits finis du pétrole brut

Après avoir été extrait du sol, le pétrole brut est transporté vers une raffinerie, où il est transformé en produits pétroliers utilisables. L'essence, les distillats tels que le carburant diesel et le mazout de chauffage, le carburéacteur, les matières premières pétrochimiques, les cires, les huiles lubrifiantes et l'asphalte sont des exemples de produits pétroliers.[11]

Le raffinage du pétrole permet de transformer le pétrole brut en différents produits finis tels que :

I.5.1. Les gaz

Le gaz naturel est un combustible fossile que l'on trouve sous forme gazeuse dans les roches perméables du sous-sol. Le gaz est composé d'hydrocarbures tels que le méthane (CH₄), le propane (C₃H₈), le butane (C₄H₁₀), l'éthane (C₂H₆) et le pentane (C₅H₁₂), qui sont tous utilisés comme source d'énergie. [12]

Le type, la profondeur, la géologie et l'emplacement d'un réservoir souterrain influencent tous la composition du gaz naturel brut prélevé dans les puits de production. [13]

Le gaz naturel est un mélange inflammable d'hydrocarbures gazeux et lorsqu'il est brûlé, il libère une quantité importante d'énergie utilisée dans Le chauffage de nos maisons, la cuisson de nos repas et la production d'électricité. [14]

I.5.2. Carburant combustible.

A_ Essence.

L'essence est un liquide inflammable issu de la distillation du pétrole qui est utilisé pour alimenter les moteurs à combustion interne. C'est une combinaison d'hydrocarbures, à laquelle on peut ajouter des additifs. Elle comprend environ 20 à 30 % d'alcanes (hydrocarbures saturés), 5 % de cycloalcanes (hydrocarbures cycliques saturés), 30 à 45 % d'alcènes (hydrocarbures insaturés) et 30 à 45 % d'hydrocarbures aromatiques (famille du benzène).[15]

B_ Kérosène.

Le kérosène est un mélange d'hydrocarbures comprenant des alcanes (C_nH_{2n+2}) dont la formule chimique varie de $C_{10}H_{22}$ à $C_{14}H_{30}$. Il est obtenu par la distillation d'une coupe dont le point de distillation initial (IP) est compris entre $150^{\circ}C$ et $180^{\circ}C$ et le point de distillation final (FP) est compris entre $225^{\circ}C$ et $250^{\circ}C$. Il doit être exempt de soufre.

Il est principalement utilisé dans la production de carburant aviation (turboréacteurs et turbopropulseurs), le Jet A1 étant le plus courant. C'est l'ingrédient clé des additifs automobiles comme les nettoyants pour injecteurs. [16]

C_ Gasoil.

Le carburant des moteurs à allumage par compression est le gazole, le gasoil, le gasoil, le diesel (via l'antonomase), ou le gazole (orthographe rectifiée à partir de 1990)³. (moteurs diesel). Physiquement, c'est un fioul léger, et juridiquement, c'est un carburant issu du raffinage du pétrole (norme fiscale). [17]

La densité du gazole est d'environ 0,845. Des hydrocarbures lourds de 12 à 25 atomes de carbone composent le diesel. [18]

D_ Les fuel-oil.

Les résidus des unités de distillation ou de craquage de la raffinerie constituent la majorité du fioul lourd. Les fiouls étaient autrefois connus sous le nom de fiouls de distillation directe, car ils étaient fabriqués à partir de longs résidus de la colonne de distillation atmosphérique. Cependant, à mesure que la demande de carburants de transport tels que l'essence, le kérosène et le diesel augmente, le résidu atmosphérique est devenu plus précieux

en tant que matière première pour les processus de distillation sous vide et de craquage. Par conséquent, la majorité des fiouls lourds sont maintenant constitués de résidus courts et de résidus des opérations de craquage thermique et catalytique. La densité et le poids moléculaire moyen de ces combustibles sont plus élevés, tout comme le rapport carbone/hydrogène, par rapport aux combustibles de distillation directe. La densité des certains fiouls lourds peut être supérieure à 1000kg/m^3 ce qui peut être néfaste pour l'environnement en cas de déversement dans l'eau douce. [19]

I.5.3. Les huiles lubrifiantes :

Les huiles de graissage de fraction pétrolier lourde visqueuse a haute point d'ébullition, obtenu à partir de résidu atmosphérique dans la colonne sous vide, le vide est fait pour éviter le craquage des molécules 380 C°).

Le fait principal des huiles est la lubrification qui est destiné pour réduire les frottements entre les surfaces en mouvement. [19]

I.5.4. Les bitume.

Les bitumes routiers sont fabriqués à partir du résidu de pétrole brut après distillation atmosphérique, ainsi que de divers procédés et produits de base, selon le brut et l'utilisation des produits bitumineux.

Le bitume est une molécule d'hydrocarbure compliquée. L'existence de quantités mineures d'oxygène (2 à 8 %), d'azote (jusqu'à 3 %), de soufre (jusqu'à 8 %) et de traces de métaux est détectée à l'aide de méthodes d'analyse chimique traditionnelles, qui mettent l'accent sur les éléments essentiels que sont le carbone (79 à 88 %) et l'hydrogène (7 à 13 %). Des traces de métaux sont également détectées (Fe, Ni, Va, Ca, Ti, Mg, Na, Co, Cu, Sn, Zn). [20]

I.5.5. Les graisse :

Ce sont des lubrifiants qui sont semi-solides. Les caractéristiques et les propriétés des graisses sont déterminées par les matières premières utilisées pour leur production :

- Des huiles minérales fluides comme des spinales, ou épaisses, comme les huiles de cylindres.
- Les matières saponifiables animales ou végétales (suif de bœuf ou de mouton, saindoux, huile de pied de vache..., huile de colza pour les graisses à bas point de congélation...).
- Bases de saponification : la chaux, qui confère à la matière grasse les propriétés d'être insoluble dans l'eau et d'avoir un bas point de fusion, la soude, qui lui donne les propriétés contraires, l'alumine, ou le lithium pour lui donner une structure filante

- Les additifs tels que les colorants et les odoriférants.

En outre, la qualité de la graisse est déterminée par la technique de production elle-même, qui fait appel à divers artifices et tromperies à différents stades du processus.[21]

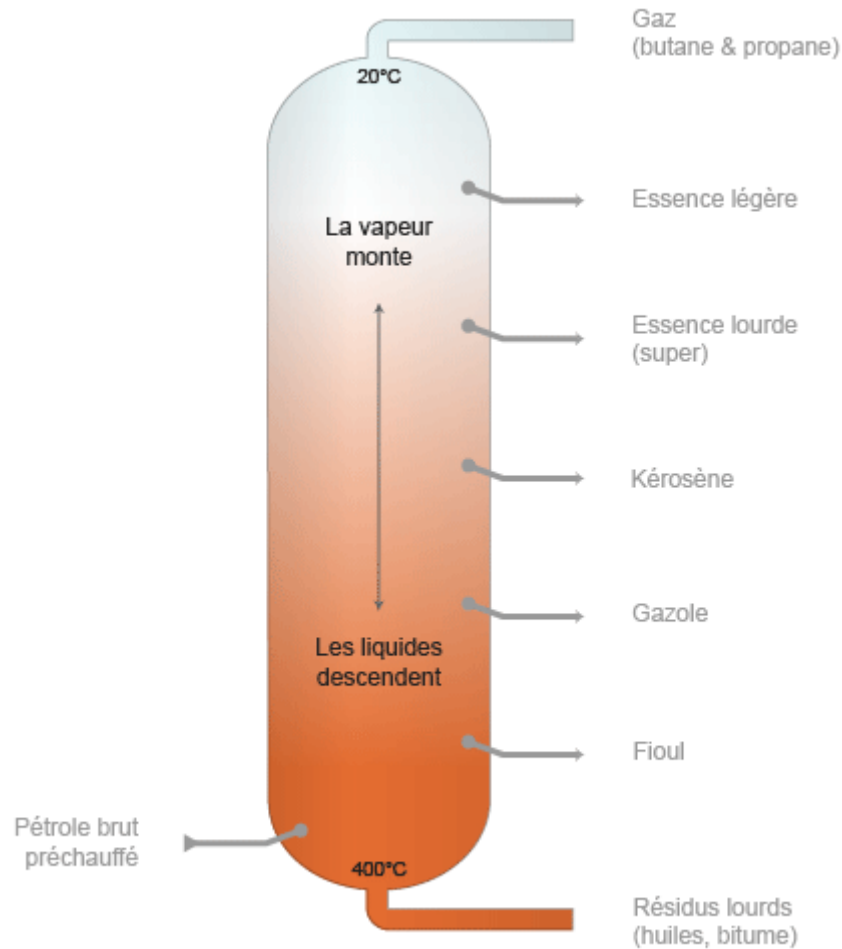


Figure I .2 : Principe de fonctionnement d'une tour de distillation de pétrole brut

I.6. Conclusion

Le pétrole brut est des l'une énergies renouvelables naturelles trouvées dans le sol

Pour l’instant, la production de pétrole en mer apparaît hors du jeu qui se joue entre la production conventionnelle et la production d’huile de schiste. Or, l’absence d’investissement dans l’offshore obère sa production et devrait donc à moyen terme diminuer mécaniquement les mises sur le marché de brut.

Une diminution de 10 % de la production offshore est du même ordre que la capacité d'huile de schiste aux États-Unis. Or, cette production des huiles de schiste pourrait aussi atteindre à terme ses limites environnementales.

On peut donc penser que le pétrole offshore retrouvera sa place. La question est de savoir quand. Les handicaps majeurs des développements offshore par rapport aux développements de l'huile de schiste sont la durée de leur mise en œuvre (de 5 à 8 ans) et l'importance de l'investissement.

Un signe positif pourtant est le démarrage du projet Mad Dog II au golfe du Mexique après une ré-analyse du projet qui a permis de diviser par deux les investissements nécessaires. Après une longue crise des à la fin des années 1980, l'offshore n'a-t-il pas su se réinventer vers l'offshore profond dans les années 1990, à une époque où le prix du pétrole était de 15 \$ par baril.

Il résulte aussi de ce qui précède que nous sommes encore bien loin du pic pétrolier (peak oil) et qu'il est encore possible de faire carrière dans ce secteur même s'il reste chaotique, tant pour les entreprises que pour leurs employés. [22]

CHAPITRE II :

Les huiles lubrifiantes

II. Les huiles lubrifiantes :**Introduction.**

Au début de l'industrie pétrolière, seules les fractions brutes de gravité et de viscosité appropriées (provenant des bruts de Pennsylvanie) étaient considérées comme adéquates pour la fabrication d'huiles de base lubrifiantes pour les moteurs de voitures et autres machines à grande vitesse. Pour produire des huiles de base lubrifiantes appropriées avec un indice de viscosité élevé, il suffisait de soumettre les ingrédients du brut de Pennsylvanie à un traitement acide et à une décantation à froid de la cire. Les fractions d'huiles de base lubrifiantes d'autres bruts contiennent plus d'aromatiques et ont un indice de viscosité plus faible, ce qui les rend moins adaptées à une utilisation comme huiles de base. Les raffineurs ont mis au point un certain nombre de techniques de traitement chimique et par solvant pour transformer les fractions de bruts moins désirables en huiles de base appropriées, à mesure que la demande d'huiles de base augmentait. Les techniques d'hydrogénation ont été créées pour améliorer les fractions de pétrole brut moins désirables et les fractions de pétrole brut qui ne peuvent pas être améliorées aux niveaux de qualité souhaités par l'extraction par solvant. En raison des nombreux types de pétrole brut utilisés et de la gamme d'huiles de base lubrifiantes générées à l'aide de divers procédés et combinaisons de procédés, le traitement conventionnel des huiles de base lubrifiantes a une signification différente selon les raffineurs et les travailleurs des différentes installations d'huiles de base au sein d'un raffineur. [23]

II.1. Définition :

Un lubrifiant est une substance minérale ou synthétique qui diminue la friction entre deux surfaces mobiles, réduisant ainsi l'usure des pièces mobiles l'une par rapport à l'autre.

Les prochaines sections porteront sur les lubrifiants à base de pétrole, souvent connus sous le nom d'huiles minérales. [24]

II.2 Propriétés physiques des huiles lubrifiantes.**II.2.1. Densité.**

Un densimètre plongé dans un tube à essai permet de la mesurer à 15°C par rapport à de l'eau à 4°C. Les huiles de pétrole présentent une gamme de valeurs courantes allant de 0,85 à 0,95, selon leur origine. Selon des lois complexes, la densité diminue avec la température, bien qu'elle puisse être réduite de 0,00062 par kelvin en tant qu'approximation préliminaire. La densité de certains lubrifiants synthétiques peut atteindre 1,5. La densité de l'huile usagée est comparée à celle de l'huile neuve, ce qui permet de détecter des polluants. [25]

II.2.2. Couleur.

Pour les huiles de pétrole elle va du blanc pur au rouge foncé, en passant par le jaune citron et le jaune orange, et est mesurée par rapport aux critères de couleur numérotés de la NPA (National Pétroleur Association). La couleur foncée d'un lubrifiant usagé peut être un signe fiable de sa dégénérescence, et un aspect laiteux peut suggérer la présence d'eau. En raison de l'inclusion de produits chimiques, cette propriété a perdu de nos jours beaucoup de son attrait.[26]

II.2.3. Chaleur massique.

Le joule par kilogramme x kelvin (J/kg.K) est l'unité de mesure de la chaleur massique. La température la fait augmenter d'environ 20 % à 100 °C, et la densité le fait baisser. Nous pouvons utiliser 2 kJ/kg.K comme point de départ autour de 100 °C.[26]

II.2.4. La conductivité thermique.

Ce terme désigne la quantité de chaleur qui traverse un corps sous l'effet d'un gradient thermique (en watts par mètre par kelvin). Nous pouvons utiliser 0,14 W/m.K comme chiffre moyen pour les huiles minérales.[26]

II.2.5. Viscosité.

C'est l'une des caractéristiques les plus importantes des huiles lubrifiantes, et elle définit leur application dans la majorité des circonstances. Ainsi, plus la viscosité d'un liquide est élevée, plus son écoulement est long. Par conséquent, le concept de viscosité implique le mouvement. En réalité, la viscosité est définie comme la résistance d'un fluide au glissement de ses molécules les unes sur les autres, ou sa résistance à la déformation.

Considérons deux surfaces planes parallèles de taille S, l'une immobile et l'autre se déplaçant à une distance constante h de la première à une vitesse constante V sous l'influence d'une force F. Une couche de liquide sépare les deux plaques, agissant comme une barrière à la mobilité des molécules. F et S ont une relation de contrainte de cisaillement : $\tau = F/S$. [26]

II.2.6. Détergence

Cette propriété est importante pour l'huile pour maintenir le moteur propre en dispersant puis en évacuant les impuretés obtenues par exemple par décomposition thermique des hydrocarbures. Cette propriété n'étant pas innée avec l'huile, elle lui donnée grâce à l'ajout des additifs détergent et dispersants. [25]

II.2.7. Onctuosité

Cette propriété est importante lors du démarrage du moteur ainsi au moment où sont exercées de forte charge sur les pièces frottées. Donc l'onctuosité caractérise la continuité et la solidité

du film graisseux entre les pièces. On améliore cette propriété par des additifs à base de S, Cl, Zn.[25]

II.2.8. Index (ou indice) de viscosité.

L'indice de viscosité" indique comment la viscosité d'une huile évolue avec la température. Dean et Davis ont introduit l'idée de l'indice de viscosité (VI) en 1929. Ils ont choisi deux séries extrêmes d'huiles de référence, dont certaines présentaient la plus grande variation de viscosité avec la température (indice 0), et d'autres la plus faible (indice 100). L'indice de viscosité d'une huile spécifique est déterminé en la comparant à ces deux séries d'huiles de référence, désignées L et H pour l'indice 0 et 100 respectivement.[26]

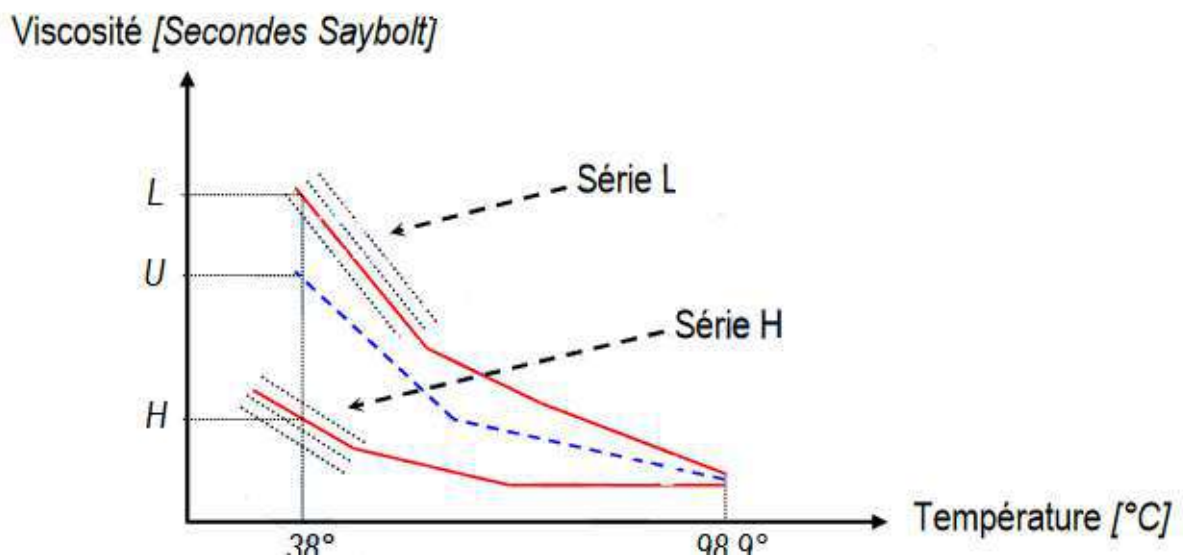


Figure II.1 : indice de viscosité.

II.3. Procédés d'obtention d'une huile minérale :

Les huiles minérales sont obtenues à partir du résidu atmosphérique du pétrole brut. La préparation des huiles lubrifiantes à indice de viscosité élevé,

pour l'automobile et l'aviation comporte cinq étapes principales, comme illustré sur le schéma suivant.

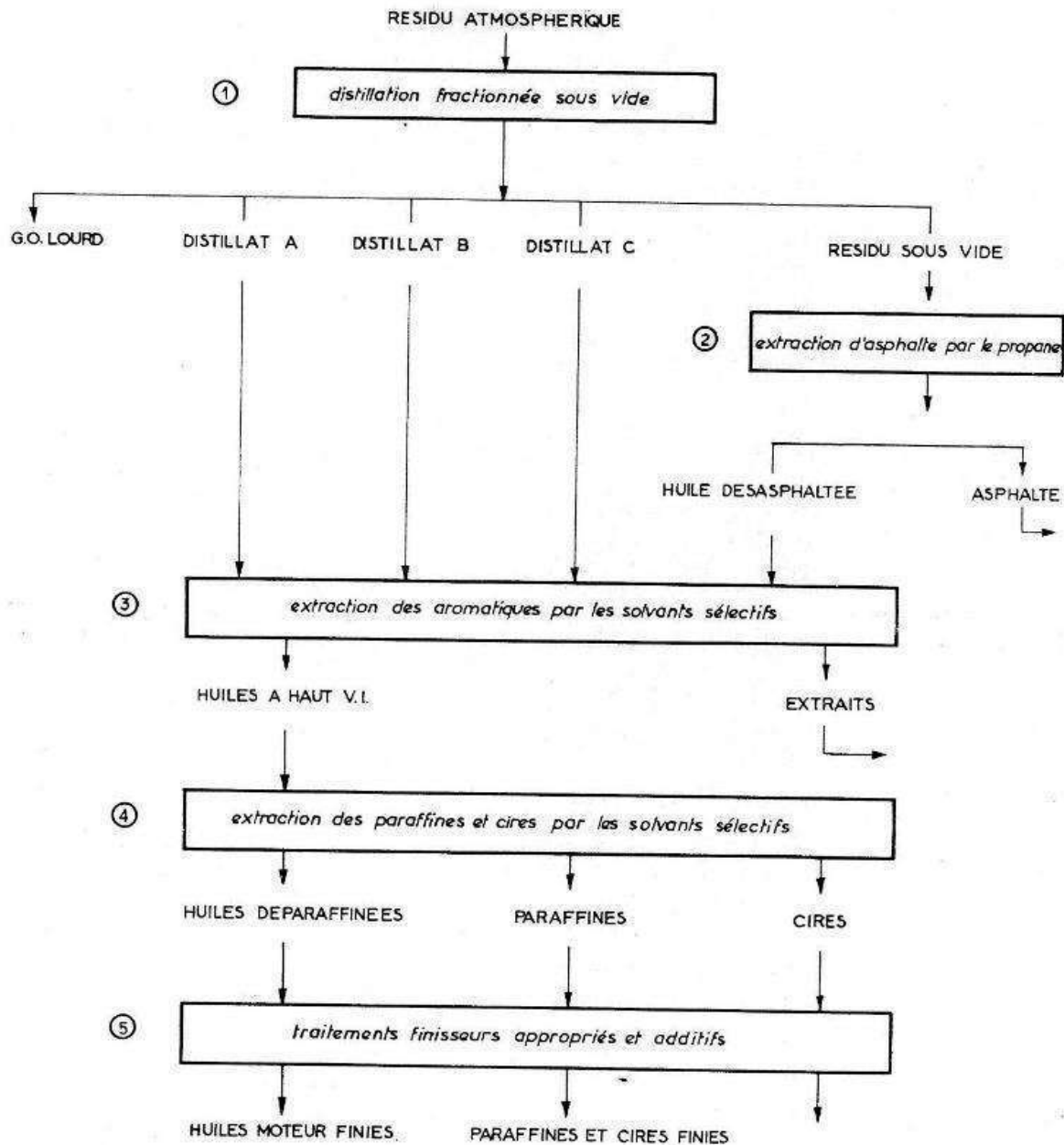


FIGURE II.2 : Les opérations de traitement des huiles minérales.

II.3.1. Distillation fractionnée sous vide :

La distillation sous vide a pour but d'extraire du résidu atmosphérique issu du fond de la colonne de distillation atmosphérique des coupes de distillats destinées à alimenter des unités de conversion afin de produire des produits à haute valeur.

Le résidu, quant à lui, peut constituer une charge pour la fabrication des bitumes. Enfin, la distillation sous vide de brut permet, dans des cas particuliers, d'obtenir des bases d'huiles pour la fabrication des lubrifiants.

La distillation sous vide est réservée au fractionnement des produits dont la température d'ébullition serait trop élevée à une pression supérieure à la pression atmosphérique et

conduirait au craquage de la charge. Le schéma simplifié d'une unité de distillation sous vide est représenté en (figure II.3) [25]

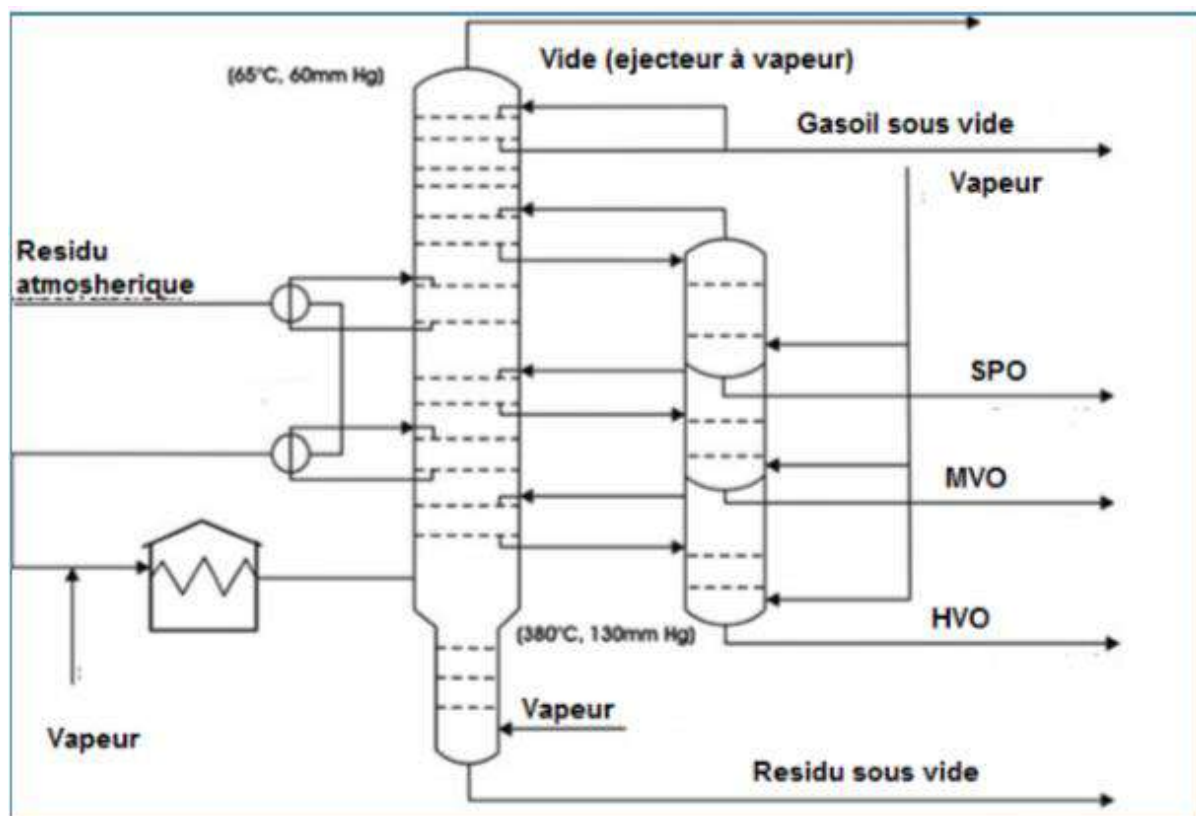


FIGURE II.3 : Schéma de l'unité de distillation sous vide

II.3.2. Désasphaltage :

Le but d'une unité de Désasphaltage est de séparer les asphaltènes et résines contenus dans la charge de ses fractions huileuses. L'unité de désasphaltage au propane est destinée à traiter le résidu sous vide provenant de l'unité de distillation sous vide pour la production d'une huile désasphaltée (DAO) et de l'asphalte. L'huile est ensuite envoyée vers l'unité d'extraction des aromatiques par le furfural pour l'amélioration de son indice de viscosité puis vers l'unité de déparaffinage au MEC-Toluène afin d'améliorer le point d'écoulement. Enfin, elle subit un traitement de finition pour la débarrasser des impuretés et l'amélioration de ses caractéristiques. [27]

II.3.3. Extraction des composés aromatiques au solvant sélectif :

Un solvant sélectif est utilisé pour extraire les produits chimiques aromatiques. Les hydrocarbures aromatiques, généralement polycycliques, dont la viscosité varie sensiblement avec la température, se retrouvent en concentrations variables dans les distillats sous vide et les DAO, en fonction du pétrole brut. De ce fait, l'indice de viscosité de ces huiles est souvent insuffisant pour une utilisation dans des moteurs à haute température. Ces produits chimiques,

quant à eux, provoquent l'instabilité thermique et oxydative des huiles. Par conséquent, il est bon de s'en débarrasser. Pour ce faire, on peut utiliser soit le FURFURAL (FURFUROL), soit la N-méthylpyrrolidone comme solvant sélectif (NMP). Les molécules aromatiques et polycycliques sont solubilisées et éliminées préférentiellement par le solvant. [3]

II.3.4. Déparaffinage au solvant :

Après l'extraction des aromatiques, les coupes lubrifiantes sont renforcées par des hydrocarbures paraffiniques, qui ont un indice de viscosité élevé tout en étant résistants à la chaleur et à l'oxydation. A température ambiante normale, ces hydrocarbures sont solides. Ils produisent un réseau cristallin dans le mélange des coupes lubrifiantes, enfermant les parties liquides de la coupe dans ses alvéoles et les empêchant de s'écouler et d'être employées dans les circuits de lubrification. On a découvert des solvants sélectifs qui, dissolvent à basse température, les huiles et permettent la précipitation des hydrocarbures à point de congélation élevé. C'est à cela que sert la procédure de déparaffinage au solvant. [28]

II.3.5. Traitements finisseurs :

Les huiles et les kérosènes qui ont subi les processus précédents ne contiennent pas toujours toutes les propriétés nécessaires aux diverses applications. Il sera nécessaire de les clarifier et de les stabiliser en éliminant les éléments hétérogènes ou instables qui peuvent encore être présents. Cette fois, au lieu de solvants sélectifs, on utilisera des terres décolorantes ou de l'hydrogène.

II.4. Conclusion

L'huile lubrifiante est l'un des extraits de pétrole brut
Les huiles de lubrification sont des liquides plus ou moins visqueux utilisés comme lubrifiants.

Les lubrifiants ont pour fonction de réduire les frottements entre des éléments en mouvement les uns contre les autres comme des engrenages, roulements, culbuteurs. Ceux-ci sont spécifiques, en fonction des éléments à lubrifier, des types de moteur et des matériaux concernés. Les huiles moteur et de transmission s'usant, nécessitent un renouvellement par périodes définies par les constructeurs. [29]

CHAPITRE III :

Généralités sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

III.1. Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (HAP).

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules chimiques composées d'un certain nombre de cycles aromatiques liés, avec des atomes de carbone spécifiques partagés par deux ou trois cycles. Cette structure est également connue sous le nom d'hydrocarbure à cycles de fusion. Les cycles peuvent être alignés, angulaires ou disposés de manière compacte. En outre, le terme hydrocarbure souligne le fait que la molécule ne contient que du carbone et de l'hydrogène. La structure du naphthalène est la plus simple, avec seulement deux cycles aromatiques condensés. Seuls les HAP à trois cycles ou plus seront examinés dans cette section, le naphthalène et ses dérivés étant couverts dans la section sur les hydrocarbures aromatiques. D'autres formes de cycles, tels que les cycles à cinq atomes de carbone ou les cycles comportant d'autres atomes (oxygène, azote ou soufre) que le carbone, peuvent être liés aux cycles aromatiques. Ces derniers composés sont connus sous le nom de composés hétéro aromatiques ou hétérocycliques et ne seront pas traités dans cette section. D'autres noms pour les HAP dans la littérature incluent les aromatiques polynucléaires (PNA), les composés aromatiques polycycliques (PAC), et les produits chimiques organiques polycycliques (POS). Ce dernier nom comprend souvent des produits chimiques hétéro aromatiques. Les HAP constituent un groupe de plusieurs centaines de produits chimiques qui ont suscité beaucoup d'attention car beaucoup d'entre eux sont cancérigènes, en particulier ceux qui comportent quatre à six cycles aromatiques. [30]



Figure III.1 : Source anthropogéniques et naturelles d'émissions des HAP

III.2. Structure chimique :

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont une classe de produits chimiques composés d'atomes d'hydrogène et de carbone disposés en deux à sept cycles benzéniques dans une configuration linéaire, angulaire ou en grappe, avec des groupes insaturés éventuellement reliés à un ou plusieurs cycles Anthracène(trois- cycles) ; (benzo[a]pyrène (cinq cycles) sont parmi ces produits chimiques (Figure.III.2).

Les HAP ont une faible solubilité dans l'eau, un point de fusion et d'évaporation élevé, et une faible pression de vapeur. Les points de fusion et d'évaporation augmentent lorsque la solubilité diminue, et la pression de vapeur diminue lorsque le volume moléculaire augmente, ce qui est une fonction directe du nombre d'anneaux.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules organiques comportant plusieurs noyaux benzéniques. Seize HAP ont été retenus comme polluants prioritaires. [31]

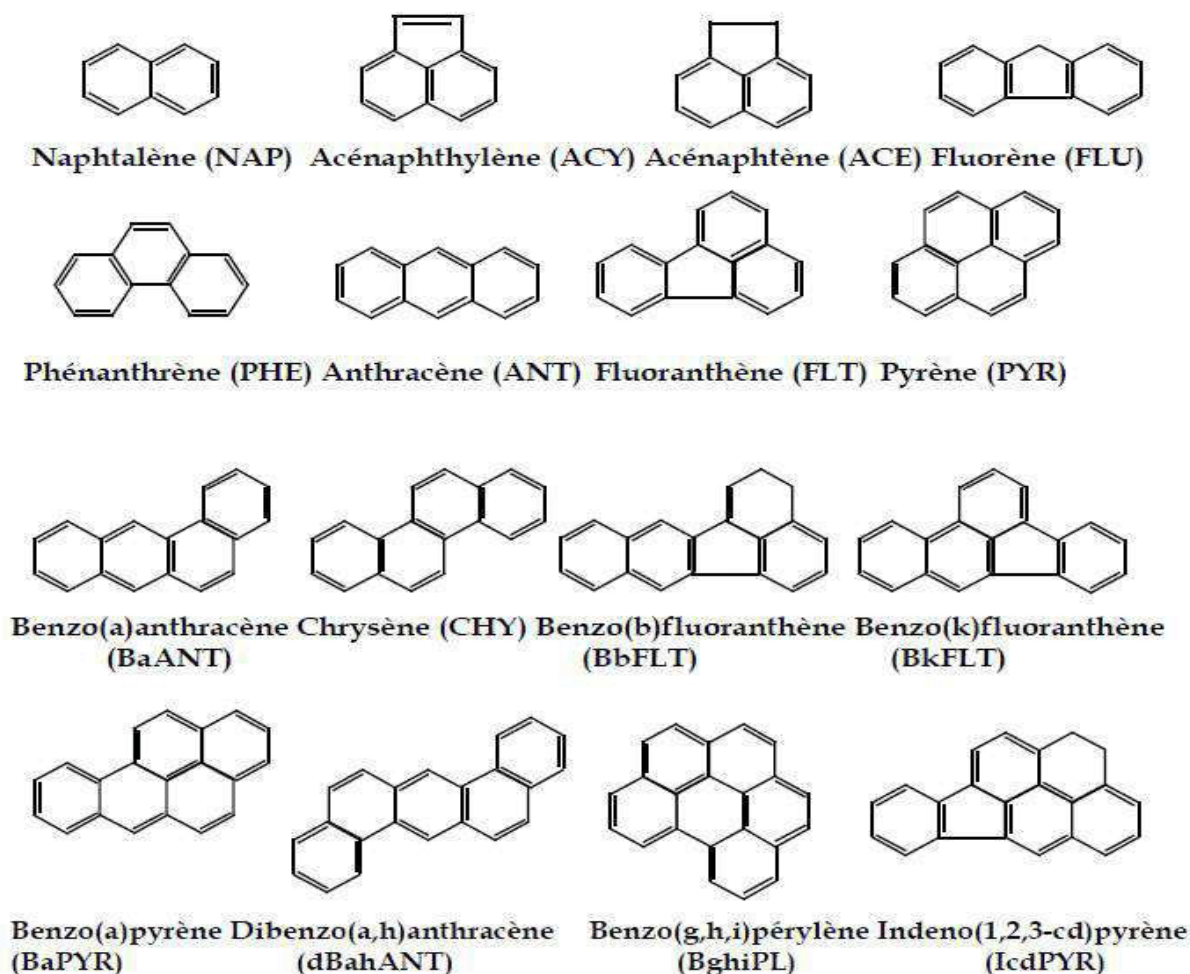


Figure III.2: Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

III.3. Toxicité des HAP.

La toxicité des HAP, ainsi que celle de leurs produits de dégradation et de métabolisme a été démontrée sur de nombreux êtres vivants. Elle est mesurée en Toxique Equivalent Factor (TEF), avec pour molécule de référence (TEF égal à 1) le benzo[a]pyrène, considéré comme la molécule la plus toxique. Ce facteur d'équivalence toxique a été créé en comparant la courbe représentant la relation dose-effet d'un congénère à celle de la molécule de référence, ici le benzo[a]pyrène [30]

Tableau III.1 : Liste des HAP considérés par l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO, 2003)

HAP	Toxicité	Cancérogènes	Mutagenèse	Rapportés dans
NAP	Modérée	Nonconfirmée		EPA-TSCA
AC	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
ACE	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
FLN	Faible		Constatée	EPA-TSCA,IARC
PHE	Modérée		Constatée	EPA-TSCA,IARC
ANT	Modérée		Constatée	EPA-TSCA,IARC
FL	Modérée	Nonconfirmée	Constatée*	EPA-TSCA,IARC
PY	Modérée	Nonconfirmée	Constatée*	EPA-TSCA,IARC
B(a)A	Elevée	Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA,IARC
CHR		Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA,IARC
B(b)F		Confirmée	Constatée	IARC
B(k)F		Confirmée	Constatée	IARC
B(a)P	Elevée	Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA,IARC
B(e)P		Nonconfirmée	Constatée*	IARC
IP		Confirmée	Constatée	EPA-TSCA,IARC
B(g,h,i)P		Nonconfirmée	Constatée	IARC
DB(a,h)A	Elevée	Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA,IARC

III.4.1. Effets sur la santé humaine :

L'exposition humaine à tous ces HAP est principalement due à l'inhalation d'air pollué (fumée de cigarette, pollution automobile, industrielle et domestique) et à l'ingestion d'aliments et d'eau contaminés.

Les HAP sont des produits chimiques physiologiquement actifs qui subissent des processus de transition de métabolites après s'être accumulés dans les tissus organiques. Ces métabolites peuvent avoir une influence plus ou moins notable en se fixant sur des substances comme les protéines, l'ARN et l'ADN et en produisant des dysfonctionnements physiologiques.

En raison de ses propriétés mutagènes et cancérigènes, le benzo (a)pyrène (B(a)P) est l'un des HAP les plus dangereux et les plus étudiés. [30]

III.4.2. Effets sur l'atmosphère :

Le secteur résidentiel tertiaire semble être la plus grande source de HAP, représentant 68 % des émissions, tandis que les transports et l'industrie représentent environ 30 % des émissions. Les schémas au niveau local peuvent être très différents. La fumée de cigarette, par exemple, peut être la principale source de HAP dans l'atmosphère. Les gaz d'échappement des voitures peuvent être une source majeure de HAP dans l'environnement extérieur, en particulier dans les zones urbaines.

Les concentrations de HAP dans l'atmosphère varient en ordre de grandeur de quelques dizaines de pg.m⁻³ dans des endroits isolés comme les pôles à quelques dizaines voire centaines de ng.m⁻³ dans les zones urbaines. Il existe des variations dans le temps et dans l'espace :

A l'échelle saisonnière : les valeurs les plus élevées sont généralement observées par temps froid. Les principales raisons sont une augmentation des sources provenant du chauffage domestique, une réduction de l'épaisseur de la couche de mélange et une augmentation de la durée de vie de l'atmosphère causée par une diminution de l'ensoleillement.

À l'échelle journalière : les concentrations diurnes sont plus élevées que les concentrations nocturnes, en raison principalement de la réduction des sources.

A l'échelle spatiale : les concentrations de HAP peuvent varier fortement en fonction de la distance entre la source et la zone réceptrice, ainsi que de la direction et de l'origine de la masse d'air. De plus, au sein d'un même lieu, des secteurs particulièrement confinés (tunnel routier, carrefour très fréquenté) peuvent présenter des concentrations nettement supérieures à la moyenne.

Chapitre III Généralités sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

À l'échelle horaire : On observe que les concentrations de HAP sont maximales le matin et en fin de journée.

Les polluants atmosphériques dangereux sont classés en deux types :

- **Pétro gène** : désigne les hydrocarbures présents dans le pétrole brut naturel qui ont une forte concentration d'hydrocarbures ramifiés.
- **Pyrogènes** : les hydrocarbures formés par la combustion de matières organiques (riches en carbone, combustibles fossiles ou bois) d'origine humaine sont considérés comme les principaux polluants. Les HAP sont abondants dans l'environnement. La majorité d'entre eux sont des composés non ramifiés. . [30]

III.5. Conclusion

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (BTEX) et polycycliques (HAP) sont pour la plupart

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des constituants naturels du charbon et du pétrole, ou qui proviennent de la combustion incomplète de matières organiques telles que les carburants, le bois, le tabac. Ils sont présents dans l'air, l'eau ou l'alimentation.

Le benzo[a]pyrène, substance qui se trouve dans un bon nombre de mélanges de HAP en proportion relativement constante (environ 10%), est un cancérogène avéré (groupe 1 du CIRC).

Trois autres HAP sont classés cancérogènes probables (groupe 2A du CIRC) : cyclopenta[c,d]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène et dibenzo[a,l]pyrène), et 11 autres sont classés cancérogènes possibles (groupe 2B).

Pour un non fumeur, la principale voie d'exposition aux HAP est l'alimentation: la contamination des aliments peut se faire par dépôt atmosphérique (végétaux), accumulation dans les espèces animales (viandes, poissons), ou lors de la préparation des aliments au charbon de bois.

La seconde source d'exposition aux HAP est l'air ambiant, principalement par la fumée de tabac et les gaz d'échappement des véhicules. [32]

CHAPITRE IV :

L'extraction liquide-liquide

IV.1. Généralités :

L'extraction liquide-liquide est une méthode de séparation qui tire parti des changements de solubilité d'un composé entre deux phases liquides. Rappelons qu'en distillation l'apport énergétique permet la production de deux phases liquide et vapeur, et que le processus de distillation exploite le fait que la vapeur est plus riche en produit le plus volatil. De même, dans l'extraction, un solvant est ajouté au système pour séparer un produit cible (le soluté) d'une phase liquide donnée (le diluant), ce qui entraîne la formation d'une seconde phase liquide dans laquelle le produit cible à séparer est préférentiellement soluble par rapport aux autres constituants du mélange liquide initial à traiter. **L'extrait** est la phase liquide contenant le plus de solvant, tandis que **le raffinat** est la phase liquide contenant le plus de diluant. [33]

❖ L'extraction est une technique utilisée dans de nombreuses industries :

IV.1.1. Industrie pétrochimique :

- Utilisé pour distinguer les produits chimiques aromatiques et aliphatiques (tels que le benzène, le toluène et les xylènes : BTX). N-méthyle-pyrrolidone (NMP) comme solvant dans le procédé Arosolvan. Le diéthylène glycol (DEG) ou le triéthylène glycol (TEG) comme solvant dans le procédé Udex (TEG). Union Carbide a créé le solvant Tétra pour ce procédé.
- Extraction du caprolactame (monomère du nylon 6).

IV.1.2. Industries pharmaceutiques :

- extraction de la pénicilline et d'autres antibiotiques.
- extraction des vitamines A, B12 et C. [34]

IV.1.3. Hydrométallurgie :

Le cuivre, le molybdène, le vanadium, le tungstène, le chrome et l'uranium sont tous extraits par hydrométallurgie. [34]

IV.2. Principe :

Soit A le soluté qui est dispersé entre les deux phases, ou solvants B et S. B étant le diluant (solvant de base) et S le solvant d'extraction.

Pour faciliter le transfert du soluté, ces phases sont mises en contact. La décantation est utilisée pour séparer les deux phases puisque leurs densités sont différentes. La figure IV.1 montre une cuve de mélangeur-décanteur où ces étapes sont réalisées. (35)

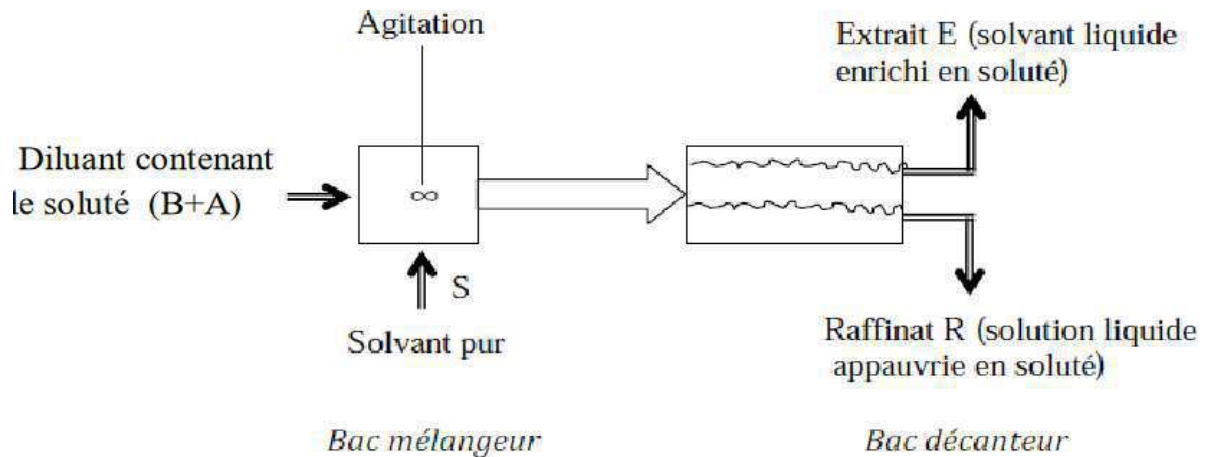


Figure IV.1 : Schéma d'un bac mélangeur décanteur.

IV.3. Applications :

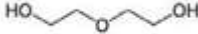

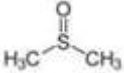

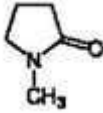
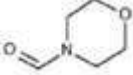
L'extraction liquide-liquide est utilisée pour concentrer, séparer et purifier des liquides. Parmi les nombreuses applications, on peut citer :

- Le recyclage des solvants ;
- la purification des huiles lubrifiantes ;
- Extraction hydro métallurgique des métaux (cuivre, molybdène, vanadium, tungstène, chrome) ;
- la récupération d'uranium. [35]

IV.4. Critères de sélection du solvant d'extraction :

Les solvants des procédés industrialisés sont, soit des glycols : les diéthylènes glycols (DEG), N- méthylpyrrolidone (NMP), la N-formylmorpholine (NFM), soit des dérivés oxygénés de molécules soufrés comme la tétraméthylènesulfone (sulfolane) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) basé sur plusieurs critères, en se basant sur différents paramètres, tels que l'efficacité de solvant, les propriétés physico-chimiques, propriété de sélectivité, les propriétés technico-économiques et les propriétés environnementales. Ils possèdent les propriétés générales des solvants industriels. [36]

Tableau IV.1 : Propriétés des principaux solvants d'extraction des aromatiques

Solvant	formule	M (g/mole)	T _f (°C)	T _b (°C)	ρ (kg/m ³) à 20°C	μ (mPa.s)/ θ (°C)
DEG		106,1	-8	245	1116	35,7/20 0,97/140
Sulfolane		120,2	27,6	287	1266	10,3/30 2,5/100
DMSO		78,13	18,5	190,8	1100	1,99/25 1,6/35
TETRA		194,2	-4	291	1125	61,9/20 1,8/150
NMP		99,1	-24,4	202	1027	1,65/25 1,3/30
NFM		115,1	20	244	1150	8,13/20 0,56/150

IV.4.1. Haute sélectivité de solvant par rapport aux groupes $\frac{\gamma_B^0}{\gamma_A^0}$

La sélectivité, premier critère de caractérisation du solvant, traduit la facilité que possède ce dernier à dissoudre un constituant d'un mélange homogène préférentiellement à un autre.

Elle est définie comme le rapport du coefficient de partage (ou distribution) d'un hydrocarbure aromatique m_A à celui d'un hydrocarbure saturé m_B :

$$S = m_A / m_B$$

Avec

$$m_A = \frac{X_{AE}}{X_{AR}} = \frac{\text{fraction en phase extrait de l'hydrocarbure aromatique}}{\text{fraction en phase raffinat de l'hydrocarbure aromatique}}$$

Avec

$$m_B = \frac{X_{BE}}{X_{BR}} = \frac{\text{fraction en phase extrait de l'hydrocarbure saturé}}{\text{fraction en phase raffinat de l'hydrocarbure saturé}}$$

$$S = \frac{\frac{X_{AE}}{X_{AR}}}{\frac{X_{BE}}{X_{BR}}} = \left(\frac{X_{AE}}{X_{BE}} \right) \times \left(\frac{X_{BR}}{X_{AR}} \right) = \frac{\gamma_B^0}{\gamma_A^0}$$

Exemple l'hexane et le benzène : $\frac{\gamma_{Hexane}^0}{\gamma_{benzene}^0}$ [37]

IV.4.2. Haut pouvoir solvant : $\frac{1}{\gamma_A^0}$

Pour caractériser le pouvoir solvant ou capacité, on retient généralement le coefficient de distribution de l'hydrocarbure aromatique:

$$K = m_A = \frac{\text{fraction poids de l'aromatique dans l'extrait E : } X_{AE}}{\text{fraction poids de l'aromatique dans le raffinat R : } X_{AR}}$$

A dilution infinie, on exprime le pouvoir solvant par l'inverse du coefficient d'activité de l'aromatique :

$$K^\infty = \frac{1}{\gamma_A}$$

Cette caractéristique détermine la quantité du solvant à mettre en œuvre et, par suite conditionne le dimensionnement de l'unité. [38]

Exemple le benzène : $\frac{1}{\gamma_{benzene}^0}$

IV.4.3. Basse sélectivité de solvant par rapport à la masse moléculaire : $\frac{\gamma^0_{Hydrocarbure}}{\gamma^0_{Homologue}}$

A dilution infinie, on exprime la sélectivité de solvant par rapport à la masse moléculaire par le rapport des coefficients d'activités des hydrocarbures - homologues.

Exemple l'heptane et l'hexane : $\frac{\gamma^0_{Heptane}}{\gamma^0_{Hexane}}$ [39]

IV.4.4. La masse volumique :

La masse volumique du solvant détermine la densité de la phase extrait, qui doit être considérablement différente de celle de la phase raffinat pour que leur séparation soit possible. [37].

IV.4.5. La viscosité :

Une caractéristique cruciale qui influence l'énergie de pompage et de dispersion, ainsi que la vitesse des phénomènes de transfert de matière, de transfert de chaleur et de décantation. Il est toujours préférable d'utiliser un solvant à faible viscosité ou de le placer à une température où sa viscosité est faible. [37].

IV.4.6. La tension interraciale :

Du solvant est déterminée par la tension superficielle entre les phases d'extrait et de raffinat. Une faible tension interraciale favorise la dispersion d'une phase dans l'autre, ce qui entraîne la formation d'une large région interraciale propice au transfert de matière. En revanche, elle est défavorable à une coalescence rapide des gouttelettes dispersées, ce qui entraîne une séparation lente entre les phases extrait et raffinat. Il est donc préférable, lors de choix du solvant de trouver un compromis entre ces deux effets contradictoires. [37]

IV.4.7. La volatilité :

La volatilité du solvant doit être suffisamment différente de celle des éléments de la charge pour permettre sa régénération probable par distillation. Une différence de volatilité élevée réduira la taille de la colonne de distillation et la consommation d'énergie.

Les autres caractéristiques à prendre en compte sont la stabilité thermique, l'inertie chimique (sauf pour l'extraction réactive), la biodégradabilité, la disponibilité et le coût.

Il faut également tenir compte du fait que le solvant doit être non corrosif, ininflammable et non toxique [40].

IV.5. Différentes méthodes d'extraction au solvant :

Il existe trois méthodes d'extraction au solvant :

- Extraction à étage simple
- Extraction à multi-étage
- Extraction à contre-courant [37].

IV.5.1 Extraction à un étage :

La matière est traitée par toute la quantité nécessaire du solvant à la fois, ensuite la solution est bien mélangée à la température du procédé et après la décantation on sépare les deux phases est effectué par distillation [41].

Il n'est pas possible avec un seul étage d'extraction d'obtenir une séparation complète des éléments de la charge et quelques soit le procédé utilisé, il ne sera pas possible d'obtenir un composant de la charge à l'état pur. Ainsi, il sera nécessaire d'opérer différemment pour obtenir un raffinat plus riche en produit indésirable [41].

Les procédés utilisables à cet effet sont les suivants :

- Extraction simple répétée (Extraction à contacte multiple).
- Extraction à contre-courant.

IV.5.2. Extraction à étage multiple :

C'est une série de traitement en un étage, dans chaque étage on traite le raffinat obtenu dans l'étage précédent par le solvant pur, on obtient quelque fraction d'extrait et un seul raffinat final [41].

IV.5.3. Extraction à contre-courant :

Selon le mode d'écoulement des liquides deux types de contre-courant sont à considérer :

- Le contre-courant à contact discontinu : correspond au fonctionnement d'une suite discontinue d'étages de contact.

➤ Le contre-courant à contact continu : il est obtenu dans les appareils de remplissage type colonne RDC. Ces deux phases s'écoulent en restant toujours en contact [41].

IV.6.Conclusion

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (BTEX) et polycycliques (HAP) sont pour la plupart

reconnus pour leur toxicité via ingestion. Le suivi de leur contenu dans les matrices alimentaires est donc indispensable. Plusieurs approches sensibles et complémentaires ont été établies, avec la pomme comme modèle d'étude, pour la double détermination de ces hydrocarbures aromatiques volatils et semi-volatils au niveau du $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Une micro-extraction en phase solide dans l'espace de tête (HS-SPME) a été utilisée pour l'extraction des hydrocarbures aromatiques les plus légers (MM entre 78 et 178 g/mol). La récupération des composés les plus lourds (MM entre 202 et 278 g/mol) a quant à elle été permise par une méthodologie basée sur

l'extraction assistée par les ultrasons (UAE) suivie d'une extraction en phase solide (SPE). Une alternative plus sensible à cette stratégie combinant l'HS-SPME et l'UAE/SPE pour la détermination globale des hydrocarbures aromatiques a également été développée. Le remplacement de l'étape de SPE par une microextraction sur solide compacté (MEPS) a permis une récupération plus rapide, sensible et plus large des HAP (MM entre 152 et 278 g/mol).

L'ensemble des stratégies d'extraction, associées à des analyses en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, a ensuite pu être appliqué à la détermination des 20 composés aromatiques les plus toxiques. [42]

CHAPITRE V :
Partie calcul

Partie calcul

Le but de ce travail est le choix d'un solvant efficace et stable thermiquement pour la production d'huiles lubrifiantes écologiques pour pneus en caoutchouc à faible teneur des hydrocarbures aromatiques polycycliques respectant les nouvelles exigences environnementales.

Comme matière première, nous avons utilisé l'huile lubrifiante PN-6sh, qui présente la composition chimique suivante (% en masse) : hydrocarbures saturés 14,3%, composés aromatiques 76,1% (y compris les résines 3,9%, les HAP 5,7%), les composés soufrés 4, 1%, composés azotés 5,5%. Sa viscosité cinématique à 100 ° C est de : 45,5 mm²/ s, tandis que son indice de réfraction $n_D^{25} = 1,5393$.

Tableau V.1 : Propriétés de l'huile lubrifiante PN-6sh. TU 38.1011217-89 avec modif.1-7.

Nom des indicateurs	Normes' pour TU 38.1011217-89	Valeur reel
Viscosité cinématique à 100°C, mm ² /c	28-48	45,5
L'indice de réfraction à 20°C	1,515-1,555	1,5393
Point d'aniline, °C	35-70	62,2
Fraction massique de l'eau, %, pas plus de	des traces	des traces
Densité à 20°C, kg/m ³	950-980	972
Composition chimique du groupe : Fraction massique des hydrocarbures paraffiniques-naphténiques, %, pas plus de	20	14,3
Fraction massique de résines, %, pas plus de	8	3,90
La teneur des hydrocarbures aromatiques polycycliques, % par masse	Pas plus de 2,9	5,7

Comme solvants sélectifs ont été sélectionnés : des mélanges de DMSO, N-MP et N-

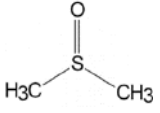
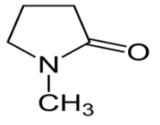
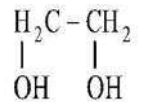
SOLVANTS	Formule chimique	ρ^{20} g/cm ³	T _d ébullition, °C	Tdébut de la décomposition, °C	VLEP mg/m ³
Diméthylsulfoxyde	C ₂ H ₆ SO	1,101	189	140	20
N-méthylpyrrolidone	C ₅ H ₉ NO	1,032	202	315	100
Éthylène glycol	HOCH ₂ CH ₂ OH	1,117	197,6	170	5

Tableau IV.2 : Propriétés physico chimiques des solvants utilisés dans l'industrie pour l'extraction des arènes C6-C8.

MP avec de l'éthylène glycol (EG), contenant environ 10%, 15% et 20% respectivement en poids d'éthylène glycol.

VLEP : Valeur limite d'exposition professionnelle

Tableau V.3 Caractéristiques des propriétés sélectives des solvants à 60 C°

Nom du réactif	Formule structurelle	γ^0_{Hexane}	$\gamma^0_{Benzene}$	$\gamma^0_{Heptane}$	Sélectivité de solvant par rapport aux groupes $S = \frac{\gamma^0_{Hexane}}{\gamma^0_{Benzene}}$	Pouvoir solvant par rapport aux arènes $\frac{1}{\gamma^0_{Benzene}}$	Sélectivité de solvant par rapport à la masse moléculaire $\frac{\gamma^0_{Heptane}}{\gamma^0_{Hexane}}$
Diméthylsulfoxyde		48,0	3,03	65	15,84	0,330	1,354
N-méthylpyrrolidone		9,9	1,08	11,5	9,17	0,926	1,162
Éthylène glycol		308	32,0	457	9,62	0,031	1,48

A ce stade, un nettoyage par extraction de l'huile lubrifiante avec les solvants sélectionnés a été effectué. Les conditions expérimentales

les caractéristiques de la matière première et les raffinats, les conditions d'extraction-nettoyage d'huile lubrifiante aromatique PN-6sh à partir de polycycloarènes à 40 °

Tableau V.4 : Conditions d'extraction-nettoyage d'huile lubrifiante aromatique PN-6sh à partir de polycycloarènes à 40 ° C.

N°expériences	Composition du solvant (par % masse)	Rapport de masse de Solvant / Matière première	Numéro d'étapes d'extraction théoriques
1	DMSO (100%)	1:1	1
2	N-MP-EG (90 / 10%)	1:1	1
3	N-MP-EG (85 / 15%)	1:1	1
4	N-MP-EG (80 / 20%)	1:1	1
5	N-MP-EG (90 / 10%)	1,5:1	1
6	N-MP-EG (85 / 15%)	1,5:1	1
7	N-MP-EG (80 / 20%)	1,5:1	1
8	N-MP-EG (90 / 10%)	2:1	1
9	N-MP-EG (85 / 15%)	2:1	1
10	N-MP-EG (80 / 20%)	2:1	1
11	N-MP-EG (90 / 10%)	2:1	2
12	N-MP-EG (90 / 10%)	2:1	3

Tableau V.5 : Caractéristiques de la matière première et de leurs raffinats obtenus.

N ^o expériences	Rendement du raffinat, par masse	Indice de réfraction n_D^{20}	Point d'aniline, °C	Viscosité cinématique ν_{100} , mm ² /s	Contenu des polycycloarènes et résines, % par masse	α : % (par masse)
Matières premières	-	1,5393	62,2	45,5	9,6	-
1	98,4	1,5371	65,0	44,0	8,3	15,0
2	94,2	1,5328	73,0	42,3	6,5	36,2
3	95,8	1,5337	72,8	42,9	7,2	28,2
4	96,6	1,5344	72,2	44,0	7,5	24,5
5	90,0	1,5302	74,4	40,1	6,0	43,7
6	93,6	1,5321	73,2	42,5	6,5	36,6
7	95,4	1,5330	72,8	43,0	7,0	30,0
8	84,5	1,5288	76,6	38,4	5,3	53,3
9	90,5	1,5304	75,0	41,7	6,0	43,4
10	93,5	1,5319	73,4	42,1	6,4	37,7
11	72,0	1,5217	79,0	35,5	2,9	78,7
12	64,0	1,5175	82,5	32,3	1,1	92,7

α - Taux d'extraction des polycycloarènes (% par masse).

Comme le montre le tableau 9, lorsque on utilise du DMSO, on obtient le rendement le plus élevé en raffinat, mais la teneur en polycycloarènes décroissait un peu, alors que leur taux d'extraction (α) n'était que de 15%, lorsque le rapport en masse DMSO / matière première était réduit à 1/1. Même lorsque le rapport en masse de l'agent d'extraction (N-MP-éthylène glycol) / matière première avait la même valeur (1/1), les valeurs de (α) étaient significativement plus élevées même lorsque la teneur en éthylène glycol était de 20% en poids.

Le taux d'extraction des polycycloarènes augmentait avec une diminution de la teneur de éthylène glycol dans un mélange avec du N-MP et avec une augmentation du rapport de solvant mélangé à la matière première. Cependant, l'extraction en une étape, même dans l'expérience N^o8 (avec une teneur en éthylène glycol de 10% en poids et un rapport agent

d'extraction / matière première de 2: 1, par masse) ne n'a pas permis de réduire la teneur en polycycloarènes dans le raffinat au niveau requis de 2,9% par masse.

C'est pourquoi, un nettoyage par extraction-extraction en deux étapes de l'huile PN-6sh est nécessaire dans des conditions proches de l'expérience № 11, dans les décanteurs à courants croisés avec un rapport de l'agent d'extrait à la matière première légèrement supérieur à 2: 1 par masse.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion :

Les résultats de notre recherche ont démontré les solvants les plus efficaces afin d'obtenir une l'huile lubrifiante prête à la production pneumatique, tout en respectant les normes écologiques moderne, c'est-à-dire ne pas dépasser la teneur de 2,9 % par masse des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

1. Par conséquent, potentiellement les solvants les plus efficaces et plus sélectifs au nettoyage par extraction de l'huile lubrifiante -PN-6Sh du polycycloarenes sont les N-méthylpyrrolidone mélangés avec du l'éthylène glycol.

2. Il a été établi que le N-MP et ses mélanges avec de l'éthylène glycol peut être utilisé pour la purification des huiles aromatiques lubrifiantes de type PN-6Sh du polycycloarene cancérigènes au lieu de DMSO.

3. Nettoyage par extraction avec un solvant mélange de N-MP-éthylène glycol de composition 90/10% par masse est effectué en deux étapes dans l'extracteur à contre courant tout en respectant le rapport massif de solvant a la matière première 2:1, ceci nous permet d'obtenir une huile lubrifiante pure et écologique pour l'industrie pneumatique. En même temps, en raison de la stabilité thermique la plus élevée des composants de solvant mélangé proposé, les problèmes de régénération résultant de l'utilisation de DMSO sont éliminés.

Référence Bibliographique

Référence Bibliographique

- [1] Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques - HAP » [archive], CITEPA (consulté le 2 août 2019)
- [2] Outils API pour estimer les émissions de GES Groupe de recherche 211b
- [3] KECHIDABENKHELIFA :master, Étude d'extraction des hydrocarbures aromatiques et comparaison entre deux solvants utilisés, UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA, page 3
- [4] Department of Mines and Energy Alphonsus Fagan November 1991.
- [5] Pétrole brut ; produits pétroliers ; schéma de fabrication , j .WAUQUIER.
- [6] F. DJELTI, Contribution à l'étude des propriétés des asphaltènes, Mémoire de Magister, université ABOU-BEKR BELKAID-Tlemcen, 2012.
- [7] ABOURI, R., & SIAGH, H. Production de l'essence sans plomb par amélioration du procédé de reforming catalytique (RHM2) (Doctoral dissertation).
- [8] Ressources de géographie pour les enseignants glossaire brut (pétrole).
- [9] Etude de Colonnes à Plateaux avec Fluent contexte industriel.
- [10] Québec : Études GENV22 et GENV23 Évaluation environnementale stratégique globale sur les hydrocarbures, Centre d'expertise en analyse environnementale de Québec
Septembre 2015
- [11] Independent Statistics Analysis U.S. Energy Information Administration.
- [12] Connaissance des énergies fiche pédagogiques gaz naturel.
- [13] Généralité sur le pétrole.
- [14] Natural gas WanAzelee Wan Abu Bakar and Rusmidah Ali Skudai, Johor, Malaysia.
- [15] Benkezim, R., Adjir, M. S., & Zaidi, L. (2018). Raffinage du pétrole et caractérisation d'un sous-produit "huile moteur commerciale pour véhicules lourds de type diesel" (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira)
- [16] Entrée « Kerosene » dans la base de données de produits chimiques *GESTIS* de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) ([allemand](#), [anglais](#)), accès le 3 mai 2009 (JavaScript nécessaire). Wikipedia.
- [17] . Entrée « Diesel fuel » dans la base de données de produits chimiques *GESTIS* de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) ([allemand](#), [anglais](#)), accès le 15 mai 2021 (JavaScript nécessaire). Wikipedia.
- [18] Tanguy Doumbia, " Produits dérivés du pétrole .LE GASOIL." (2013).
- [19] heavy fuel oils Prepared by CONCAWE's Petroleum Products and Health Management Groups Reproduction permitted with due acknowledgement CONCAWE Brussels May (1998).PDF

Référence Bibliographique

- [20] Anne Dony, " Liants bitumes-polymères de la fabrication à la mise en œuvre en enrobés : influence de la nature du bitume sur leurs propriétés mécaniques, leur micromorphologie et leur stabilité thermique".
- [21] Nader Ben Salem, "lubrification et graissage “ généralités sur les lubrifiants “" cours.
- [22] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/combustibles-fossiles-42215210/production-de-petrole-en-mer-be8564/conclusion-be8564niv10009.html>
- [23] Lubricant base oil and wax processing Avilino Sequeira, Jr Texas inc port Arthur, Texas.
- [24] Makaoui Dhia Eddine Cheggouri Asma, "Caractérisation d'une huile de moteur à allumage commandée et étude de sa dégradation", Mémoire de fin d'étude.
- [25] IZZA Hidaya : Doctorat ; Contribution à l'étude de l'extraction par solvant des aromatiques en vue de l'obtention des huiles lubrifiantes , Université Kasdi Marbah Ouargla : 2017
- [26] M. Chorfi Sofiane : LUBRIFICATION, huile de coupe, graissage, ISTA Constantine, Le 14/12/2020
<https://fac.umc.edu.dz/ista/pdf/cours/Cours%202%20lubrification.pdf>
- [27] SOUDDI MOHAMED ; master ; Impact de la température ambiante sur le taux de fonctionnement de l'unité de désasphaltage au propane de la raffinerie d'Arzew ; UNIVERSITE D'AHMED DRAIA ADRAR , 2016-2017 p (8)
- [28] Procédé de déparaffinage d'huiles hydrocarbonées contenant de la paraffine en utilisant une cétone comme solvant de déparaffinage et un polyvinylpyrrolidone comme moyen de déparaffinage
<https://patents.google.com/patent/EP0013150B1/fr>
- [29] Government of Newfoundland and Labrador
- [30] -Lakehal -Zaiem ; master , Extractions et analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques , **Université Batna**. 2021
- [31] nature des produits pétroliers et origine du vieillissement : tentative d'identification de la source via la prise en compte des impacts et l'analyse de l'âge approximatif des déversements « brgm-meedat 2008 n°00013386.
- [32] <https://www.cancer-environnement.fr/235-hydrocarbures-aromatiques-polycycliques-hap.ce.aspx>
- [33] Source : <http://www.eau-seine-normandie.fr>.
- [34] Bernard Grandjean, "Distillation & extraction", notes de cours, (2013). Pdf
- [35] Arkoub Djoudi Warda, "Cours opérations unitaires" (2018).

Référence Bibliographique

[36]KECHIDABENKHELIFA :

master,Étuded'extractiondeshydrocarburesaromatiquesetcomparaison

entredeuxsolvantsutilisés, UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA, page34

[37] J. P. WAUQUIER. Le raffinage du pétrole : Procédés de séparation, Technip, Paris, 1998. K

[38]IZZA Hidaya :Doctorat ; Contribution à l'étude de l'extraction par solvant des

aromatiques en vue de l'obtention des huiles lubrifiantes , Université Kasdi Marbah Ouargla :

2017p 51

[39] Renon-Pausntz- Chem. Eng. Science, 22-299, 1967 k

[40] Extraction liquide-liquide « Cours Dr Kahina BEDDA (FHC, Univ-Boumerdès) »

[41] Nouri Abdel Fattah , master , Extraction des aromatiques étude d'un échangeur 200 - E2

,UNIVERSITE D'EL – OUED , 2014 , p 26

[42] thèse etude du comportement des hydrocarburesaromatiques polycycliques (hap) lors du deversementaccidentel d'hydrocarbures en eaux continentales, 'université de toulouse, mme pranudda pimsee, 2014.

Résumé :

Les plastifiants sont utilisés dans l'industrie du caoutchouc, ainsi que la production des pneus d'automobile. Le volume de leur consommation est d'environ 10-15% du volume total de la production de caoutchoucs. Les plastifiants les plus universels pour les composants de caoutchouc l'huile aromatique bien mélangée avec des caoutchoucs styrène-butadiène selon les paramètres de solubilité de Hildebrand. Cependant ces huiles adoucissantes peuvent contenir jusqu'à 20% par masse d'hydrocarbures aromatiques polycyclique. Ces derniers peuvent être cancérigènes.

Selon des recherches établies à Moscou, le frottement des pneus en caoutchouc rejette jusqu'à 60 % des substances polluantes et nocives à la santé dans l'atmosphère.

En accord avec les directives de l'association européenne de l'industrie des caoutchoucs, toutes les huiles adoucissantes ne doivent pas contenir au-delà des 2.9 % par masse des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Jusqu'à présent, à la base, on utilise de Diméthylsulfoxyde pour ces fins, l'usage du carbonate de propylène reste une méthode brevetée.

Cependant, le diméthylsulfoxyde et le carbonate de propylène se caractérisent tous deux par une faible stabilité thermique, ce qui complique leurs régénérations.

Notre recherche a conclu que le solvant le plus efficace et plus sélectif pour le nettoyage d'huile adoucissante des hydrocarbures polycycliques et des résines est le N-méthylpyrrolidone et leur mélange avec le ethylene glycol.

Abstract

Plasticizers are widely used in the rubber industry, including the production of automobile tires. The volume of their consumption is at about 10-15% of the total volume of the production of rubbers. The most versatile plasticizers for rubber compounds are aromatic oil-softeners for the tire industry of type PN-6sh, obtained from a mixture of extracts by selective cleaning of oil fractions and from deasphaltsites, well mixed with styrene-butadiene rubbers. However, this oil-softener may contain up to 20% by weight polycyclic hydrocarbons, some of which might be carcinogenic. Based on research results, held in Moscow, up to 60% of polluting and hazardous substances for health are emitted into the air by worn rubber tires. In accordance with the directive of the EU Parliament, all softening oils, used in the EU countries, should contain no more than 2.9% by weight polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

Environmentally safe oils are obtained by secondary treatment of aromatic extracts by solvents, which (solvents) dissolved selectively polycycloarenes. Up to the moment, the main solvents that are used are dimethylsulfoxide (DMSO) and the use of propylene carbonate for this purpose is also patented. However, both dimethylsulfoxide and propylene carbonate are characterized by low thermal stability, which complicates their regeneration.

N-methylpyrrolidone (N-MP) is much more thermally stable; the temperature of the beginning of its decomposition (tensiometric method) is 320°C. N-MP also has a high selectivity with respect to polycyclic arenes - monoaromatic hydrocarbon systems, which is especially important when cleaning the oil softeners from benzo(a)pyrene and other carcinogenic polycyclic hydrocarbons.

However, because of the excessively high solubility, N-MP is mixed with aromatic oil-softeners. To form a heterogeneous system, mixtures of N-MP with ethylene glycol, are used for the extraction of benzene and its homologues from reforming catalysts (Arosolvan process).

The purpose of this work is the choice of an effective and thermally stable extractant for the cleaning oil softeners from polycyclic hydrocarbons and resins, including carcinogenic compounds.

المخلص

ستخدم الملدنات في صناعة المطاط ، وكذلك في إنتاج إطارات السيارات. يبلغ حجم استهلاكها حوالي 10-15 % من إجمالي حجم إنتاج المطاط. الملدنات الأكثر عالمية لصناعة مكونات المطاط يتحصل عليها من مزيج زيت عطري ممزوج بمطاط ستايرين بوتادين وفقاً لمعايير قابلية الذوبان في قانون هيلدبراند. بالرغم من ان هذه الزيوت العطرية قد تحتوي على حوالي 20% من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. والتي بدورها يمكن أن تكون مسببة للسرطان.

وفقاً للابحاث التي أجريت في موسكو ، فإن احتكاك الإطارات المطاطية يطلق ما يصل إلى 60% من الملوثات والمواد الضارة بالصحة في الغلاف الجوي .

حيث إن الجمعية الأوروبية لصناعة المطاط ، ترى ان جميع زيوت التليين يجب ان لا تحتوي على أكثر من 2.9% بالكتلة من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات.

حتى الآن ، في الاساس ، يتم استخدام ثنائي ميثيل سلفوكسيد لتنظيف هذه الزيوت ، وكذا استخدام كربونات البروبيلين وهي طريقة حاصلة على براءة اختراع.

ومع ذلك ، فإن كل من ثنائي ميثيل سلفوكسيد وكربونات البروبيلين يتميزان باستقرار حراري ضعيف ، مما يعقد عملية استرجاعهما. خلص بحثنا إلى أن المذيبات الأكثر فعالية وانتقائية لتنظيف الزيوت العطرية من الهيدروكربونات المتعددة الحلقات هو خليط ن-مethyl بيراليدون مع الإيثيلين جلايكول.