REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA

Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie des Procédés

Mémoire fin d'études

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Raffinage et technologie des hydrocarbures

Thème

Étude d'extraction des hydrocarbures aromatiques et comparaison entre deux solvants utilisés

Présenté Par :

KECHIDA Bilal

BEN KHELIFA Abdelbasset

Soutenu publiquement

Le : 01/06/2015

Devant le jury :

M. SELLAMI M^{ed} Hassen	M.C.B	Président	UKM Ouargla
M. AKCHICHE Zineb	M.A.A	Examinatrice	UKM Ouargla
M. LATI Moukhtar	M.A.A	Prometteur	UKM Ouargla

Année Universitaire : 2014 /2015

Remerciements

Nous remercions tout d'abord notre Dieu

Qui nous a donné la force et la puissance pour terminer ce modeste travail.

Tous nos remerciements à notre Encadreur Mr. LATI Moukhtar

Pour son grand soutien et ses conseils considérables.

Nous remercions très sincèrement, les membres de jury d'avoir bien accepter de juger ce travail.

Nous n'oublierons pas de remercier nos enseignants du département Génie de procède

IZZA hidaya, SELLAMI M^{ed} Hassen ,,,, pour les efforts qu'ils sont fournis

Durant Notre cursus afin De nous amener jusqu'au bout de la formation.

Nous tenons à remercier Mr. Mourad KORICHI, Mr. LANEZ Hafnaoui et Mr. ZAIZ Toufik

Pour ses encouragements. Aide et ses conseils.

Nous profitant de l'occasion pour remercier tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin

À la réalisation de ce mémoire.

KECHIDA Bilal & BEN KHELIFA Abdelbasset

Dédicaces

En premier lieu, au Dieu tout puissant de m'avoir accordé
La puissance et la volonté pour terminer ce travail.

A mes parents les plus chers que ma vie, qui ont su m'apporter amour
Et sentiment tendre et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui
Et je leur serai toujours redevable.

A mes frères, Zakaria, Massoud, sadek, Soufian, Mouhamad seghir.

A mes soeurs, Asma, Ikram.

A mes amis Amal, Hafnaoui, Moumen, seif, Hicham², Ala, Abdelali,
Abd Rahman islam, Djassem, , Tamime, Mouhamad, Fares .....

A tous ce qui me sont chers.

Bilal.

Dédicaces

En premier lieu, au Allah tout puissant de m'avoir accordé
La puissance et la volonté pour terminer ce travail.

A mes parents les plus chers que ma vie, qui ont su m'apporter amour
Et sentiment tendre et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui
Et je leur serai toujours redevable.

A mes frères : Yacine ; Rachid.

A mes sœurs : Ouaffa ; Assila ; Khadidja.

A mes amis : Mohammad ; Omar ; Salim ; Tarek ; Tahar ; Abdessamad ...

A tous ce qui me sont chers.

Abdelbasset

Résumé :

Grâce à la forte augmentation de la production d'hydrocarbures aromatiques: le benzène, le toluène et xylènes BTX à partir de pétrole en raison de la grande activité de leurs marchés surtout avec la disponibilité de grandes quantités de ces fractions aromatiques dans l'pétrole

Cette étude comporte deux parties principales la première présente une vision générale des hydrocarbures aromatiques, la seconde se concentrera sur l'extraction liquide-liquide avec solvants choisis comme méthode de séparation. Le choix du solvant dépend de nombreuses propriétés.

Dans cette seconde partie, il y aura une simulation (conception et exécution) de l'extraction liquide-liquide des composés aromatiques par deux solvants organiques différents le Sulfolane et du DMSO suivi par une comparaison entre les résultats obtenus par simulation. Le programme de simulation sera ASPEN HYSYS Version 8.

Les résultats de simulation ont montré que l'utilisation de DMSO est meilleure que Sulfolane en raison de l'efficacité de séparation de la valeur économique et le taux de régénération même si son utilisation est plus dangereux (toxique plus) que Sulfolane.

Les mots clé : hydrocarbures aromatiques, extraction liquide-liquide, solvant, simulation.

Abstract :

Due to the high increase of the production of aromatic hydrocarbons: benzene, toluene and xylenes BTX from oil because of the large activity of their big markets especially with the availability of great quantities of these aromatic fractions in the oil.

This study has two main parts the first presents a general vision of the aromatic hydrocarbons, the second is going to focus on the liquid-liquid extraction with the selected solvents as a separation method. The solvent sélection depends on many properties.

In this second part there will be a simulation (conception and execution) of the liquid-liquid extraction of aromatics by two different solvents Sulfolane and DMSO followed by a comparison between the results obtained by the simulation. The simulator used will be ASPEN HYSYS Version 8.

The results of the simulation showed that the use DMSO is better than Sulfolane because of the separation efficiency the economic value and the regeneration rate although its use is more dangerous (more toxic) than the Sulfolane.

Key words:, aromatic hydrocarbons, liquid-liquid extraction, solvent, simulation.

ملخص :

نظرا للارتفاع العالي لاستهلاك المركبات العطرية وارتفاع نشاطها في الأسواق الكبرى (بنزان , توليان , ايكسيلان) المستخرجة من البترول المستخرجة من البترول .

فإننا سنتطرق في هذه الدراسة إلى قسمين أساسيين, الأول نظرة عامة حول المركبات العطرية و الثاني حول عملية الاستخراج باستعمال مذيب مختار. اختيار المذيب يعتمد على العديد من الخصائص.

كما سيكون كذلك محاكاة لعملية الاستخراج باستخدام مذيبين Sulfolane وDMSO متبوعة بمقارنة النتائج المتحصل عليها من كل طريقة , سنستخدم في هذه الدراسة برنامج ASPEN HYSYS كبرنامج للمحاكاة.

نتائج المحاكاة أظهرت أن استعمال DMSO أفضل من استعمال Sulfolane من ناحية كفاءة الفصل والقيمة الاقتصادية و نسبة استرجاع المذيب على الرغم من أن استعماله أكثر خطورة من Sulfolane.

الكلمات المفتاحية : البترول العطري , الاستخراج سائل-سائل , مذيب , محاكاة .

Tableau I.1 : **Capacité de traitement des raffineries algériennes** 8

Tableau II.1 : **Composition massique des hydrocarbures aromatiques** 13
Tableau II.2 : **Les concentrations maximales des substances toxiques dans l'air pour un travail quotidien en huit heures** 15
Tableau II.3 : **Propriétés physiques du Benzène, Toluène et Xylène** 16

Tableau III.2 : **Conditions d'utilisation des solvants en extraction** 35
Tableau III.1 : **Propriétés des principaux solvants d'extraction des aromatiques** 36

Tableau IV.1 : **Propriétés physico-chimiques des solvants ordinaires** 38
Tableau IV.2 : **Informations toxicologiques des solvants ordinaires** 38
Tableau IV.3 : **Conditions opératoires des procédés d'extraction des aromatiques à l'échelle industrielle** 39
Tableau IV.4 : **Conditions d'utilisation des solvants en extraction** 40
Tableau IV.5 : **Données des procédés d'extraction des aromatiques par les solvants DMSO et sulfolane** 42
Tableau IV.6 : **Résultats de simulation de la colonne d'extraction (T-100) pour les différents procédés étudiés** 43
Tableau IV.7 : **Résultats de la simulation de la deuxième colonne de distillation (T- 102) pour les procédés avec des solvants.** 44
Tableau IV.8 : **Résultats de simulation de la première colonne de distillation (T-101) pour les procédés avec des solvants.** 44
Tableau IV.9 : **Quantité de benzène et heptane pur récupérer à la fin d'extrait de procédé de sulfolane** 45
Tableau IV.10 : **Quantité de benzène et heptane pur récupérer à la fin d'extrait de procédé de DMSO** 45
Tableau IV.11:**Quantité total de Benzène et Heptane pur récupérer à la fin de procédé de sulfolane** 46
Tableau IV.12 **: Quantité totale de Benzène et Heptane pur récupérer à la fin de procédé de DMSO.** 46
Tableau IV.13 : **Résultats de calculs de la sélectivité ($S_{Benzène/Heptane}$) et du coefficient de distribution ($D_{Benzène}$) pour les deux solvants étudiés.** 47
Tableau IV.14 : **Régénération de solvant dans deux procédés sulfolane et DMSO.** 48
Tableau IV.15 : **Critères technico-économique des procédés étudiés** 49
Tableau IV.16: **Comparaison entre les différentes propriétés physico-chimiques de deux solvants étudiés** 50

Figure I.1: Schéma général de la raffinerie d'Alger 9
Figure I.2 : Schéma général de la raffinerie d 'Arzew 10
Figure I.3 : Schéma général de Raffinerie de Hassi-Messaoud (RHM2**)** 11
Figure I.4 : Schéma général de la raffinerie de Skikda 12

Figure II.1 : formule de benzène 14
Figure II.2 : formule de toluène 14
Figure II.3 : formule d' Xylène 15
Figure II.4 : formule de sulfolane 23
Figure II.5 : Schéma simplifié de la section d'extraction 27
Figure II.6 : Schéma simplifié de la section régénération 29
Figure II.7 : Schéma simplifié de la section de traitement à la terre 30
Figure II.8 : schéma simplifié de la colonne de benzène C-7 32
Figure II.9 : schéma simplifié de la colonne de toluène C-8**.** 33

Figure IV.1 : Schéma du procédé d'extraction des aromatique par solvant conçu par le simulateur Aspen HYSYS V8. 41
Figure IV.2 : Rendement de benzène à la fin de deux procédés**.** 45
Figure IV.3 : Sélectivités $S_{Benzène/Heptane}$ en fonction de coefficient de distribution $D_{Benzène}$.
Figure IV.3 : Taux de régénération à la fin de deux procédés**.** 47

API : American Petroleum Institute.

RA/G : Raffinerie d'Alger.

RA/HS : Nouvelle raffinerie de HASSI Messaoud 2.

RA/Z : Raffinerie d'Arzew.

RA/K : Raffinerie Skikda.

BHM : Brut HASSI Messaoud.

UTBS : Unité de Traitement Brut Sud.

CIS : Centre Industriel Sud.

GPL : Gaz de pétrole liquéfié.

BTX : Benzène, Toluène, Xylène.

HA : hydrocarbure aromatique.

OX : Ortho Xylène.

PX : Para Xylène.

MX : Méta Xylène.

EB : Ethylbenzène.

DMSO : DiMéthylSulfOxide.

d^4_{20} **:** Densité.

μ : Viscosité.

T_f **:** Température de fusion.

T_b **:** Température d'ébullition.

PPM : Une partie par million.

***S* :** Sélectivité.

IC : indice d'octane.

C : Colonne.

TCD : Température critique de dissolution.

TCM : Température critique de miscibilité.

NRTL : Non-Random Two-Liquid (short NRTL équation).

RDC : Colonne à disque rotatif.

MP : Motopompe.

PRC : Régulateurs de pression.

LIC : Régulateur de niveau.

TRC : Régulateur de température.

FRC : Régulateur de débit de vapeur.

R : Réglementation de produit chimique.

Résumé. **I**
Liste des Tableaux. **II**
Liste des Figures. **III**
Liste des indices et abréviations. **IV**
Introduction général. **1**

CHAPITRE I
Origine du pétrole et Le raffinage en Algérie

I.1 Origine du pétrole. **3**
I.1.1 Généralités sur le pétrole. 3
I.1.2 L'origine organique du pétrole. 3
I.1.3 Composition du pétrole brut. 4
I.1.3.1 Les hydrocarbure paraffiniques. 4
I.1.3.2 Les Hydrocarbures Naphténiques. 4
I.1.3.3 Les hydrocarbures aromatiques. 5
I.1.3.4 Composés Sulfurés. 5
I.1.3.5 Composés Azotés. 6
I.1.3.6 Composés Oxygènes. 6
I.1.4 Classification du pétrole. 6
I.1.4.1 Classification selon la densité. 6
I.1.4.2 Classification selon la teneur en soufre. 7
I.1.4.3 Classification selon la composition chimique. 7
I.2 Le raffinage en Algérie. **7**
I.2.1 Les raffineries Algériennes. 8
I.2.1.1 Raffinerie d'Alger. 9
I.2.1.2 Raffinerie d'Arzew. 10
I.2.1.3 Raffinerie de Hassi-Messaoud (RHM2). 11
I.2.1.4 Raffinerie de Skikda. 11

CHAPITRE II
Extraction des aromatiques

II.1 Les aromatiques. **13**
II.1.1 Source des aromatiques. 13
II.1.2 La structures chimiques de composition aromatique. 14
II.1.2.1 Le Benzène. 14
II.1.2.2 Le Toluène. 14
II.1.3 Propriétés physiques. 15
II.1.4 Utilisation des hydrocarbures aromatiques. 16
II.1.4.1 Benzène. 16
II.1.4.2 Toluène. 16
II.1.4.3 Xylènes et éthylbenzène. 16
II.1.4.4 Aromatiques en C_9 et plus lourds. 16
II.1.5 Différentes méthodes de séparation des aromatiques. 16

II.1.5.1 Le reforming catalytique. 17
II.1.5.2 Le steam-cracking. 17
II.2 Extraction par solvant sélectif. 18
II.2.1 Généralités sur l'extraction par solvant. 18
II.2.2 Solubilité. 18
II.2.3 Sélectivité. 18
II.2.4 Les étapes d'extraction. 18
II.2.5 La température de dissolution. 19
II.2.6 Equilibre isotherme entre phases liquides. 19
II.2.7 Principe de l'extraction par solvant. 19
II.2.8 Température d'extraction. 21
II.2.9 Différentes méthodes d'extraction au solvant. 21
II.2.9.1 Extraction à un étage. 21
II.2.9.2 Extraction à étage multiple. 22
II.2.9.3 Extraction à contre-courant. 22
II.2.10 But des extracteurs liquide-liquide. 22
II.3 Description de procédé d'extraction des aromatiques 22
II.3.1. But de l'installation. 22
II.3.2. Les Méthodes de séparation. 23
II.3.2.1 Extraction liquide – liquide. 23
II.3.2.2 Fractionnement. 23
II.3.3 Les Sections De L'unité. 23
II.3.3.1 Section D'extraction. 23
II.3.3.2 Section De Régénération. 28
II.3.3.3. Section de Traitement à La Terre. 30
II.3.3.4 Section Fractionnement. 31

CHAPITRE II

Les solvants d'extraction des aromatiques

III.1 Définition des solvants. 34
III.2 Critères de choix de solvant. 34
III.2.1 Propriétés physico-chimiques. 34
III.2.2 propriété de sélectivité. 36
III.2.3 Propriétés technico-économiques. 36
III.2.4 Propriétés environnementales. 36

CHAPITRE IV

Simulation de l'unité d'extraction des aromatiques

IV.1 Différents types des solvants. 38
IV.1.1 Propriétés physico-chimiques. 38
IV.1.2 Propriétés environnementales. 38
IV.1.2.1 Informations toxicologiques. 38
IV.1.2.2 Informations écologiques. 38
IV.2 Simulation du procédé d'extraction des aromatique en utilisant 39

deux solvants.
IV.2.1 Méthodologie générale. 39
IV.2.2 Les étapes de simulation. 39
IV.2.2.1 Choix du système de séparation. 39
IV.2.2.2 Choix du modèle thermodynamique. 39
IV.2.2.3 Conditions opératoires. 39
IV.2.2 Description la simulation du procédé d'extraction des aromatiques par solvant. 40
IV.3 Résultats et comparaison de la simulation. 42
IV.3.1 Simulation de la colonne d'extraction liquide-liquide avec des solvants. 42
IV.3.2 Comparaison de la quantité de benzène et heptane entre les deux procédés. 45
IV.3.3 Résultats de simulation de deux solvants. 47
IV.3.3.1 Efficacité de solvant. 47
IV.3.3.2 Régénération de solvant. 48
IV.3.3.3 Comparaison économique. 49
IV.3.3.4 Influence des propriétés physico-chimiques. 50

Conclusion Générale.
Références bibliographiques.

Introduction générale

Le pétrole est un mélange de différents produits hydrocarbonés. Il contient des composés aromatiques qui se trouvent essentiellement dans le naphta. Les composés aromatiques sont utilisés dans des différentes branches de l'industrie, d'où la nécessité de les valoriser pour leur utilisation en synthèse pétrochimique.

L'industrie du pétrole a mis en œuvre plusieurs méthodes de séparation des aromatiques soit de coupes lubrifiantes ou des coupes pétrolières légères, parmi ces méthodes il y a l'extraction liquide-liquide.

L'extraction liquide –liquide est une technique de séparation qui met à profit les déférences de solubilité des constituants d'une charge liquide homogène dans un solvant approprié. L'adjonction à la charge d'un solvant partiellement miscible provoque l'apparition d'une seconde phase liquide vers laquelle sont transférés sélectivement les constituants les plus solubles. La séparation des phases par décantation suivie de l'élimination du solvant qu'elles contiennent donne deux phases dont les compositions dépendent des paramètres de l'extraction.

Pour qu'il y ait une bonne extraction, il faut que le solvant utilisé possède certaines caractéristiques comme un bon pouvoir solvant et une bonne sélectivité. Au niveau des procédés industriels différents solvants efficaces sont utilisés tels que : le diéthylène-glycol, le sulfolane, le N-methylpyrrolidone, le dimethylsulfoxide. Le procédé nécessite un apport énergétique assez important, car la régénération de ces solvants se fait par distillation.

Dans notre sujet nous allons présenter en détail une simulation d'une unité de traitement d'un groupe d'hydrocarbures dont les produits sont très recherchés sur le marché car ils représentent une importance primordiale dans l'industrie pétrochimique La simulation va se passe avec deux procédés en utilisant deux solvants différents (Sulfolane et DMSO) suivis par une comparaison entre les résultats obtenu par ces deux procédés.

Pour mener à bien cette étude, on a structuré ce modeste mémoire en deux parties essentielles : partie théorique et partie pratique.

- Dans le primaire chapitre on a présenté à l'origine du pétrole et les raffineries de l'Algérie.
- Dans la deuxième chapitre on a donné un aperçu général sur les sources et les utilisations des hydrocarbures aromatiques et les différentes méthodes de séparation des aromatiques en particulier le procédé d'extraction liquide – liquide, ainsi on a présenté

quelques rappel sur les équilibre liquide – liquide et les modèles thermodynamiques les plus utilisés.

- Dons la troisième chapitre on a présenté par détaillée les solvants utilisés DMSO, sulfolane et les caractéristiques physico-chimiques et leurs applications dans les procédés industriels.
- Dons quatrième chapitre on a consacré l'étude par simulation de l'unité d'extraction des aromatiques en exploitant l'outil de simulation Aspen Hysys V8. Suite aux résultats obtenus une comparaison entre les deux procédés envisagés dans cette étude.

Cette étude est achevée par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Origine du pétrole et le raffinage en Algérie

Chapitre I : Origine du pétrole et le raffinage en Algérie

I.1 Origine du pétrole

I.1.1 Généralités sur le pétrole:

Le pétrole brut est un fluide constitué principalement d'hydrocarbures il contient également des composés organiques soufrés, oxygénés et azotés. On le rencontre dans les bassins sédimentaires, où il occupe les vides de roches poreuses appelées réservoirs. Les gisements de pétrole correspondent à une accumulation dans une zone où le réservoir présente des caractéristiques favorables et constitue un piège : la fuite du pétrole - moins dense que l'eau - est rendue impossible vers le haut par la présence d'une couverture imperméable (argiles, sel) et latéralement par une géométrie favorable (dôme anticlinal, biseau de sables dans des argiles) [1].

Le pétrole a pour origine la substance des êtres, animaux ou végétaux, vivant à la surface du globe et particulièrement en milieu aquatique. La matière organique ainsi produite se dépose au fond des mers et des lacs et est incorporée aux sédiments, au fur et à mesure que ceux-ci sont enfouis, les constituants organiques se transforment, principalement sous l'action de la température, en hydrocarbures dont une partie vient progressivement se concentrer dans les pièges des réservoirs poreux [1].

Si la composition élémentaire globale des pétroles est relativement fixe, la structure chimique de leurs constituants varie plus largement, ce qui entraîne une grande diversité des propriétés physiques (densité, viscosité) ainsi que des teneurs très variables dans les différents types de produits obtenus par raffinage. En particulier, la présence de soufre dans certains pétroles pose des problèmes de corrosion et de pollution atmosphérique, tant au stade du raffinage qu'à celui de l'utilisation industrielle ou domestique de leurs dérivés [2].

I.1.2. L'origine organique du pétrole :

L'explication de l'origine du pétrole par l'évolution géologique de la matière organique a été formulée dès le XIXème siècle ; mais elle était alors fortement concurrencée par des théories impliquant des mécanismes inorganiques, par exemple l'action de l'eau sur des carbures métalliques. Quelques chercheurs en ex-U.R.S.S. font appel soit à des théories cosmiques dans lesquelles les hydrocarbures sont les restes d'une atmosphère primitive de la Terre, soit à des synthèses de type minéral, comme dans le procédé Fischer Tropsch, qui seraient réalisées à grande profondeur dans le sous-sol. En fait, l'hypothèse cosmique n'est guère soutenable, car il s'agit d'une étape cosmologique transitoire dont on n'est pas certain et

qui est en tout cas ancienne ; d'autre part, quel que soit le mécanisme chimique envisagé dans le sous-sol, la quasi-totalité du carbone de l'écorce terrestre est représentée par la matière organique contenue dans les roches sédimentaires. De plus, des traces de l'origine organique des pétroles bruts peuvent être décelées ; en premier lieu, on y trouve des corps optiquement actifs, qui ne peuvent pratiquement être synthétisés que par les êtres vivants ; on y trouve également : des porphyrines, dont la structure dérive directement de celle de la chlorophylle des plantes ou de l'hémine ; des isoprénoïdes, hydrocarbures issus de la chaîne phytol de la chlorophylle ; des stéroïdes et triterpénoïdes, composés caractéristiques de la matière vivante. Il semble donc que l'essentiel des gisements de pétrole dérive, directement ou non, de la substance des êtres vivants incorporée dans les sédiments lors de leur dépoté » [2].

I.1.3. Composition du pétrole brut :

Les éléments composant le pétrole sont carbone, environ de 87 % et de l'hydrogène (jusqu'à 14%). On retrouve parmi les éléments : le soufre, l'azote, le chlore...., on peut rencontrer les métaux, tels que : Na, Ca, Fe, Al, ...etc. Pratiquement tous les éléments du tableau périodique de Mendeliev. La quantité de ces éléments varie largement d'un pétrole à un autre [2].

La teneur en azote, soufre, CO_2, peut varie de 1 à 7%.

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

- Les hydrocarbures paraffiniques.
- Les hydrocarbures naphténiques.
- Les hydrocarbures aromatiques.

I.1.3.1. Les hydrocarbure paraffiniques (C_nH_{2n+2}) :

Ce sont :

- des gaz : de C_1 à C_4
- des liquides : de C_5 à C_{16}
- des solides : de C_{17} et plus [3].

I.1.3.2. Les Hydrocarbures Naphténiques :

Les premiers membres de cette famille sont le cyclopentane et le cyclohexane. Le pétrole à base naphténique est surtout utilisé pour l'obtention des huiles, car ils possèdent un grand indice de viscosité ; mais aussi sont de bons composants des carburéacteurs, à cause de leur grand pouvoir calorifique [3].

Les propriétés des naphtènes sont intermédiaires entre celle des paraffiniques et des aromatiques.

I.1.3.3. Les hydrocarbures aromatiques:

Les premiers de cette famille sont le benzène et le toluène. Le benzène se concentre principalement dans l'essence, car il améliore sa principale caractéristique qui est l'indice d'octane.

Les aromatiques à plus grande masse moléculaire se retrouvent dans le kérosène, le gasoil et le majeur parti dans les huiles. Avec l'augmentation du point d'ébullition de la fraction pétrolière, la teneur en aromatique augmente. Ces hydrocarbures sont caractérisés par un mauvais indice de viscosité et c'est pourquoi ils ne sont pas désirables dans les huiles. Pendant la combustion ils sont à la base de la formation de la suie qui altère le bon fonctionnement du moteur. L'aromatique peut donner naissance au coke et peut favoriser une destruction rapide de certaines pièces du moteur. Et c'est pour cela que les huiles subissent un traitement d'extraction d'aromatique par solvant sélectif [4].

I.1.3.4. Composés Sulfurés :

Pratiquement tous les pétroles contiennent des composés sulfurés, et leur teneur varie largement d'un pétrole à un autre (ex : le pétrole de Hassi Messaoud contient 0,14% de soufre), les composés sulfurés sont très corrosifs pour les appareils et les machines. Ce sont aussi de puissants poisons pour les catalyseurs, ils diminuent l'indice d'octane de l'essence, ils forment des gommes dans les essences. Les composés sulfurés peuvent être classés de la manière suivante :

- Les composés à base d'acide (H_2S et R-SH) : ils peuvent se dissoudre dans l'eau et former de l'acide R-SH (mercaptans).
- Les sulfites et les polysulfites (R-S-R- , -(-R-S-S-R-)$_n$: avec l'augmentation de la température, il y a formation de H_2S et de R-SH ;
- Les thiofènes : comme précédemment avec l'augmentation de la température il y a formation de H_2S et de R-SH.
- Les composés sulfurés à grande masse moléculaire : que l'on retrouve principalement dans le mazout et le goudron [4].

I.1.3.5. Composés Azotés :

Comme pour le soufre et les composés sulfurés, les composés azotés sont indésirables et sont éliminés ou même titrés que les composés sulfurés au cours de l'épuration par solvant sélectif ou par H_2SO_4 ou par l'éther [4].

- Le pétrole algérien en contient approximativement 1,4%
- Les composés sulfurés, azotés et oxygénés en grande majorité se concentrent dans les asphaltées (matières premières pour la fabrication des bitumes) [4].

I.1.3.6. Composés Oxygènes :

Pratiquement tous les pétroles renferment des composés oxygénés, ce sont des acides naphténiques R-COOH ou les homologues du phénol, ils se concentrent principalement dans les fractions de gasoil et les acides naphténiques à deux noyaux se retrouvent généralement dans les huiles. Les composés oxygénés sont aussi très corrosifs [4].

I.1.4. Classification du pétrole :

A la découverte d'un gisement du pétrole, ce dernier subit une série d'analyse, permettant sa classification.

La classification du pétrole est d'une extrême importance car elle nous permet de connaître les méthodes de traitement de ce même pétrole, l'assortiment et les qualités des produits à obtenir [1].

On distingue trois types de classification :

I.1.4.1. Classification selon la densité :

- pétrole léger "light" : le degré API est supérieure à 31.1 ; API > 31.1
- Pétrole moyen "medium" : °API compris entre 22.3 et 31.1 ; 22.3<API<31.1
- Pétrole lourd ("heavy") : °API compris entre 10 et 22.3 ; 10<API<22.3
- Pétrole extra lourd ("extra heavy") : °API inférieur à 10 ; API<10

Les pétroles les plus légers sont les plus demandés par les raffineurs, car ils donnent directement beaucoup de coupes légères de grande valeur (diesel, essence, naphta). À l'inverse, les pétroles lourds donnent plus de produits, tels que des bitumes et du fioul résiduel, qu'il faut soit vendre tels quels à bas prix, soit convertir en coupes plus légères, notamment par hydrocraquage (ajout d'hydrogène) [4].

I.1.4.2. Classification selon la teneur en soufre :

Les pétroles avec une faible teneur en soufre (inférieure à 0,5% en poids) sont qualifiés de «sweet» ou « doux » ; au-delà, les pétroles sont qualifiés de «sour» ou « soufrés ». Ceci est important car le soufre est un « polluant-corrosif et poison » que les raffineurs doivent retirer. Ceci a un coût et il diminue donc la valeur du brut [1].

I.1.4.3. Classification selon la composition chimique :

- Les pétroles paraffiniques: le pourcentage des hydrocarbures paraffiniques est supérieur à 50%.
- Les pétroles naphténiques: le pourcentage des hydrocarbures naphténiques est supérieur à 50% dans le brut.
- Les pétroles aromatiques: le pourcentage des hydrocarbures benzéniques est supérieur à 35% [1].

I.2 Le raffinage en Algérie :

En Algérie, l'industrie de raffinage est née avec la découverte et la production du pétrole brut de Hassi Messaoud.

La première unité fut construite sur les lieux même de la découverte qui a été orientée vers la satisfaction des besoins excessifs des sociétés opérantes dans le cadre de la recherche et l'exploitation de brut.

Aussitôt l'indépendance acquise, l'Algérie s'est attachée à l'idée d'accéder au développement économique en avantageant la mise en place d'une industrie pétrolière par la transformation systématique de ses hydrocarbures.

C'est ainsi que vont être réalisées diverses unités industrielles et des expansions de celles déjà en place en vue d'accroître les capacités de première transformation.

Dans le domaine de raffinage, l'Algérie possède cinq raffineries d'une totale capacité de production de 24 791 100 T/an soit 45% environ de sa production en pétrole brut.

A l'origine, ces raffineries étaient une partie intégrante dans SONATRACH. En 1982, le raffinage et de distribution des produits pétroliers ERDP-NAFTAL. En 1988, le raffinage est à son tour, séparé de l'activité distribution et érigé en entreprise nationale de raffinage de pétrole NAFTEC. En avril 1998, l'entreprise devient une filiale dont les actions détenues à 100% par le holding raffinage et chimie de SONATRACH avec un capital social de 12 milliards de DA [5].

Dénommé société nationale de raffinage de pétrole NAFTEC Spa; Ces principaux objectifs sont :

- Améliorer la valeur de la société sur le marché national
- Continuer à assurer la couverture des besoins en produits raffinés sur le plan quantitatif et qualitatif, dont un programme de suppression du plomb des essences

avec une réduction actuelle à 0.40g/l depuis 01/01/1999, à 0.15g/l à partir de 01/01/2002 et suppression totale en 2005.

- Intégration d'une unité isomérisation à partir de l'an 2005 pour la production de Eurosuper 95 (teneur en aromatique). Quant au gazole (gas-oil), une unite d'hydrodésulfuration (HDS) est nécessaire pour être au rendez-vous des nouvelles spécifications européennes [5].

I.2.1 Les raffineries Algériennes :

Actuellement, l'entreprise nationale du raffinage de pétrole "NAFTEC" gère l'ensemble des cinq raffineries.

La capacité totale de l'entreprise "NAFTEC" seulement est de ($24,7.10^6$ T/an).

Tableau I.1 : Capacité de traitement des raffineries algériennes [5].

Raffinerie	Capacité de traitement
Hassi Messaoud (RA1/HS)	Pétrole brut : 1400000 T/an
Hassi Messaoud CINA (RA.2HS)	Pétrole brut : 1070600 T/an
Alger (RA1/G)	Pétrole brut : 2 700 000 T/an
Arzew (RA1/Z)	Pétrole brut : 2 500 000 T/an
Arzew (RA2/Z)	Brut réduit importé : 320 000 T/an
	G.P.L : 1 000 000 T/an
	Condensât stabilisé : 3 000 000 T/an
Skikda (RA/1K)	Pétrole brut : 15 000 000 T/an
	Brut réduit importé : 271100 T/an

I.2.1.1 Raffinerie d'Alger :

- **Localisation:** Elle est située à 5 km d'El Harrach et à 20 km d'Alger, mise en service le 15 février 1964 avec une capacité de traitement du pétrole brut de 2,7 millions T/an.
- **Produits commerciaux:** Carburants + GPL (MI) Naphta et fuel-oil.
- **Enlèvements (Exportation):** Par camions, (GPL) par pipes et par navires.
- **Les installations:**

- **Une unité de distillation atmosphérique.**

Une unité gas-plante pour la séparation et traitement de GPL. Une unité de reforming catalytique.

- **Une unité de mélange (éthylation) pour la fabrication des essences.**
  - Une pompe d'expédition des produits par pipes line aux dépôts d'Alger, Blida, au port pétrolier et à l'aéroport houari Boumediene.
  - Un central thermo-électrique pour les besoins énergétiques de la raffinerie (vapeur d'eau, électricité, air instrument).
  - Port pétrolier équipé de trois postes de chargement pour les exportations, les cabotages et une station de déballastage [5].

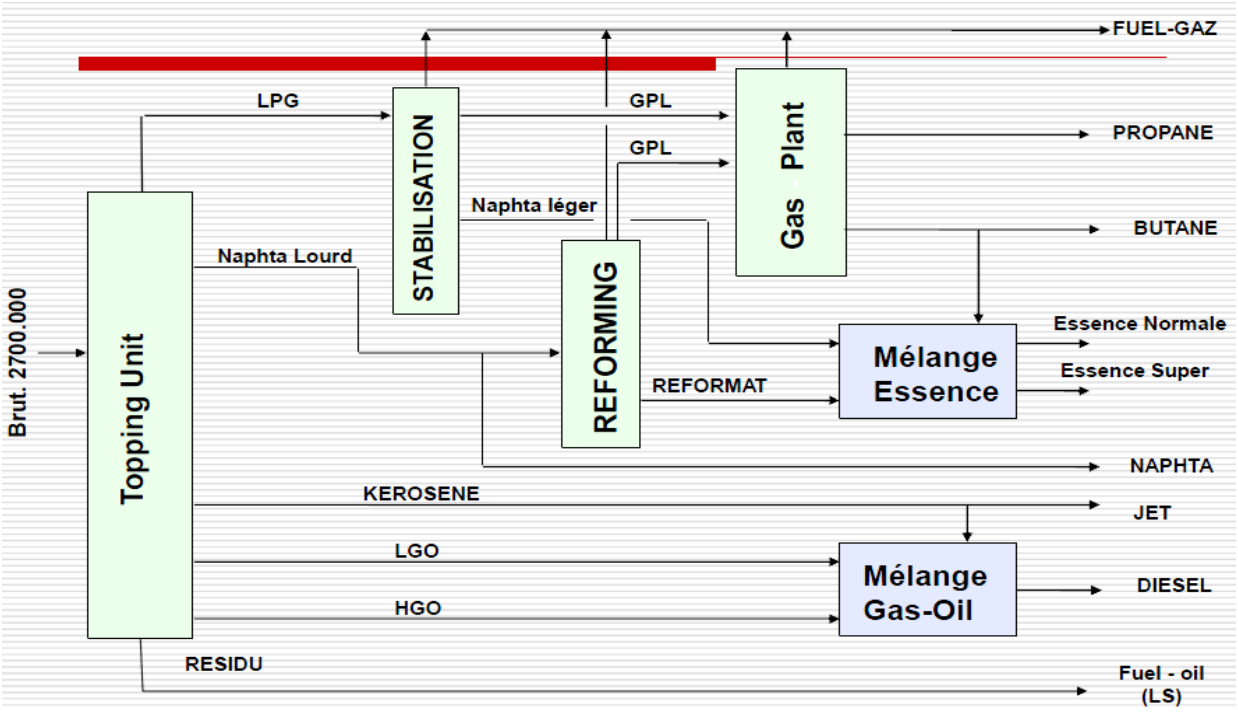


Figure II.1 : Schéma général de la raffinerie d'Alger.

I.2.1.2 Raffinerie d'Arzew :

- **Localisation:** La RA1/Z est mise en service en 1973 avec une capacité de traitement de 2500000 T /an de brut (BHM) et 320000 T / an .
- **Produits commerciaux:** Carburants + GPL + Bitumes (MI) Lubrifiants (MI et ME) Naphta et fuel-oil (ME).
- **Enlèvements:** Camions, pipes, wagons par navires.
- **Les installations:**

- Une unité de distillation atmosphérique. Une unité de reforming catalytique.
- Une unité de séparation des gaz.
- Une unité de distillation sous vide et d'oxydation pour la production de bitumes routiers.
- Deux unités de production de lubrifiants et graisses.
- Unité de désalphatage au propane pour récupérer l'huile de base lourde [6].

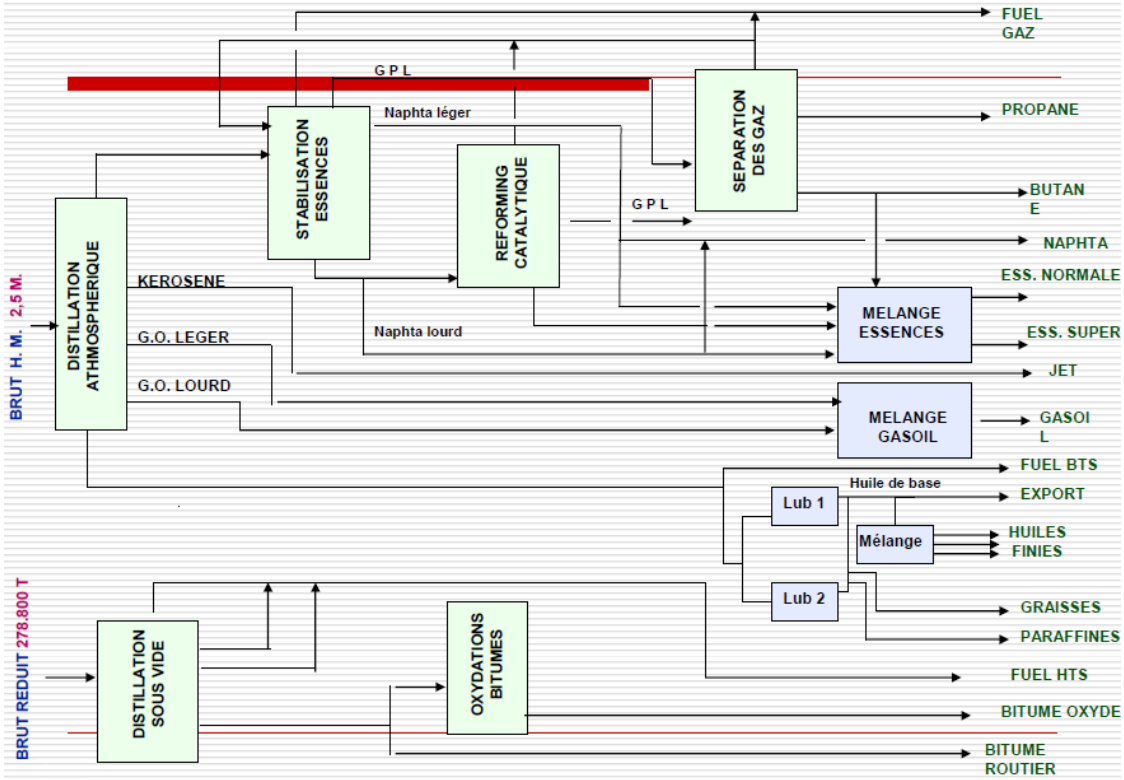


Figure II.2 : Schéma général de la raffinerie d 'Arzew.

I.2.1.3 Raffinerie de Hassi-Messaoud (RHM2) :

- **Localisation:** La nouvelle raffinerie situé à quatre kilomètres au sud est de la ville de Hassi Messaoud, Elle transforme le brut stabilisé provenant de l'unité traitement en produits finis commerciaux (gasoil. kérosène, essence normale, essence super), a été étudiée pour traiter 1 236 500 t/an du brut de Hassi Messaoud .
- **Produits commerciaux:** Carburant (MI).
- **Enlèvements:** Par camions.

- **Les installations :** Elle comporte en termes de sections :
  - Section 200: Distillation atmosphérique.
  - Section 300: Prétraitement du Naphta (charge du reforming).

- Section 800: Reforming Catalytique.
- Section 900: Stockage et utilités [8].

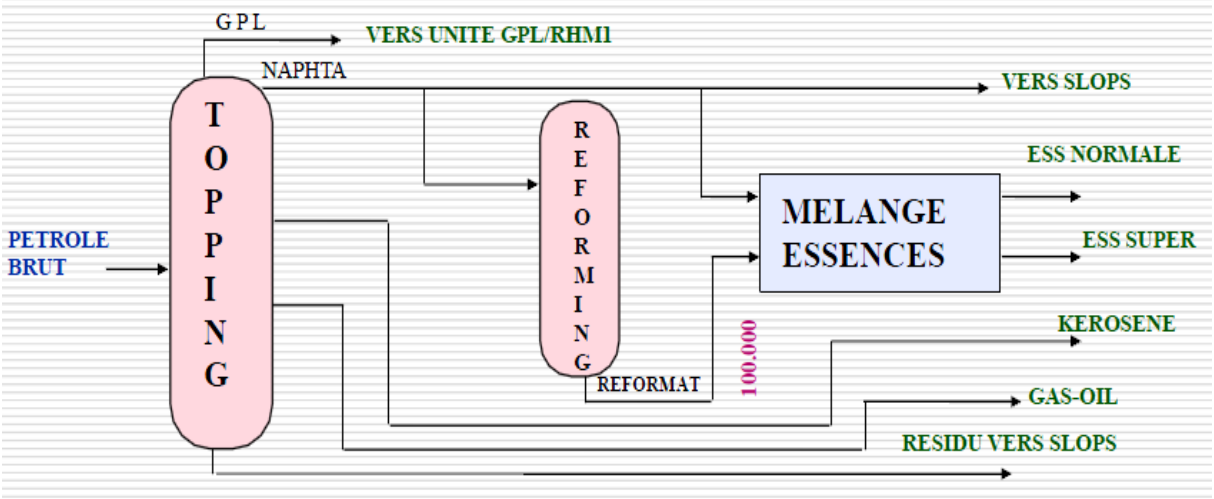


Figure I.3 : Schéma général de Raffinerie de Hassi-Messaoud (RHM2).

I.2.1.4 Raffinerie de Skikda :

- **Localisation:** Zone industrielle de Skikda, sur une superficie de 190 Ha.
- **Produits commerciaux:** GPL + bitumes (MI) Carburants (MI + ME) Fuel-oil (MI + ME) et Naphta (ME) Aromatiques (MI + ME).
- **Enlèvements:** Par camions (Bitumes, Aromatiques), par pipes (Carburants, GPL) et par navires.
- **Les installations:**
  - Unité de prétraitement : reforming catalytique (PLATFORMING). Unité de traitement et séparation des gaz (GPL).
  - Unité de cristallisation et séparation du para xylène.
  - Unité de distillation sous vide (Production des bitumes).
    - **Unité d'extraction des aromatiques :** L'installation d'extraction des aromatiques a été projeté pour extraire de l'essence réformée des aromatiques qui seront fractionnées par la suite en benzène et toluène très pures .
    - **Dans le premier stade** : les aromatiques sont fractionnés à l'aide d'un solvant sélectif qui est le Sulfolane.
    - **Dans le deuxième stade** : le raffinat constitué principalement des hydrocarbures paraffinés est envoyé vers stockage. L'extrait alimente la section

fractionnement où il est séparé en benzène, toluène et en aromatiques lourds par distillations [5].

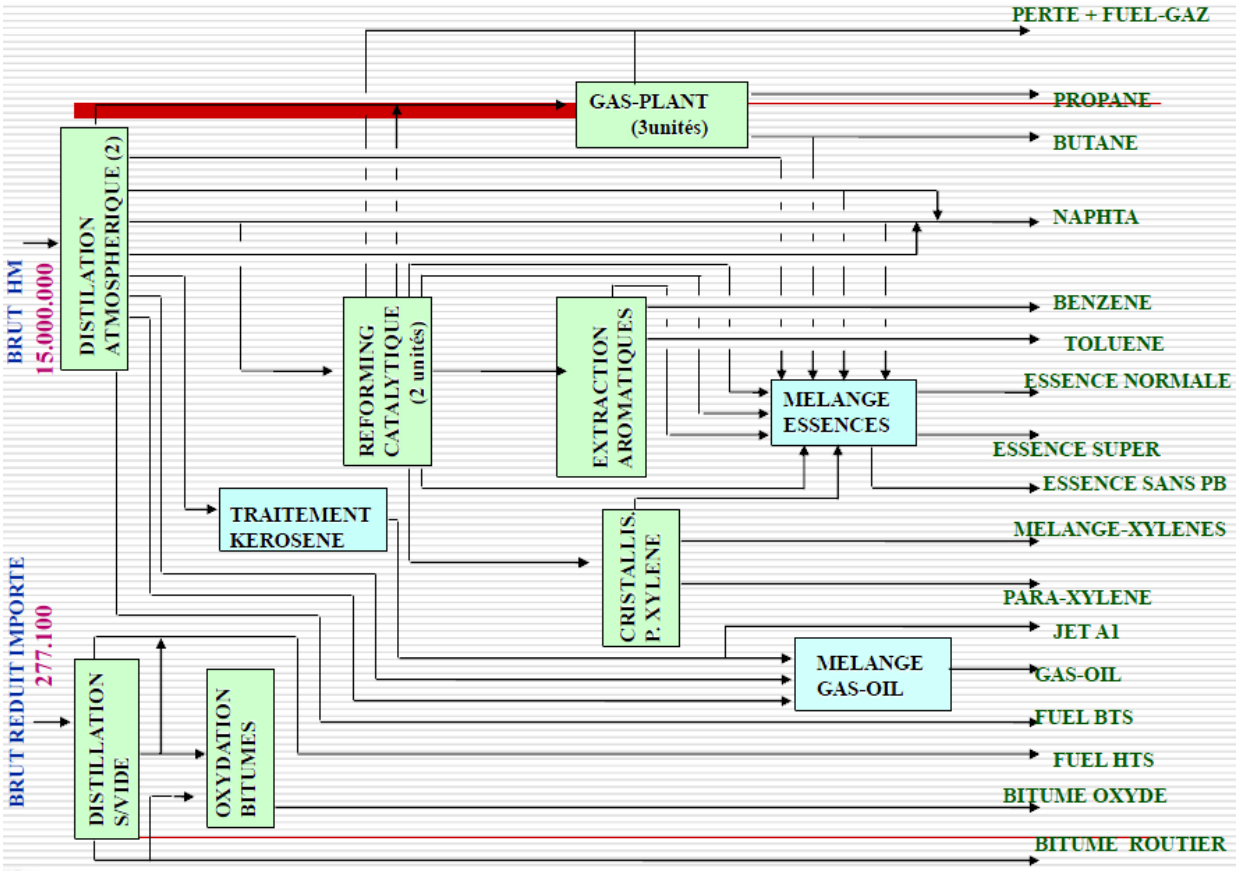


Figure I.4 : Schéma général de la raffinerie de Skikda.

CHAPITRE II

Extraction des aromatiques

Chapitre II : Extraction des aromatiques.

II.1 Les aromatiques :

II.1.1 Source des aromatiques :

Le pétrole contient des composés aromatiques, qui se retrouvent essentiellement, après distillation du pétrole, dans le naphta (dont ils représentent jusqu'à 20 % de la masse). Une simple séparation des aromatiques ne suffit pas aux besoins du marché, il faut en synthétiser à partir des autres hydrocarbures. Pour cela on effectue soit un reformage catalytique du naphta, soit un vapocraquage des coupes plus lourdes (gazoiles). On peut aussi extraire les aromatiques de la houille (charbon), mais cette voie tend à disparaître et ne représente aujourd'hui que 5 % des capacités de productions en Europe de l'Ouest et 2 % aux États-Unis. Enfin, certains aromatiques moins utilisés (toluène ou méta xylène) peuvent être convertis en benzène, para xylène ou ortho xylène [9].

La teneur en aromatiques des éléments de reforming catalytique varie selon la composition de la charge, et son intervalle de distillation et également suivant le servite de l'opération.

Les essences de pyrolyse ne dépendent pas en principe de la nature de la charge on constate ainsi que les deux sources d'aromatique possible ont des compositions très différentes de sortie que selon les besoins du marché l'une ou l'autre peut être employée.

On peut aussi avoir les Hydrocarbures aromatiques (B.T.X) à partir des benzols c'est à dire, lors de la transformation de la bouille en coke nécessaire à la production de fonte brute, il se forme des gaz bruts ou gaz de cokerie, des benzols et du goudron.

Les benzols sont traités à l'acide sulfurique ou par hydroraffinage catalytique pour les débarrasser des composés sulfurés (thiophène, mercaptans), oxygène (phénols) et Azotes (pyridine), le produit raffiné et ensuite distillé pour donner le benzène brut renfermant les Hydrocarbures suivant en poids.

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

Hydrocarbures	% massique
Légers	2
Benzène	65
Toluène	18
Xylène	6
Ethylbenzène	2

II.1.2 La structures chimiques de composition aromatique :

Les aromatiques sont des HC très stable grâce à la circulation libre des électrons autour du cycle, de formule générale C_nH_{2n-6}. Les aromatiques différents des autres Hydrocarbures par le fait qu'ils présentent un noyau aromatique. Et leur rapport C/H est trais élevé.

- Ils sont considères pendant longtemps comme dérivants d'un HC de base.
- Ils sont toxiques et provoquent la destruction des globules rouge, ce sont des produits cancérigènes pendant, ils peuvent contaminer l'eau plus que les paraffines à cause de leur toxicité [6].

II.1.2.1 Le Benzène :

Le benzène à pour formule C_6H_6, tous les hydrogènes sont identiques car la substitution d'un seul des six hydrogènes par un radical ne fournit qu'un seul compose.

La molécule doit être donc symétrique.

La première formule du benzène propose par KEKULE était [6] :

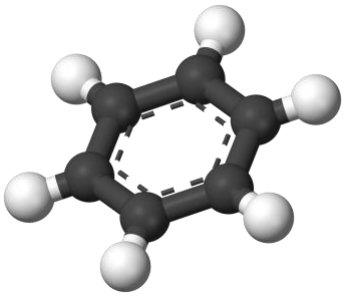


Figure. II.1 : Formule de benzène.

II.1.2.2 Le Toluène :

Le toluène de formule brute C_7H_8, est un liquide clair et incolore à la température ambiante, émettant une odeur forte et sucrée semblable à celle du benzène, sa densité de 0.8869 à 20°C .Le toluène est légèrement soluble dans l'eau douce à 25°C [6].

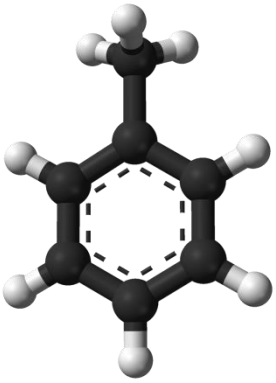


Figure. II.2 : Formule de toluène.

Elle repende aussi du fait que si de groupe d'Xylène :

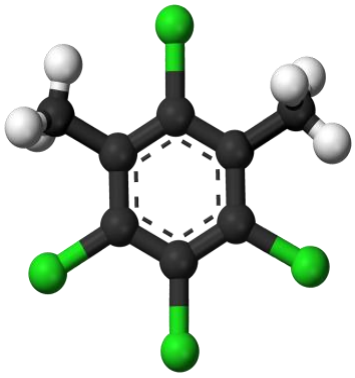


Figure. II.3 : Formule d' Xylène.

L'Xylène contient trois isomères [6] :

- **Ortho Xylène.**
- **Meta Xylène.**
- **Para Xylène.**

II.1.3 Propriétés physiques :

L'hydrocarbure aromatique : benzène, toluène et xylène sont d'excellents solvants mais insolubles dans l'eau et de densité inférieure à celle de l'eau.

Ils sont toxiques et provoquent la destruction des globules rouges. Cependant, ils peuvent contaminer l'eau plus que les paraffines à cause de leur toxicité.

Tableau II.2 : Les concentrations maximales des substances toxiques dans l'air pour un travail quotidien en huit heures [7].

HC	PPM	Mg/m^3
Benzène	10	30
Toluène	100	375
Xylène	1000	435

Tableau II.3 : Les propriétés physiques du Benzène, Toluène et Xylène [7].

Aromatiques	T d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau	Point d'éclair
Benzène	80	insoluble	-11
Toluène	111	Insoluble	4
Ortho-xylène	144	insoluble	17
Meta-xylène	139	insoluble	27
Para-xylène	138	insoluble	25

II.1.4 Utilisation des hydrocarbures aromatiques :

II.1.4.1 Benzène :

La totalité du benzène produit à Donges est utilisé sur place pour la synthèse de l'isopropylbenzène et sert par conséquent à la préparation du phénol, lui-même, matière première de la fabrication du nylon [10].

II.1.4.2 Toluène :

Le toluène ne sert pas uniquement à la fabrication d'explosifs, mais est également utilisé comme matière première de synthèse (polyuréthane) et comme solvant de peinture. Le manque de benzène des années 1959 et 1960 a conduit certains fabricants à construire des unités de désalkylation pour transformer le toluène en benzène [10].

II.1.4.3 Xylènes et éthylbenzène :

- Le paraxylène est le point de départ de la fabrication du textile artificiel bien connu sous le nom de tergal ou térylène.
- L'ortho-xylène entre dans la fabrication de plastifiants, de polyesters et des peintures Glycéro – phtaliques.
- Le méta-xylène est également une matière première pour la fabrication des polyesters.
- L'éthylbenzène peut donner par déshydrogénation du styrène. Le mélange des xylènes et d'éthylbenzène est utilisé comme solvant [10].

II.1.4.4 Aromatiques en C_9 et plus lourds :

A partir de cette coupe, on fabrique par distillation différents solvants connus dans l'industrie des peintures sous le nom solvant – naphta [10].

II.1.5 Différentes méthodes de séparation des aromatiques :

En dehors des produits liquides issus de la distillation de la houille, les hydrocarbures aromatiques proviennent essentiellement soit des reformats, soit des essences de pyrolyse de

naphta. La teneur en aromatiques des effluents de reformage catalytique varie selon la composition de la charge et également suivant la sévérité de l'opération. Plus la sévérité de l'opération augmente, plus on obtient une teneur en aromatiques élevée [7].

On constate que les deux sources d'aromatiques (reformat et essences de pyrolyse) offrent des compositions très différentes, de sorte que selon la demande du marché, l'une ou l'autre peut être employée. S'il convient de produire essentiellement du benzène, l'essence de pyrolyse est en principe la mieux adaptée, si au contraire on recherche les xylènes, le reformat devient la matière première indispensable [9].

Parmi les procédés d'obtention des hydrocarbures aromatiques citons :

- Le reforming catalytique.
- Le steam-cracking.
- Extraction par solvant sélectif.

II.1.5.1 Le reforming catalytique :

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

Le reforming catalytique est donc principalement un procédé de raffinage, très largement décrit par ailleurs dans divers ouvrages spécialisés [9].

II.1.5.2 Le steam-cracking :

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

On peut employer de nombreuses techniques pour extraire à haut degré de pureté les composés aromatiques des essences produites, soit dans le steam-cracking, soit dans le reforming catalytique. Ces traitements reposent pour la plupart sur des processus physico-chimiques et sont parfois sur le plan économique, plus spécifiques de certains types de charge ou de certaines conditions d'opération bien qu'ils soient, en principe, aptes à traiter tous les types d'essences aromatiques. Ce sont : la cristallisation, adsorption, la distillation, la distillation azéotropique, la distillation extractive et l'extraction par solvant [9].

II.2 Extraction par solvant sélectif :

II.2.1 Généralités sur l'extraction par solvant :

La plus part des procédés de fractionnement font appel au transfert de matière entre deux phases :

- Liquide et vapeur pour la distillation est l'absorption.
- Liquide et liquide pour l'extraction par solvant.

L'extraction liquide-liquide est l'un parmi les procèdes physico – chimiques de séparation des divers constituants d'un mélange. Il s'est considérablement développe dans l'industrie depuis quelques années, basée sur la différence de solubilité des substances entre plusieurs liquides, cette méthode est en générale plus économique que les procèdes purement chimiques qui nécessite souvent des produits coûteux. D'autre part, elle a sur la distillation d'avant, la possibilité de permettre une séparation aisée des liquides à points d'ébullition rapproches ou susceptible de former un azéotrope, et de ne nécessite qu'une dépense d'énergie moins importantes, de ce fait l'extraction est de plus en plus souvent utilisée en chimie organique, surtout dans le domaine du pétrole, et de la chimie minérale [5].

II.2.2 Solubilité :

C'est la propriété qu'a un solvant de dissoudre un hydrocarbure, elle influence le rendement, c'est-à-dire la quantité d'aromatiques extraite, la solubilité augmente avec l'augmentation de la température [5].

II.2.3 Sélectivité :

C'est la propriété qu'a un solvant de dissoudre un type d'hydrocarbure plutôt qu'un autre, elle influence la pureté des produits, la sélectivité diminue avec l'augmentation de la température [5].

II.2.4 Les étapes d'extraction :

Ce procédé de séparation consiste à ajouter à un mélange homogène liquide, appelé solution d'alimentation dont on veut extraire un ou plusieurs constituants, un autre liquide appelé solvant dans lequel les constituants sont solubles [6].

- L'extraction se réalise en deux étapes : lors de la première étape, les deux liquides sont brassés de manière à obtenir entre eux un contact intime et suffisamment prolongé pour que le soluté puisse traverser l'interface et passer dans le solvant jusqu'à atteindre la concentration d'équilibre.

- Dans la deuxième étape, les deux liquides sont séparés en deux phases discrètes pouvant être soutirées sans que l'une n'entraîne l'autre.

Pour la réalisation de l'extraction il faut tenir compte de deux facteurs importants qui sont : le facteur d'équilibre et le facteur de vitesse [6].

II.2.5 La température de dissolution :

L'extraction n'est possible que si le mélange solvant-diluant donne naissance à deux phases liquides non miscibles.

Le rapport solvant / diluant est lié à la température de façon qu'à partir d'une certaine valeur de celle-là il ne peut exister qu'une seule phase.

Les petites quantités du solvant se dissolvent complètement dans la charge au fur et à mesure de l'augmentation du taux de solvant et donne une deuxième phase, c'est à dire une phase de charge non dissoute dans le solvant à température constante, et après un certain taux la charge sera dissoute complètement dans le solvant.

L'augmentation de la température de procédé augmente la solubilité de l'hydrocarbure dans le solvant. Pour chaque proportion du solvant à la fraction donnée, il existe une température à la quelle ce produit aura une solubilité complète. Cette température s'appelle la température critique de dissolution (TCD) ou température critique de miscibilité (TCM) [6].

III.2.6 Equilibre isotherme entre phases liquides :

La mise en contacte parfaite d'un solvant est une charge constituée par le soluté et le diluant donne deux phases en équilibre, on appel :

- **Soluté :** le constituant de la charge le plus soluble dans le solvant.
- **Extrait :** la phase riche en solvant.
- **Raffinat :** la phase pauvre en solvant.

II.2.7 Principe de l'extraction par solvant :

Le procédé d'extraction se base sur la nature polaire du solvant. Apte à solubiliser surtout les aromatiques. Les hydrocarbures sont extraits dans l'ordre suivant :

- aromatique légers,
- Aromatique lourds
- Paraffiniques légers.
- Paraffiniques lourds.

Pour obtenir le degré de rendement voulu dans l'extraction on est obligés de solubiliser même les paraffines, mais celles légères étant plus solubles. Au fond de la colonne d'extraction on aura une phase contenant solvant aromatique paraffines légères [9].

La phase successive exige l'élimination totale des paraffines qui, après l'extraction, est facilitée par l'absence de paraffines lourdes avec des points d'ébullition plus prés de ceux des aromatiques, mais surtout la présence de solvant rend plus aisée l'extraction des paraffines légères : ce type d'extraction est complètement différent de ceux qui se vérifient dans les strippers normaux de raffinerie car le sulfolane modifie le comportement (volatilité) des hydrocarbures de façon à ce que les paraffines se comportent comme hydrocarbures légères même si elles bouillent à une température plus élevée que celle des aromatique ; en définitive le sulfolane augmente la volatilité des paraffines et diminue celle des aromatiques(distillation extractive) [9].

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

Pour une condition économique de procédé complet une perte minimum de solvant est requise; il faut donc récupérer le sulfolane présent de façon inévitable dans la phase non aromatique avec d'autres parties aromatiques : dans ce but on effectue une extraction avec de l'eau (qui dissout préférablement sulfolane et aromatiques).

Le sulfolane en conditions normales n'est pas corrosif mais une fois trop réchauffé il est sujet à se décomposer; les produits de cette décomposition sont corrosifs et même dangereux.

Pour cette raison, aussi bien la colonne de séparation aromatiques-sulfolane (200-C-5) que la colonne de régénération du solvant (200-C-6) travaille sous vide de façon à abaisser la température de fonctionnement [9].

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

Etant donné que même le contact avec l'oxygène provoque la décomposition du sulfolane, tout le système d'extraction et de fonctionnement des aromatiques est tamponné avec de l'azote.

Après la récupération, le benzène et le toluène sont séparés par la distillation qui est aisée du fait de la différence entre leurs points d'ébullition : respectivement 80,1°c et 100,8°c à 1 atm.

Au fond de la colonne toluène (200-C-8) on a une décharge discontinue des éventuels aromatiques lourds passés en tête au splitter de reformat 100-C-5.

Avant le fractionnement, le benzène et toluène sont soumis à un traitement aux terres actives dans les colonnes à remplissage 200-V-5 A/B où les composés non saturés contenus dans la charge initiale et les produits de décomposition de sulfolane sont éliminés par absorption [9].

II.2.8 Température d'extraction :

Quand la température augmente la solubilité et le pouvoir solvant augment, par contre la sélectivité diminue : donc on doit chercher la température optimale d'extraction de façon à maximiser le prix de revient ou de façon à avoir un bon rendement en aromatiques.

La température d'extraction dépend de la TCD du produit donné, elle doit être inférieure à la TCD.

II.2.9 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 [7].

II.2.9.1 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.

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 [7].

Les procédés utilisables à cet effet sont les suivants :

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

II.2.9.2 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 [7].

II.2.9.3 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 [7].

II.2.10 But des extracteurs liquide-liquide :

Les extracteurs liquide-liquide ont pour but de :

- Mélanger les solutions intimement, en effet, le transfert de soluté est d'autant meilleur que la dispersion d'une phase dans l'autre est plus grande. Ce mélange s'effectue soit dans les colonnes elle-même, soit dans les mélanges des groupes mélangeurs - décanteurs.

- Séparer les phases obtenues. La séparation est réalisée soit dans les zones élargies à chaque extrémité des colonnes, soit dans les décanteurs.

Ils diffèrent en particulier par la façon dont il réalise le contact entre les phases [5].

II.3 Description de procédé d'extraction des aromatiques :

II.3.1. But de l'installation :

L'installation d'extraction d'aromatique a été projetée pour extraire de l'essence reformée légère des aromatiques qui seront fractionnés par la suite en Benzène et Toluène très pur.

La charge est constituée par la coupe de reformat léger provenant directement ou à travers un réservoir de la colonne 100-C-5 splitter de reformat.

La charge est constituée essentiellement de C6 et C7 soit 67% des paraffiniques, et 33% d'aromatiques ; Leurs points d'ébullition étant très proches, ce qui rend la séparation quasiment impossible par distillation ; On procède donc à un type différent de séparation qui est l'extraction avec un solvant) [5].

Le solvant utilisé dans ce procédé est le sulfolane ou le 1,1-dioxyde tétrahydrothiophène ($C_4H_8O_2S$) [5].

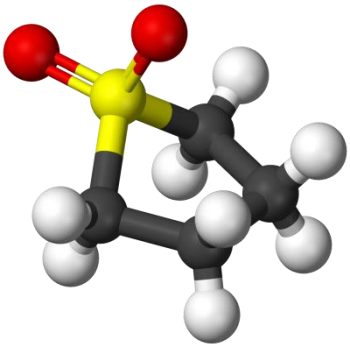


Figure. II.4 : Formule de sulfolane.

II.3.2. Les Méthodes de séparation :

L'unité est basée dans son procédé sur deux méthodes de séparation :

II.3.2.1 Extraction liquide - liquide:

L'extraction liquide-liquide est un procède important parmi les procédés physico-chimiques de séparation des divers constituants d'un mélange. Il s'est considérablement développé dans l'industrie depuis quelques années. Basé sur la différence de solubilité des substances entre plusieurs liquides, cette méthode est en général, plus économique que les procédés purement chimiques, qui nécessitent souvent des produits coûteux [10].

II.3.2.2 Fractionnement :

C'est un procédé de distillation qui permet une séparation aisée des liquides a point d'ébullition rapprochés ou susceptible de former un azéotrope, et de nécessite qu'une dépense d'énergie moins importante [10].

II.3.3 Les Sections De L’unité :

L’unité est divisée en quatre sections :

II.3.3.1 Section D'extraction :

La charge qui est du reformât léger provenant du bac S29 est envoyée au moyen de la pompe 200MP1 à la première colonne 200-C-1 à disques rotatifs dont le débit est contrôlé par le régulateur FRC1. L’alimentation se fait par la partie basse de la colonne [5].

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

Les colonnes à disques rotatifs appelées aussi RDC, sont des colonnes munies d'un rotor interne constitué par un arbre qui les traverse longitudinalement. Sur cet arbre est emboîté un certain nombre de disque (plateaux).

- La colonne C1 (RDC1) comporte 70 semi-disques (plateaux)
- La colonne C2 (RDC2) comporte 40 semi-disques (plateaux)

Ces plateaux tournent avec l'arbre entraîné à l'aide d'un moteur électrique à une vitesse de 33 trs/min pour le RDC1 avec possibilité de variation jusqu'à 50 trs/min et de 90 trs/min pour le RDC2 avec possibilité de variation jusqu'à 120 trs/min [5].

Sur la chemise interne de la colonne sont montés des semi-disques fixes alternes avec ceux rotatifs.

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

A travers les semi-disques, la partie lourde descend vers le fond de la colonne, c'est un mélange de sulfolane et aromatiques dissous appelé EXTRAIT RICHE, tandis que la partie légère se déplace vers le haut de la colonne composée de non aromatiques appelé **RAFFINAT**.

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

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

Le niveau de fond est contrôlé par un régulateur de niveau interphase (différentiel de niveau DLIC2), tandis que le niveau de la partie supérieure est contrôlé par un régulateur de niveau (LIC1). De la tête du RDC1 sort le raffinat qui entre ensuite dans la zone basse de la colonne de lavage (RDC2) afin d'éliminer toute trace de sulfolane [10].

La récupération du solvant est obtenue en lavant le produit de tête du RDC1 avec de l'eau envoyée dans la partie haute du RDC2 qui a le même principe de fonctionnement et de mélange que la colonne d'extraction. De cette colonne on obtient à partir du fond un mélange eau-sulfolane, et en tête le raffinat lavé, envoyé au stockage sous contrôle d'un régulateur de

niveau (LIC3). Les pressions du système dans le RDC1 et RDC2 sont contrôlées par les régulateurs de pression PRC1 et PRC2.

Du fond de l'extracteur RDC1 le solvant riche en aromatiques (extrait), alimente le stripper de l'extrait (colonne C3) après préchauffage dans l'échangeur E2.

L'énergie nécessaire pour le fonctionnement de cette colonne est assurée par le rebouilleur E5 grâce à la vapeur désurchauffée à moyenne pression sous le contrôle d'un régulateur de débit en cascade avec le régulateur de température à la sortie FRC4/TRC1

A l'entrée de la colonne, l'extrait se libère des hydrocarbures non aromatiques qui sont obtenus en tête de colonne puis condensés avec le produit de tête du stripper de l'eau (colonne C4) dans le condenseur E3. La pression du système est contrôlée par un régulateur de pression PRC3 et la PRC24 pour la colonne C4.

Le mélange condensé est recueille dans l'accumulateur V1 ou l'eau décantée est recyclée à l'aide de pompes alternatives sous contrôle d'un différentiel de niveau DLIC6 dans le stripper C4 en même temps que l'eau de lavage provenant de l'extracteur RDC2 sous contrôle d'un différentiel de niveau DLIC4, les hydrocarbures sont envoyés au moyen de la motopompe MP2 vers le RDC1 comme reflux sous le contrôle du régulateur de niveau LIC5.

Du fond du stripper de l'extrait contrôlé par le régulateur LIC7, le solvant riche en aromatiques est envoyé à l'aide de la motopompe MP4 vers la colonne de récupération des aromatiques C5 qui fonctionne en légère dépression grâce à un éjecteur à vapeur J1 ou le système est contrôlé par un régulateur de pression PRC5.

Les aromatiques ainsi que l'eau provenant du stripper de l'eau sont condensés dans une batterie d'aéro-réfrigérants et refroidis dans le refroidisseur E8, puis recueillis dans l'accumulateur V2, doté d'une chicane qui permet la séparation d'eau des hydrocarbures. Une partie des aromatiques sert comme reflux à la colonne sous le contrôle du régulateur de débit FRC10 en cascade avec le régulateur de niveau du ballon LIC10, tandis que l'eau décantée est recyclée comme eau de lavage en tête du RDC2 au moyen de la motopompe MP6 contrôlée par le régulateur de débit FRC6.

Du fond de la colonne de récupération des aromatiques, au moyen de la motopompe MP7, le solvant pauvre est de nouveau injecte en tête du RDC1 tout en cédant de la chaleur dans les échangeurs successivement E4, E6, E7, E2.

L'énergie nécessaire pour la séparation au sein de la colonne C5 est fournie par le rebouilleur E9, utilisant de la vapeur désurchauffée, contrôlée par un régulateur de débit de vapeur FRC9 en cascade avec un régulateur de température à la sortie du rebouilleur TRC2.

Une partie du fond de la colonne de récupération des aromatiques est destinée à alimenter la section de régénération toujours à l'aide de la pompe MP7 et sous contrôle du régulateur de débit FRC6 [10].

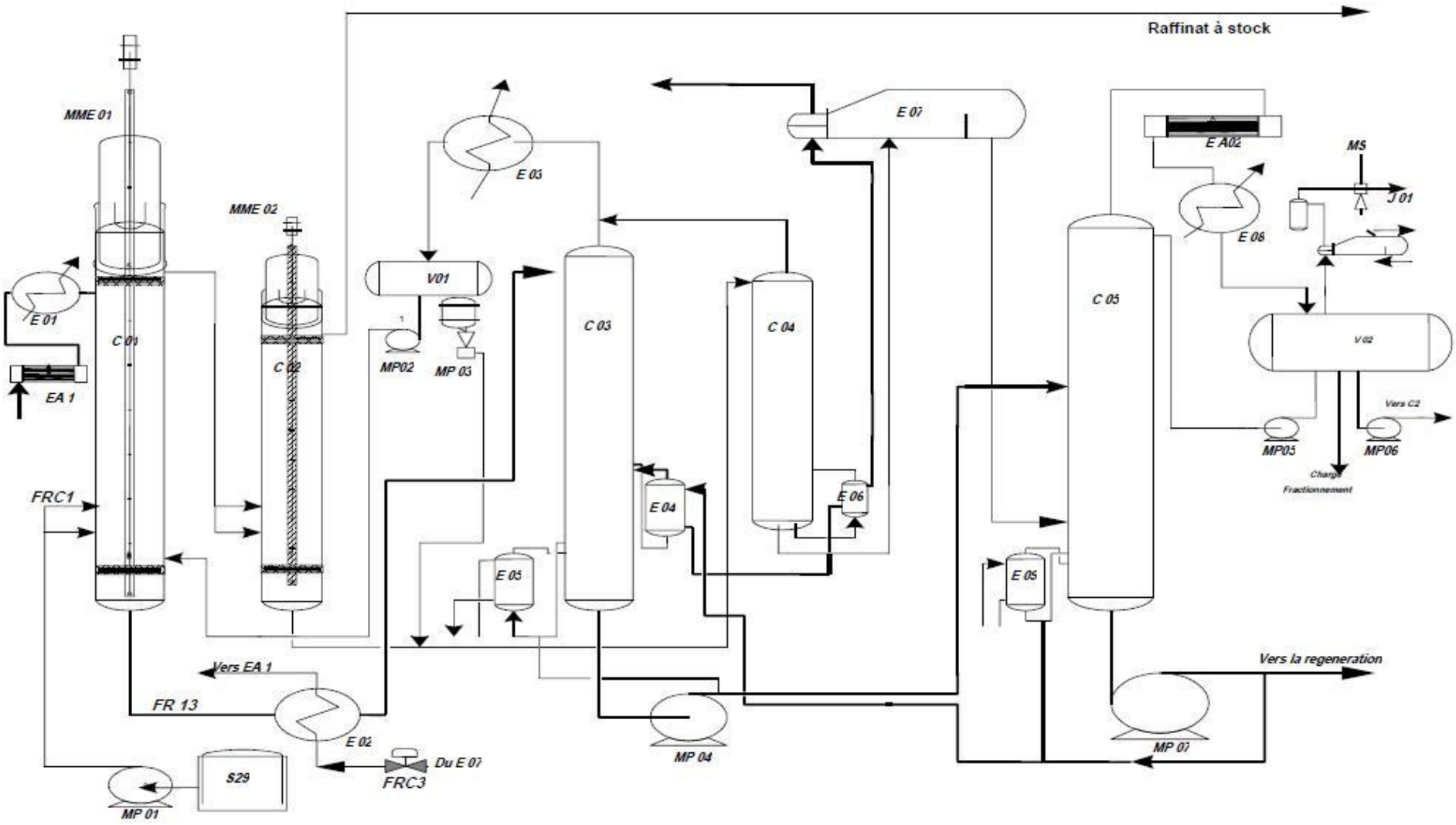


Figure. II.5 : Schéma simplifié de la section d'extraction

II.3.3.2 Section De Régénération :

Le but de cette section consiste à purifier le sulfolane en le débarrassant de tous les polymères.

La charge provenant du fond C5 est préchauffée dans le E10 à l'aide de la vapeur sous le contrôle du régulateur de débit FRC7, entre dans la colonne qui travaille sous vide grâce à l'éjecteur à vapeur J2, où tout le système est contrôlé par le régulateur de pression PRC4, afin d'éviter la dégradation du sulfolane. Les vapeurs de sulfolane purifiées sont condensées dans le condenseur E11, puis accumulées dans le ballon V3 et au moyen de motopompe MP8 le sulfolane est recycle vers le RDC1 sous contrôle du régulateur de niveau LIC9.

A partir du fond de la colonne, le produit de décomposition est envoyé de façon discontinue au moyen d'une pompe alternative normalement vers une cuve d'où elle est enlevée après avoir été refroidie. L'autre partie est recyclée vers le fond de la colonne.

L'énergie nécessaire de fonctionnement de cette colonne est fournie par le rebouilleur à vapeur E12 sous contrôle du régulateur de débit de vapeur FRC12 [5].

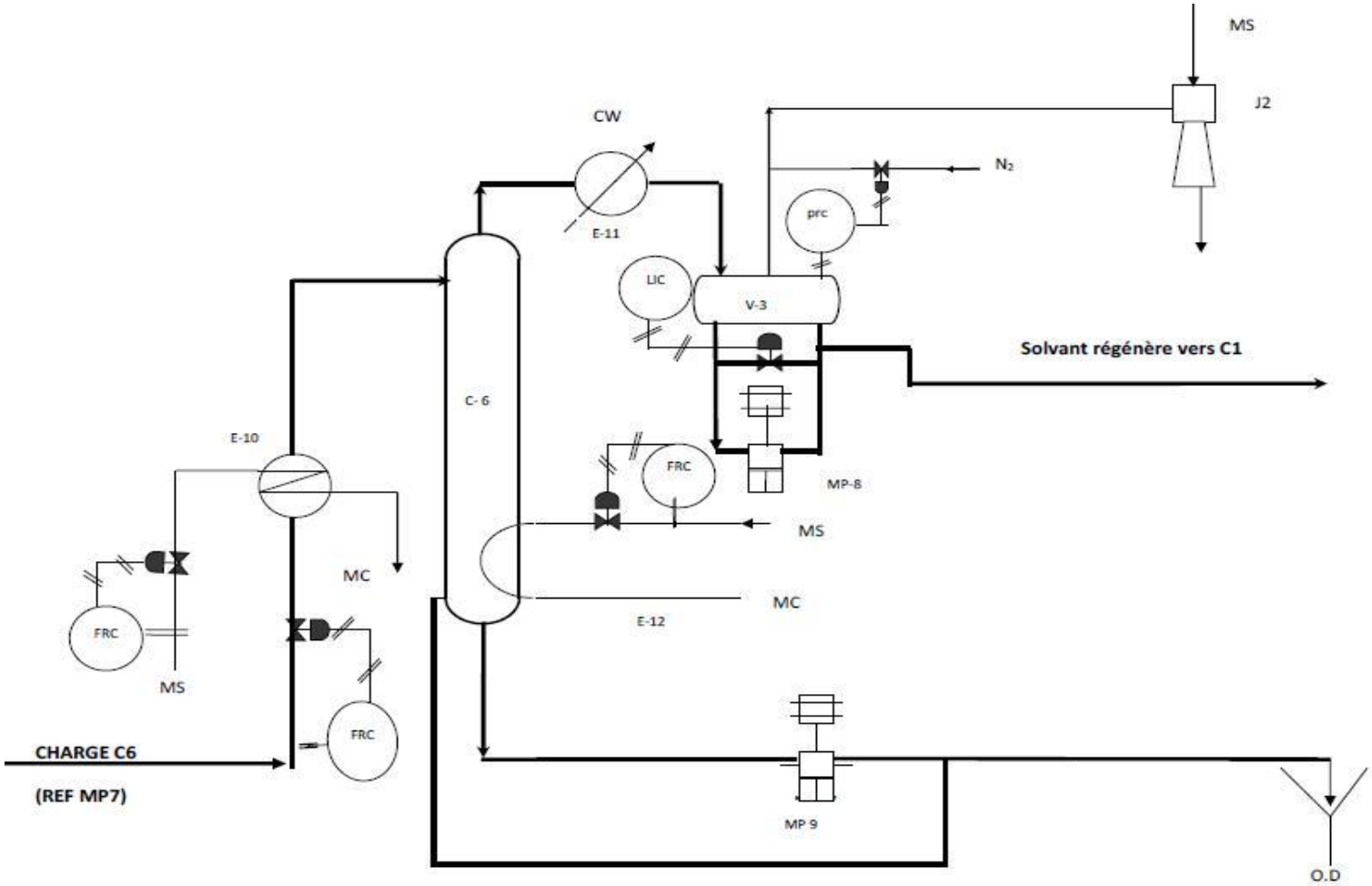


Figure. II.6 : Schéma simplifié de la section régénération

II.3.3.3. Section de Traitement à La Terre :

L'importance des aromatiques (benzène, toluène) dans les synthèses pétrochimiques nécessitent des spécifications internationales, dont l'absence totale des oléfines et di-olefines est la plus importante.

Pour satisfaire cette spécification, l'unité de production d'aromatiques dispose d'une section de traitement de ces produits (section d'adsorption) avant leurs séparations.

La charge composée de benzène, toluène et d'impuretés est préchauffée dans le pré chauffeur E14 avec les aromatiques traités, puis chauffée dans le E15 à l'aide de la vapeur sous contrôle de régulateur de température TRC3, alimente du haut de la colonne d'adsorption V32/33 contenant de la terre activée ou la pression est réglée par le régulateur PIC12. Le produit traité (débarrassé des impuretés) sort du fond de l'adsorbeur en cédant ces calories dans le E14 et alimente la section de fractionnement [10].

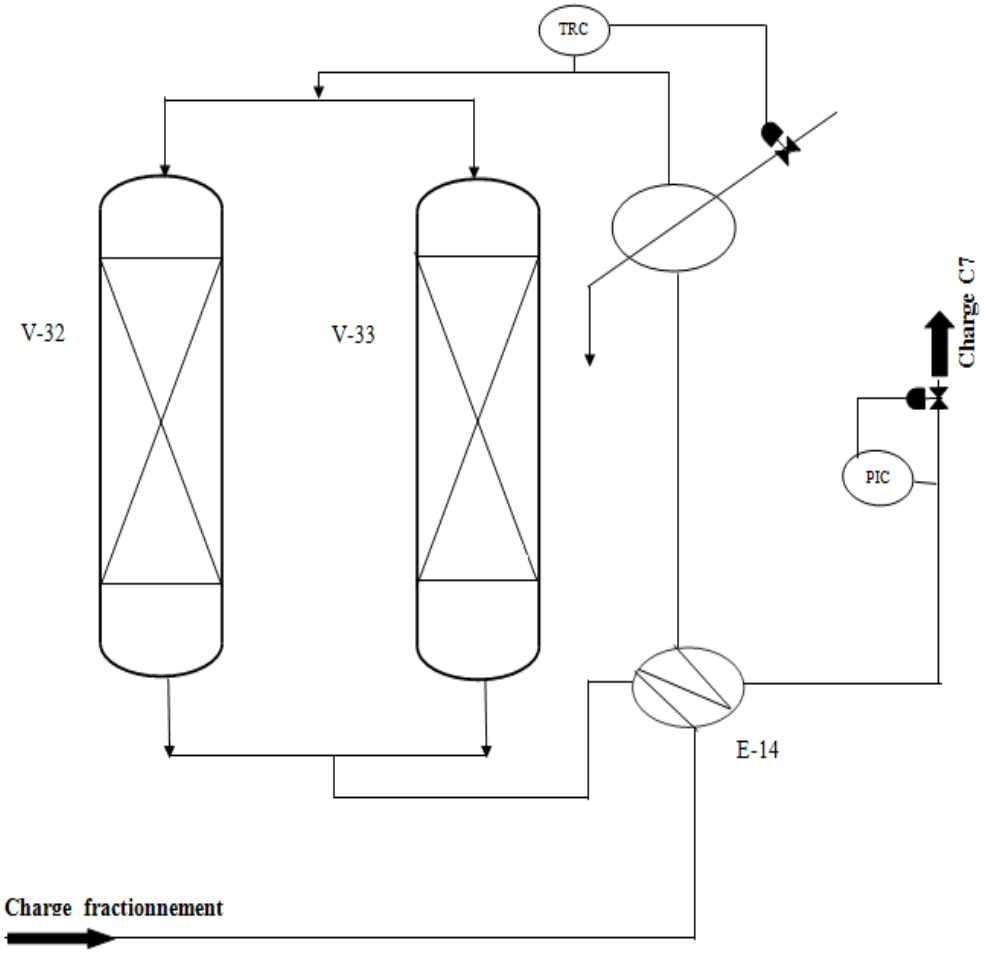


Figure. II.7 : Schéma simplifié de la section de traitement à la terre.

II.3.3.4 Section Fractionnement :

Elle est destinée à séparer le benzène du toluène par un simple procède de distillation. C'est une section qui comprend une colonne de benzène, une colonne de toluène pour l'élimination des xylènes contenus dans la charge et d'autres équipements auxiliaires nécessaires à la fabrication et la séparation des dits produits.

La charge une fois traitée, sort du fond de la colonne à la terre et entre dans la colonne de benzène C7.

La chaleur nécessaire pour la distillation est fournie par le rebouilleur F1 utilisant le fuel-gaz comme gaz combustible sous le contrôle du régulateur de pression en cascade avec le régulateur de température à la sortie du four PIC12/TIC4.

Le produit de tête de la colonne, après condensation dans les aéro-réfrigérants MEA3A/B est récupéré dans le ballon V6 puis utilisé comme reflux total au moyen de la motopompe MP16 sous le contrôle du régulateur de débit FRC25 en cascade avec le régulateur de niveau du ballon LIC17 en passant par le coalescer FT1 pour l'élimination des traces d'humidité. Quant à l'eau elle est drainée par le mamelon du ballon de reflux après sa décantation.

Latéralement de la zone supérieure, au niveau du 7ème plateau, on extrait le benzène sous le contrôle d'un régulateur de différence de température DTRC7 entre le 7ème et le 15ème plateau de la colonne en cascade avec le régulateur de débit FRC29.

Le benzène est accueillit dans l'accumulateur V7 lequel est transfère vers le stockage intermédiaire à l'aide de la motopompe MP15 après son refroidissement dans l'échangeur E16, dont la quantité est réglée par le régulateur LIC18.

Régulateur de niveau LIC16, le fond de la colonne, c'est à dire le toluène est envoyé avec la pompe MP14 en charge à la colonne C8 (colonne de toluène) pour rectification. La chaleur nécessaire à la rectification est fournie par le rebouilleur à vapeur E18.

De la tête de la colonne, le toluène rectifié est condensé dans le E17 et accumule dans le ballon V8 d'où une partie est recyclée vers la colonne par la MP16 comme reflux tandis que le reste est envoyé à stockage. Le produit de fond de la colonne (produit lourd) est envoyé par la MP17 à travers le E19 vers le Bac des hydrocarbures lourds de l'unité 400 (S33/34) ou avec le raffinat (S35/36) [10].

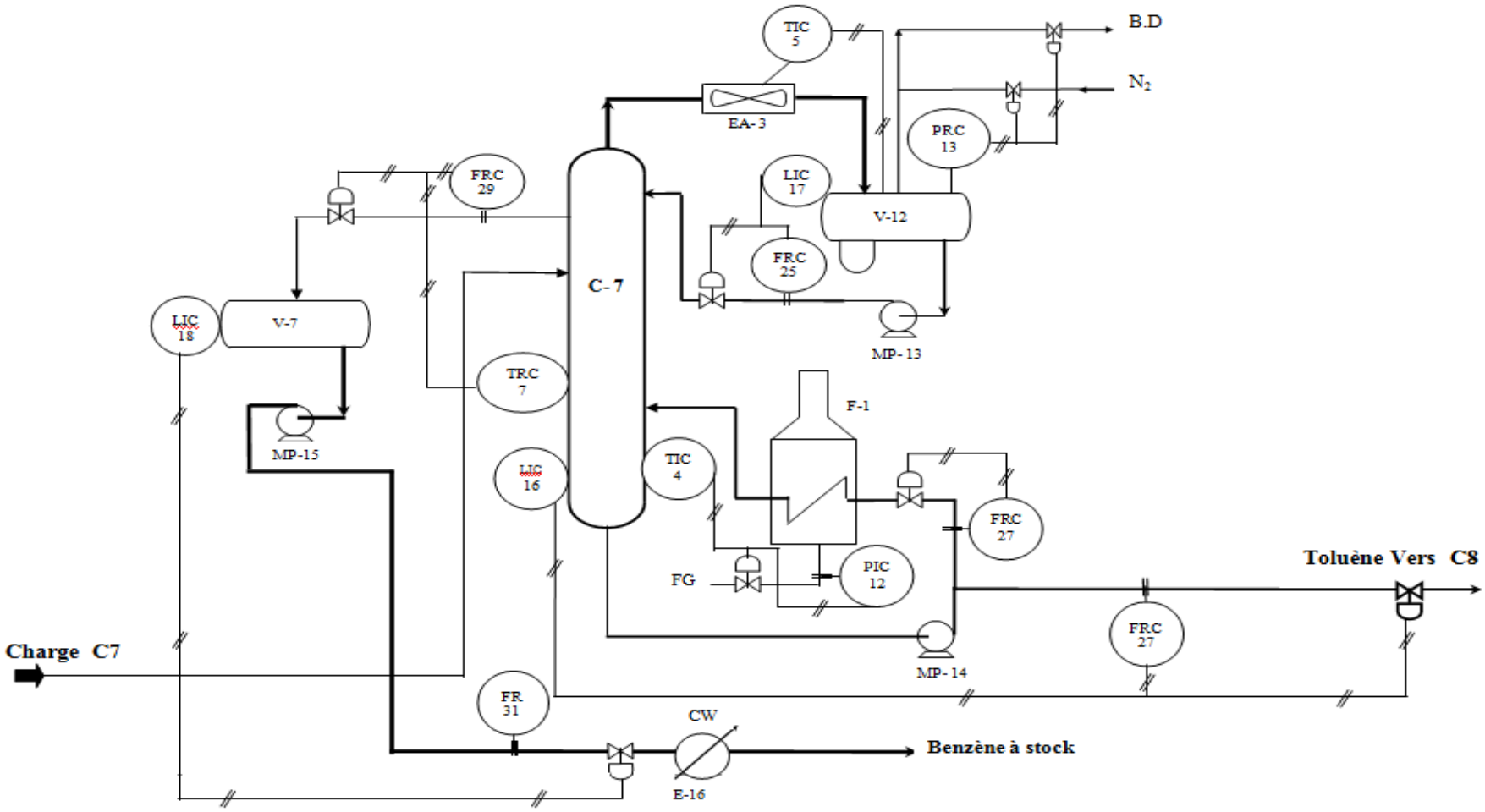


Figure. II.8 : Schéma simplifié de la colonne de benzène C-7

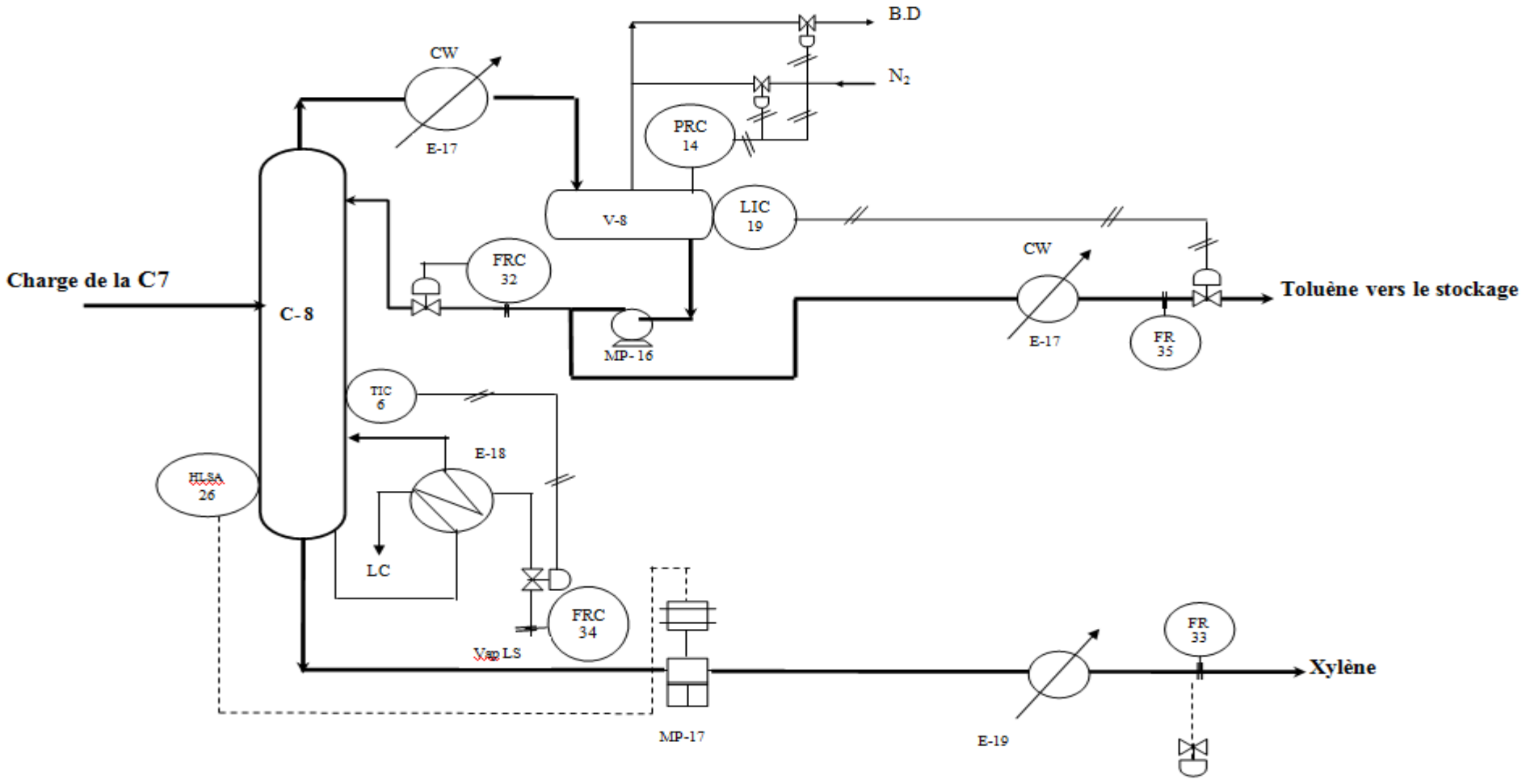


Figure. II.9 : Schéma simplifié de la colonne de toluène C-8.

CHAPITRE III

Les solvants d’extraction des aromatiques

Chapitre III : Les solvants d'extraction des aromatiques

III.1 Définition des solvants :

Les solvants sont des substances organiques liquides et souvent volatiles capables de dissoudre d'autres substances. Le processus de dissolution ne modifie ni le solvant ni les composés dissous. Les différentes propriétés chimiques telles que polarité, tension de vapeur, point d'ébullition et volatilité déterminent leur domaine d'application. Ils sont utilisés comme solvants à proprement parler, mais également en tant que matières de base dans l'industrie chimique et comme réfrigérants, antigels, propulseurs de sprays, insecticides, carburants. Chimiquement, les solvants constituent un groupe très hétérogène. Comme le montre le (tableau III.1), ils appartiennent à différentes catégories. Quantitativement, les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, leurs dérivés halogénés, ester, glycol et les alcools occupent le premier rang. De nombreux produits à usage technique comme les diluants «nitro» sont des mélanges de différents solvants [7].

III.2 Critères de choix de solvant :

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 diméthylsulfoxide (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 [7].

III.2.1 Propriétés physico-chimiques :

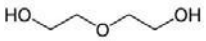
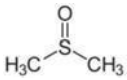
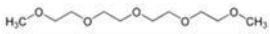
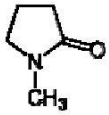
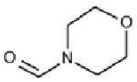
D'après les principales propriétés physiques regroupées dans le (tableau III.1), on peut constater en particulier que tous les solvants ont :

- Une température de cristallisation suffisamment basse pour qu'ils puissent être mis en œuvre sans complication d'appareillage .Tout au plus, des solvants tels que le sulfolane, le DMSO et la NFM, qui ont les températures de cristallisation les plus élevées, nécessitent que certaines lignes et bacs de stockage soient tracés à la vapeur.
- Une température d'ébullition nettement supérieure à celle du xylène (≈ 140° C) qui est généralement le moins volatil des aromatiques à extraire.
- Une densité proche ou supérieure à 1.1, ce qui assure un différentiel de densité avec

les hydrocarbures de la charge (masse volumique à 20°C de 0.660 à 0.880 g/cm^3) favorable à une décantation convenable des phases et au bon fonctionnement des extracteurs.

- Une viscosité qui peut être élevée à température ordinaire, notamment pour les glycols, mais qui est toujours inférieure à 2.5 m Pa.s à la température d'utilisation dans l'extracteur les secondes valeurs de viscosité indiquées dans le (tableau III.1) et qui est par conséquent favorable à une température de transfert de matière rapide [7].

Tableau III.1 : Propriétés des principaux solvants d'extraction des aromatiques [7]

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 5	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
TEG		150,2	-7	288	1123	49/20 0,70/140

Dans la même famille chimique, la solubilité décroît sensiblement lorsque le poids moléculaire de l'hydrocarbure croît.

Dans un procédé d'extraction, température et teneur en eau du solvant sont deux paramètres déterminants pour l'étape d'extraction proprement dite, mais ont également une incidence sur les unités en aval. Ils sont donc optimisés pour chaque procédé en prenant en compte l'ensemble des unités qui le composent. Les conditions d'utilisation moyennes des principaux solvants dans les extracteurs sont présentées dans le (tableau III.2.)

Tableau III.2: Conditions d'utilisation des solvants en extraction [7]

Nom du procédé	Solvant de base	Antisolvant	Température opératoire (°C)
Udex	DEG	Eau - 8%	140
Sulfolane	Sulfolane	Eau -1%	100
Arosolvan	NMP	Eau -12%	30
Arosolvan	NMP	Gly col -	60
Tetra	TETRA	Eau - 4%	150
Morphylex	NPM	Eau - 4%	180
DMSO	DMSO	Eau - 5%	35

III.2.2 propriété de sélectivité :

Les solvants ont une structure moléculaire constituée d'un radical ou d'un cycle hydrocarboné relativement court, et d'un groupement polaire .Cette structure leur confère d'une part, la propriété d'être miscibles entre eux et avec l'eau, et d'autre part la propriété de sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures.

Avec un hydrocarbure donné, ils présentent en effet une solubilité qui dépend de la nature chimique de l'hydrocarbure et, à un degré moindre, de la taille moléculaire de ce dernier. Plus précisément, si l'on considère les différentes familles chimiques d'hydrocarbures, on a toujours, pour des constituants de même nombre d'atomes de carbone, des solubilités décroissantes dans l'ordre:

Aromatiques > dioléfines > oléfines > naphtènes> paraffines.

Les propriétés des principaux solvants d'extraction des hydrocarbures aromatiques figurent dans le (tableau III.1) [7].

III.2.3 Propriétés technico-économiques :

- Récupération facile, si possible par un simple flash.
- Large disponibilité et coût modéré.
- Non corrosif pour les métaux conventionnels de construction [7].

III.2.4 Propriétés environnementales :

- Non toxique pour l'environnement et la sécurité.
- Non polluant [7].

CHAPITRE IV

Simulation de l’unité d’extraction des aromatiques

Chapitre IV : Simulation de l'unité d'extraction des aromatiques

Introduction :

L'extraction liquide –liquide est une technique de séparation qui met à profit les déférences de solubilité des constituants d'une charge liquide homogène dans un solvant approprié.

Le solvant est choisi de telle façon à former avec la charge un mélange de deux phases non miscibles et il doit non seulement permettre la séparation des produits mais aussi faciliter la récupération de solvant.

L'augmentation du rapport solvant/charge diminue le rendement du raffinat et améliore sa qualité, mais les pertes de solvant et la consommation de l'énergie pour la régénération augmente. De ce fait, le solvant doit répondre à un certain nombre de spécifications qui sont :

- Facteur du solvant caractérisant la séparation (solubilité, sélectivité).
- Facteur du solvant important pour le fonctionnement des appareils (masse volumique, viscosité, température).
- Facteur économique du solvant (il ne doit pas être coûteux, toxique, corrosif, instable...ext.)

Ce chapitre consiste à faire une simulation (conception et exécution) du procédé d'extraction liquide-liquide des aromatique par différents solvants, dans le but de comparer l'efficacité des solvants utilisés. Pour réaliser cette étude on a exploité l'outil de simulation ASPEN HYSYS version 8.

IV.1 Différents types des solvants :

Les solvants utilisent dons notre étude sont, la tétraméthylènesulfone (sulfolane) ou le diméthylsulfoxide (DMSO). Ils possèdent les propriétés générales des solvants industriels [3].

IV.1.1 Propriétés physico-chimiques :

Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimiques des solvants ordinaires [7].

Solvant	M (g/mole)	T_f (°C)	$T_{éb}$ (°C)	ρ (kg/m^3) à 20°C	μ (mPa.s)/ θ (°C)	Pression de vapeur (kPa)
Sulfolane	120,2	27,6	287	1266	10,3/30	1,33.10^{-3} à 30°C
DMSO	78,13	18,5	190,85	1100	1,99/25	0,084 à 25°C

IV.1.2 Propriétés environnementales :

IV.1.2.1 Informations toxicologiques :

Tableau IV.2 : Informations toxicologiques des solvants ordinaires [7]

Solvant	Toxicité aigue LD50 (mg/kg)		Indication des risques	Valeurs limites d'exposition sur 8h en ppm	Cancérogénèse
	(Orale)	(Peau)			
Sulfolane	1941	4009	R22	0,37	Résultat négative
DMSO	28000	50000	R36, 37,38	50	Résultat négative

- R36/37/38 : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
- R22 : Nocif en cas d'ingestion.

IV.1.2.2 Informations écologiques

Les solvants cités 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 les risques, en particulier pour les personnes asthmatiques ou souffrant d'insuffisance respiratoire.

Le rejet de ces solvants directement dans le milieu naturel peut contribuer sensiblement à la détérioration de la faune et la flore peuplant les fleuves et les rivières [10].

IV.2 Simulation du procédé d'extraction des aromatique en utilisant deux solvants

IV.2.1 Méthodologie générale

Cette partie consiste à simuler un procédé d'extraction des aromatiques par des solvants présentés précédemment à l'échelle industrielle en utilisant un logiciel de simulation le plus connu dans le domaine d'engineering, qui est ASPEN HYSYS version 8.

IV.2.2 Les étapes de simulation :

IV.2.2.1 Choix du système de séparation :

L'extraction de benzène à partir d'un mélange benzène/heptane par des solvants a été choisi comme un système modèle pour la séparation des aromatiques / aliphatiques.

IV.2.2.2 Choix du modèle thermodynamique :

Les données des paramètres d'interaction binaires pour le système (heptane + benzène + solvant) ont été estimées en choisissant le modèle thermodynamique NRTL (Non Random Two Liquids) qui est un modèle semi-empirique basé sur le concept de composition locale. Le modèle NRTL peut décrire avec précision le comportement du système, donc c'est le modèle le plus convenable pour la simulation des procédés d'extraction liquide-liquide.

IV.2.2.3 Conditions opératoires :

Les conditions moyennes d'utilisation des solvants ordinaires étudiés dans l'extracteur sont déterminées selon les procédés industriels existants (Tableaux IV.3 et IV.4).

Tableau IV.3 : Conditions opératoires des procédés d'extraction des aromatiques à l'échelle industrielle [3]

Procédé	Solvant utilisé	Conditions opératoires	Rapport molaire solvant/Alimentation	Nombre d'étages
Sulfolane (Shell-Uop)	Sulfolane	100°C à 2 bar	4/1	12
IFP	DMSO	35°C à 1 bar	4/1	12

Tableau IV.4 : Conditions d'utilisation des solvants en extraction [7].

Nom du procédé	Solvant de base	Antisolvant	Température opératoire (°C)
Sulfolane	Sulfolane	Eau -1%	100
DMSO	DMSO	Eau - 5%	35

IV.2.2 Description la simulation du procédé d'extraction des aromatiques par solvant :

Le mélange d'alimentation (Benzène - Heptane) est envoyé vers la tour d'extraction liquide- liquide (T-100), ou les hydrocarbures aromatiques sont dissous sélectivement dans le solvant. La phase raffinat riche en hydrocarbures non aromatiques sort en haut de la colonne et est envoyé vers la tour de lavage avec l'eau (T-102) pour le but de récupérer la petite quantité de solvant entrainée dans la phase raffinat.

Le mélange eau-solvant est envoyé vers le séparateur (X-103) pour être séparé. n-Heptane sortent en haut de la tour de lavage et sont envoyés vers le stockage.

La phase extrait riche en solvant quitte la tour d'extraction avec des traces de n-Heptane et une grande quantité des aromatiques, ces derniers sont envoyés vers le colonne de distillation (T-101) pour assurer une bonne séparation solvant/aromatique, le solvant pur quitte la colonne de distillation (T-101) en bas et est recyclé vers la tour d'extraction et le distillat (Benzène-eau) est envoyé vers le séparateur (X-101) pour être séparé.

Le procédé d'extraction retenu par le simulateur Aspen Hysys V8 est présenté dans la (figure IV.1.)

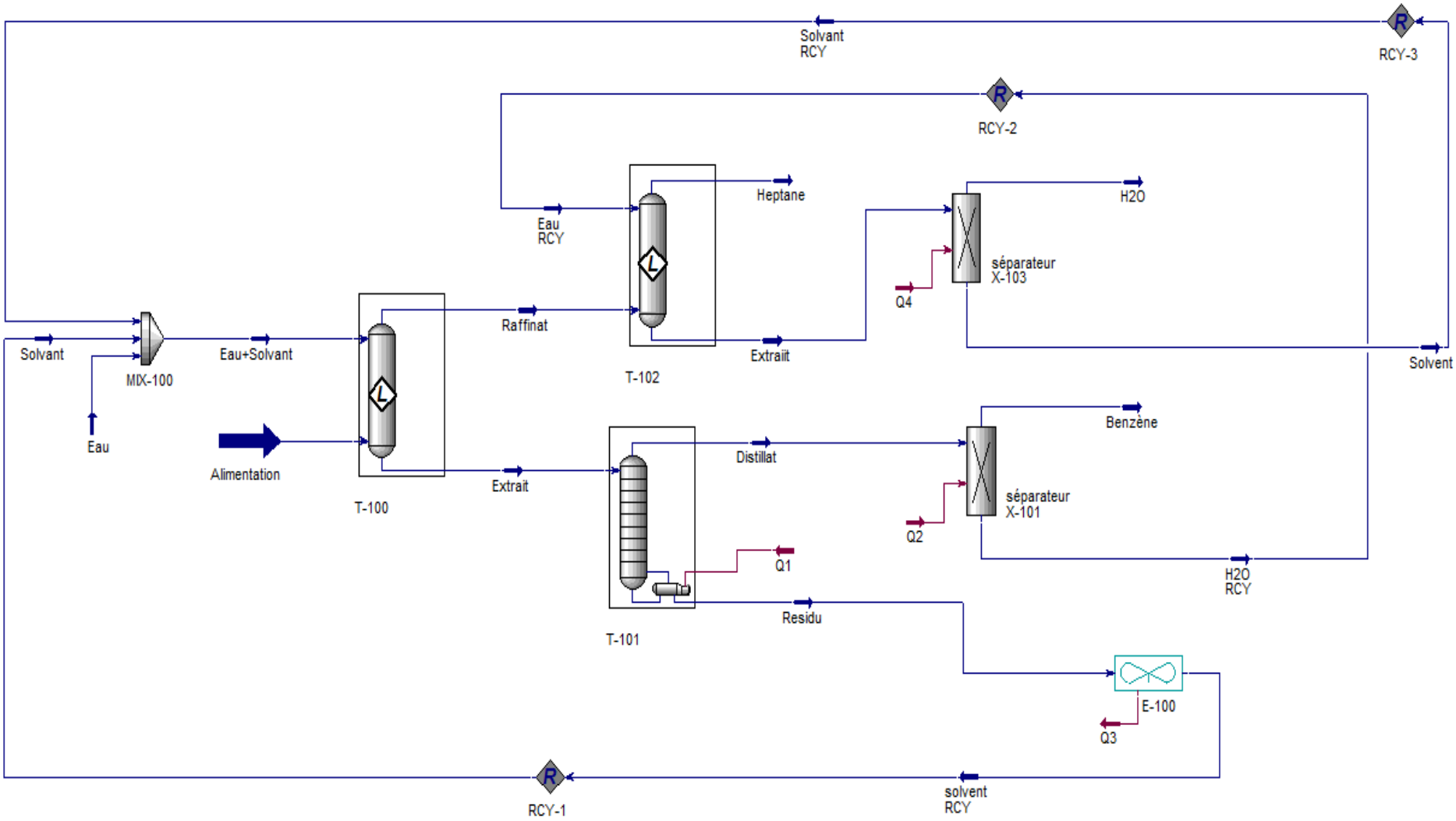


Figure IV.1 : Schéma du procédé d'extraction des aromatique par solvant conçu par le simulateur Aspen HYSYS V8.

Tableau IV.5 : Données des procédés d'extraction des aromatiques par les solvants DMSO et sulfolane

	Alimentation			Solvant	
	Sulfolane	-	DMSO	Sulfolane	DMSO
Température (°C)	100	-	35	100	35
Pression (bar)	2	-	1,013	1,013	1,103
Débit total (t/h)	300			1200	1200
Benzène (t/h)	120			-	-
Heptane (t/h)	180			-	-
Solvant (t/h)	-			1200	1200
Composition en % massique					
Benzène	40			-	-
n-Heptane	60			-	-
Solvant	-			100	100

IV.3 Résultats et comparaison de la simulation

IV.3.1 Simulation de la colonne d'extraction liquide-liquide avec des solvants :

Les résultats de simulation obtenus pour les différents solvants choisis dans cette étude sont rassemblés les bilans matières de la colonne d'extraction en présence des deux solvants sulfolane (1) et DMSO (2) sont illustrés par les points représentatifs des phases extrait et raffinat obtenues après séparation du mélange contenant 40% massique en benzène et 60% massique en Heptane sur les (Tableau IV.6)

	Alimentation		Solvant		Extrait		Raffinat	
Procédés	1	2	1	2	1	2	1	2
Température, °C	100	35	100	35	108,4	35,57	111,7	-5,89
Pression, bar	2	1,103	1,103	1,103	3	1	3	1
Débit total, t/h	300	300	1205	1200	1,330E+03	1,397E+03	1,766E+02	1,527E+01
Benzène, t/h	120	120	7,84	-	1,234E+02	1,200E+02	4,403E+00	0,00E+00
Heptane, t/h	180	180	-	-	1,793E+01	2,813E+01	1,625E+02	1,518E+02
Solvant, t/h	-	-	1184,79	1200	1,174E+03	1,199E+03	1,016E+0	8,603E-01
					Composition en masse %			
Benzène	40	40	-	-	9,87E+01	8,59E+00	2,49E+00	0,00E+00
Heptane	60	60	-	-	3,064E+00	2,015E+00	9,173E+01	9,943E+01
Solvant	-	-	98,13	95,99	9,977E+01	8,581E+01	5,750E+00	5,601E-01
					Taux de récupération %			
Benzène	-	-	-	-	9,65E+01	1,00E+02	0,34E+01	0,00E+00
Heptane	-	-	-	-	0,99E+01	1,56E+01	9,02E+01	8,43E+01
Solvant	-	-	-	-	9,90E+01	9,99E+01	0,85E-01	7,16E-02

Tableau IV.6 : Résultats de simulation de la colonne d'extraction (T-100) pour les différents procédés étudiés

Tableaux IV.7 : Résultats de la simulation de la deuxième colonne de distillation (T- 102) pour les procédés avec des solvants.

	Alimentation		Distillat		Résidu	
	1	2	1	2	1	2
Température, °C	111,7	-5,89	96,44	254,5	101,4	100,1
Pression, bar	3	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Débit total, t/h	1,89E+02	3,07E+02	1,66E+02	1,53E+02	2,22E+01	1,53E+02
Benzène, t/h	4,403E+00	1,20 E+00	4,39E+00	1,20E+00	1,28E-02	0,00E+00
Heptane, t/h	1,625E+02	1,51E+02	1,62E+02	1,51E+02	3,49E-02	2,50E-01
Solvant, t/h	1,052E+01	1,41E+01	2,27E-01	4,04E-01	1,02E-+01	1,37E+01
Composition en masse %						
Benzène	2,49E+00	3,80E-01	2,63E+00	7,80E-01	6,00E-01	0,00E+00
n-Heptane	91,73E+00	4,94E+01	97,15E+00	9,87E+01	1,60E-01	8,96E+00
Sulfolane	5,70E+00	2,70E+00	0,170E+00	2,60E-01	4,60E+01	9,08E+01
Taux de récupération %						
Benzène	-	-	9,97E+01	1,00E+02	2,90E-01	0,00E+00
n-Heptane	-	-	9,96E+01	1,00E+02	2,14E-02	0,16E-01
Sulfolane	-	-	0,22E-01	0,38E+01	**9,69E+01**	**9,71E+01**

Tableaux IV.8 : Résultats de simulation de la première colonne de distillation (T-101) pour les procédés avec des solvants.

	Alimentation		Distillat		Résidu	
	1	2	1	2	1	2
Température, °C	108,4	35,75	100,6	103,2	188,2	189,3
Pression, bar	3	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Débit total, t/h	1,331E+03	1,397E+03	1,458E+02	2,109E+02	1,184E+03	1,186E+03
Benzène, t/h	1,234E+02	1,20E+02	1,156E+02	1,200E+02	7,84E+00	0,00E+00
Heptane, t/h	1,793E+01	2,814E+01	1,793E+01	2,813E+01	0,00E+00	0,00E+00
Solvant, t/h	1,175E+03	1,199E+03	3,631E+00	1,326E+01	1,174E+03	1,185E+03
Composition en masse %						
Benzène	9,28E+00	8,59E+01	7,92E+01	5,68E+01	6,60E-01	0,00E+00
n-Heptane	1,35E+00	2,01E+00	1,22E+01	1,33E+01	0,00E+00	0,00E+00
Sulfolane	8,827E+01	8,58E+01	2,50E-01	6,29E+00	9,91E+01	9,999E+01
Taux de récupération %						
Benzène	-	-	1,09E+01	1,00E+02	8,89E+01	0,00E+00
n-Heptane	-	-	1,00E+02	1,00E+02	0,00E+00	0,00E+00
Sulfolane	-	-	3,08E-01	0,11E+01	**9,99E+01**	**9,88E+01**

IV.3.2 Comparaison de la quantité de benzène et heptane entre les deux procédés :

Suite aux procèdes réalistes pour objectif comparaison le rendement de Benzène on a pu constater qu'il y a une différence entre ces deux procédé.

Tableau IV.9 : Quantité de benzène et heptane pur récupérer à la fin d'extrait de procédé de sulfolane.

	Composition en masse %	Débit t/h
Débit total, t/h	100	133,5
Benzène, t/h	86,5	**115,5**
Heptane, t/h	13,4	**17,92**

Tableau IV.10 : Quantité de benzène et heptane pur récupérer à la fin d'extrait de procédé de DMSO

	Composition en masse %	Débit t/h
Débit total, t/h	100	146,90
Benzène, t/h	80,85	**118,764**
Heptane, t/h	19,15	**28,131**

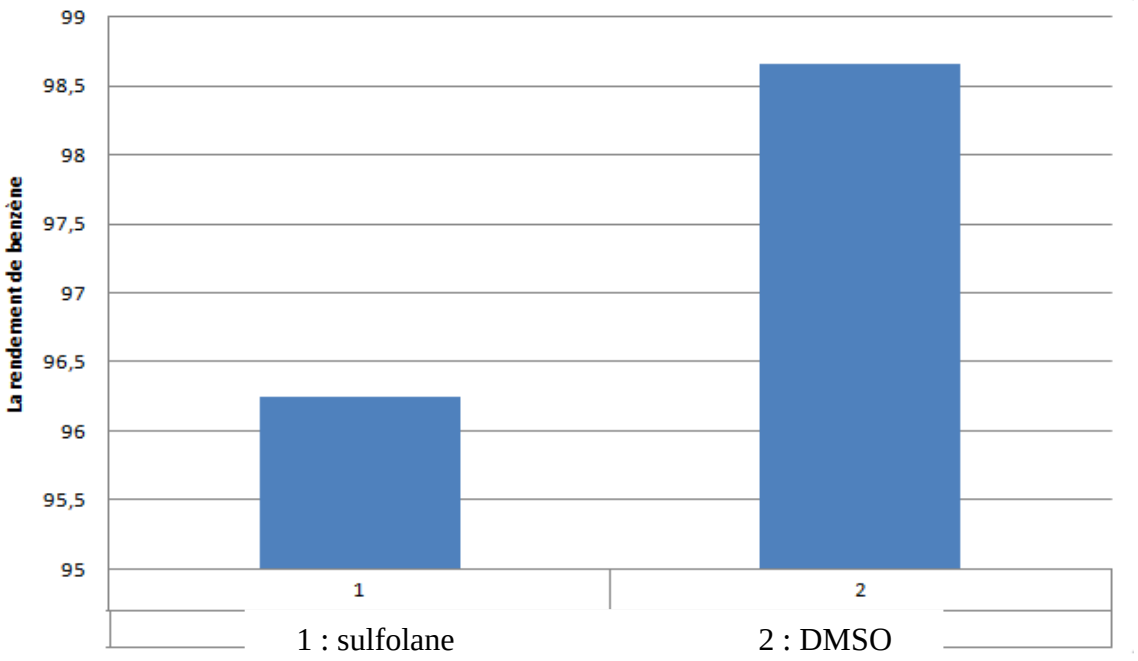


Figure IV.2. Rendement de benzène à la fin de deux procédés.ç

Les résultats de simulation de la colonne d'extraction liquide-liquide présentés dans les tableaux (IV.9 IV.10), montrent que les procédés d'extraction par DMSO, donnent un bon quantité de benzène dans la phase extrait 118.76 t\h , par contre le procédé d'extraction par sulfolane donne un faible quantité de benzène dans la phase extrait 115.57 t\h , donc on peut justifier ce résultat par la faible sélectivité benzène/heptane de sulfolane et le solvant DMSO présente une meilleure sélectivité et un bon coefficient de distribution.

Tableau IV.11: Quantité total de Benzène et Heptane pur récupérer à la fin de procédé de sulfolane

	Alimentation	Extrait	Raffinat	Totale
Benzène, t/h	120	115,5	4,386	**119,88**
Heptane, t/h	180	17,92	162,04	**179,96**

Tableau IV.12 : Quantité totale de Benzène et Heptane pur récupérer à la fin de procédé de DMSO.

	Alimentation	Extrait	Raffinat	Totale
Benzène, t/h	120	118,76	1,197	**119,95**
Heptane, t/h	180	28,131	151,590	**179,72**

Les résultats dans les tableaux (IV.9 IV.10) présentés la quantité totale pur récupérer de Benzène et Heptane à la fin de procédé d'extraction, Le benzène pur récupéré était 115,5 t\h après l'extraction par sulfolane et 118,76 t\h par celle de DMSO.

La majeure quantité d'heptane était dans le raffinat tel que dans les procédés d'extraction par sulfolane la quantité d'heptane était 162,04 et 151,590 pour le DMSO

D'après qu'on a introduit 300 t\h de mélange (180 t\h benzène et 120 t\h heptane) dans la colonne d'extraction on a récupéré 299,84 t\h dans l'extraction par sulfolane (99.85%) et 299.67 t\h par le procédé de DMSO (99.55%).

IV.3.3 Résultats de simulation de deux solvants :

IV.3.3.1 Efficacité de solvant :

Il doit avoir un bon coefficient de distribution généralement supérieur à 1, qui est défini par la relation suivante [14]:

$$D_i = C_i^E / C_i^R \quad (1)$$

C_i^E : Concentration de l'espèce i dans la phase extrait.

C_i^R : Concentration de l'espèce i dans la phase raffinat.

Il doit avoir une sélectivité élevée pour les composés aromatiques présents dans le mélange (i+j), qui est définie par la relation suivante [14]:

$$S_{i/j} = D_i / D_j \quad (2)$$

Il doit avoir un bon pouvoir solvant, afin de réaliser une extraction avec un faible volume de solvant [7].

Tableau IV.13 : Résultats de calculs de la sélectivité ($S_{Benzène/Heptane}$) et du coefficient de distribution ($D_{Benzène}$) pour les deux solvants étudiés.

Concentration mol/l						D_i	S_{ij}
Raffinat			Extrait				
Benzène	n-Heptane	Sulfolane	Benzène	n-Heptane	Sulfolane		
0,0320	0,9188	0,0481	0,128	0,0145	0,7914	4,001	400,1
Benzène	n-Heptane	DMSO	Benzène	n-Heptane	DMSO		
0,0099	0,9925	0,0072	0,0770	0,0141	0,7695	7,777	555,3

Les figures IV.2 montrent que le solvant DMSO présente une meilleure sélectivité >550 et un bon coefficient de distribution. Par contre le sulfolane présente une sélectivité inférieure que le DMSO < 450 et aussi un faible coefficient de distribution par rapporte a la DMSO.

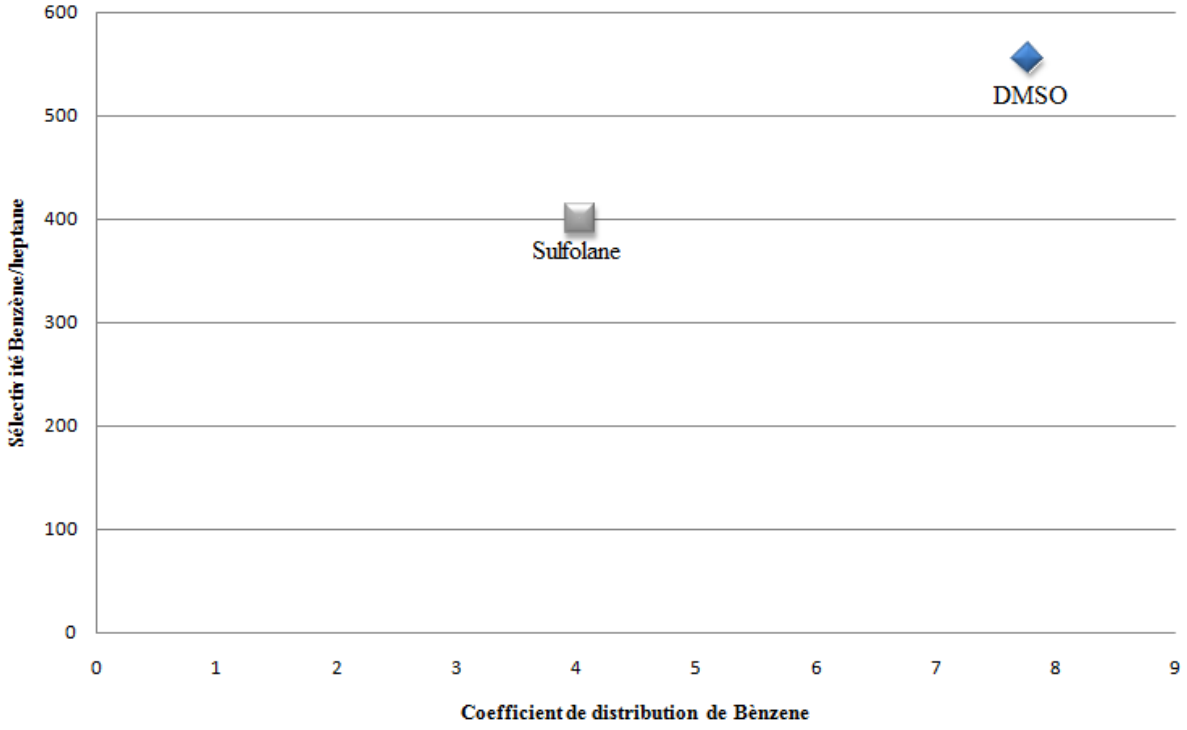


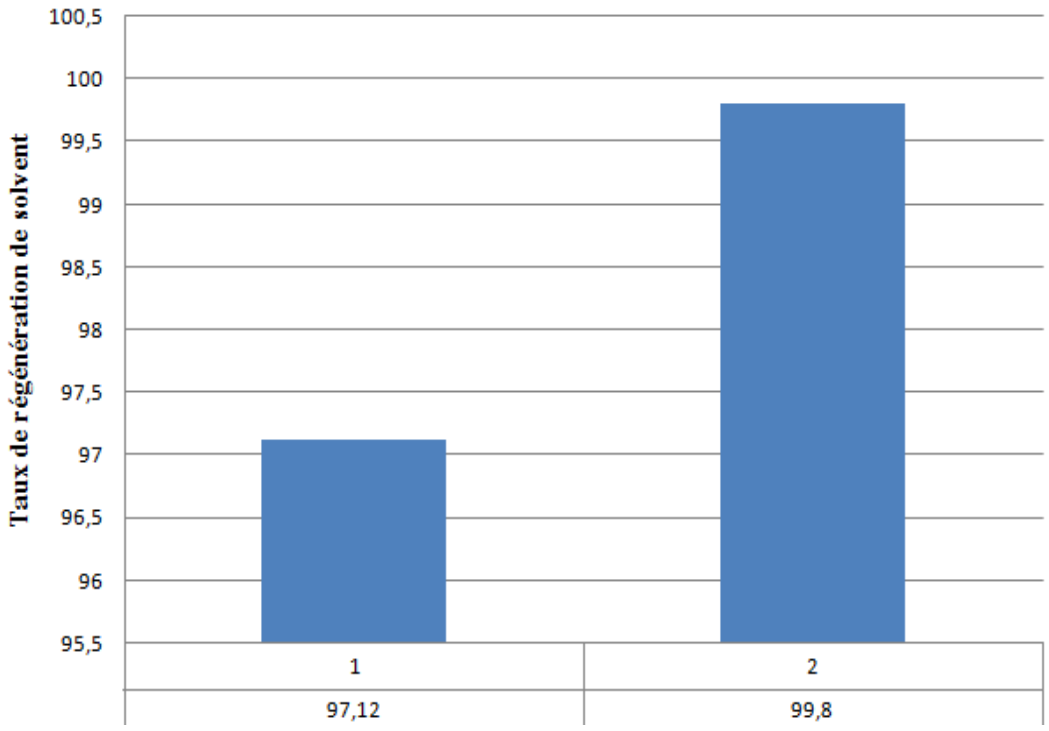
Figure IV.3. Sélectivités $S_{Benzène/Heptane}$ en fonction de coefficient de distribution $D_{Benzène}$.

IV.3.3.2 Régénération de solvant :

Les résultats présentés dans les tableaux (Tableau IV.14) montres que les deux procédés donnent un taux de régénération de solvant. la sulfolane introduit dans la colonne d'extraction est de 1200 t/h est solvant récupérer est 1165.38t/h (97.12% de sulfolane était récupéré), le DMSO introduit dans la colonne d'extraction est de 1200 t/h et le DMSO récupérer est 1197.61t/h (99.80% de solvant était récupéré).

Tableau IV.14 : Régénération de solvant dans deux procédés sulfolane et DMSO.

Procédé	Alimentation de solvant t/h	Solvant récupéré t/h	Taux de régénération %
Sulfolane	1200	1165.38	**97.12**
DMSO	1200	1197.61	**99.80**



1 : sulfolane 2 : DMSO

Figure IV.4. Taux de régénération de solvant à la fin de deux procédés.

IV.3.3.3 Comparaison économique :

Tableau IV.15 : Critères technico-économique des procédés étudiés

Procédés	sulfolane	DMSO
Taux de solvant par rapport à la charge	4	4
Taux de récupération de solvant %	97.12	99.80
Rendement en aromatique produit %	96,25	98,66
Equipements utilisés dans le procédé		
Colonne d'extraction liquide-liquide (T-100)	✓	✓
Colonne de régénération de solvant (T-101)	✓	✓
Colonne de lavage de raffinat (T-102)	✓	✓
Colonne de distillation (T-103)	✓	✓
Consommation d'énergie		
Energie total consommé en KJ/h	$9,25.10^8$	$5,283.10^8$

Le prix proposé par la société Liaoyang Guanghua Chemical CO., Ltd pour le sulfolane est dans les normes par apport au prix du marché du produits donc le choix de cette société est de 3700 $ par ton [12]. Dans le procédé de sulfolane on va utiliser en quantité 1200 tons en valeur 4440000 $. 97.12% de sulfolane était récupéré se signifie qu'il y a une perde de valeur de 128205 $ par heure.

Les prix raisonnables de DMSO est dans le moyen du 2100 $ par tons [13]. Comme proposer par Zhuzhou Hansen Chemical Co., Ltd on va utiliser 1200 tons, de valeur de 2520000 $. 99.80% de DMSO était récupéré donc le perde de valeur est de 8880 $ par heure.

Alors que le DMSO est moins cher que le sulfolane tel que la différence totale est de 19.325 $.

Dans les procédés d'extraction par les sulfolane consomme une grande énergie par rapport a la procédé de DMSO moins consomme d'énergie, donc on peut dire que le procédé d'extraction par DMSO est plus économique il y aura des investissements élevés.

IV.3.3.4 Influence des propriétés physico-chimiques :

Tableau IV.16: Comparaison entre les différentes propriétés physico-chimiques de deux solvants étudiés

Solvant	T_f (°C)	T_b (°C)	ρ à 20°C (kg/m^3)	Pression de vapeur (kPa)	Toxicité
Sulfolane	27,6	287	1266	1,33.10^{-3} à 30°C	Faible
DMSO	18,5	190,85	1100	0,084 à 25°C	Forte

D'après le (tableau IV.16), on voit que tous les solvants utilisés répondent aux normes des critères de l'extraction exigés tels que :

- Un point d'ébullition plus élevé que celui des composants de la charge afin de permettre sa récupération et son recyclage.
- Une température de cristallisation suffisamment basse pour qu'ils puissent être mis en œuvre sans complication d'appareillage.
- Faible tension de vapeur pour éviter un équipement haute pression.
- Grande densité (>1000 kg/m^3) pour assurer un différentiel de densité avec les hydrocarbures de la charge, favorable à une décantation convenable des phases et au bon fonctionnement des extracteurs.

Mais d'un point de vu toxicologique et environnementaux, les solvants DMSO présentent une toxicité élevée et une pollution nuisible à l'écosystème. Par contre le sulfolane est pratiquement non-toxique et non polluant, grâce à leur nature non volatile.

Conclusion :

En général. Dans ce chapitre nous avons obtenu des résultats par les simulations et on compare entre les résultats de tous solvant et vu que tous solvant a ses caractéristiques et propriétés.

Conclusion Générale

Dans le but d'étudie l'extraction des aromatiques, Nous nous sommes intéressés, dans ce modeste travail, à la simulation d'un procédé d'extraction des aromatiques à partir de leur mélange avec les hydrocarbures aliphatiques de modèles procédés ont été proposés ; extraction de benzène à partir de mélange [benzène + heptane] par deux solvants (Sulfolane ; DMSO).

La préparation et le choix du solvant est sans doute fondamental dans le procédés d'extraction, le solvant est choisi de telle façon à former avec la charge et le mélange d'aromatiques deux phases non miscibles et il doit non seulement permettre la séparation des produits mais aussi facilite la régénération pour qu'il soit utilisable aisément dans l'extracteur et être facilement séparable des produits dissous et son emploi doit être aussi économique que possible.

Dans ce travail on a utilisé deux solvant qui sont : tétraméthylènesulfone (le sulfolane) et diméthylsulfoxide (DMSO) et comparer entre les résultats de ces deux dernier dans l'industrie par simulation avec ASPEN HYSYS Version 8.

On a utilisé le model thermodynamique NRTL (Non Random Two Liquid), car il est le model le plus convenable pour la simulation des procédés d'extraction liquide-liquide.

Le procédés étaient similaire pour les deux solvants cela signifie que les mêmes équipements étaient utilisé pour la séparation et la récupération même les conditions opératoire d'alimentation mais les conditions opératoire des solvants n'était pas la même d'après la nature diffèrent des deux solvants.

D'après les résultats obtenus on a constaté que le DMSO était meilleur que le sulfolane pour différents raisons tel qu'il présente meilleur sélectivité la capacité de miscibilité le taux de régénération et la valeur économique malgré qu'il est plus toxique que le sulfolane.

[1] P, WUITHIER,''Le pétrole-Raffinage et génie chimique '', tome 1, Ed.Technip, **1972.**

[2] encyclopédie universalis version **10.**

[3] F. Z. RADJI, évaluation du potentiel hydrocarbonoclaste des bactéries marines isolées de la cole oranaise, Thèse Doctorat, université des d'Oran , 2015.

[4] F. DJELTI, Contribution à l'étude des propriétés des asphaltènes, Mémoire de Magister, université ABOU-BEKR BELKAID-Tlemcen, 2012.

[5] L. BEYROUK OULD MOHAMED. Extraction des aromatiques: Calcul de vérification de la colonne de Benzène de l'unité 200/RA1/K. Mémoire d'ingénieur d'état, université M'hamed Bogara de Boumerdes, 2007.

[6] S.AMIOUR, étude de l'unité d'extraction des aromatiques et calcul de vérification de section de fractionnement de la raffinerie de Skikda, 1ères JNTSTD, 2007

[7] J. P. WAUQIER. Le raffinage du pétrole : Procédés de séparation, Technip, Paris, 1998.

[8] Manuel Opératoire, Nouvelle Raffinerie Hassi Messaoud, 1979.

[9] D. ZOUGAB, Extraction des hydrocarbures aromatiques à partir d'une coupe pétrolière par microémulsion, Mémoire de Magister, université M'hamed Bogara de Boumerdes, 2007,

[10] R.GHAI, Extraction des aromatiques Etude d'un échangeur E2-200, Mémoire de licence, université de Skikda, 2005.

[11] J. Harman. Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques, Mémoire de doctorat, Université Paul Verlaine – Metz, 2008.

[12] Le site Web de la société Liaoyang Guanghua Chemical CO, http://www.china-lgh.com/template/example-e.htm, 06/05/2015

[13] Le site Web de la société Zhuzhou Hansen Chemical Co , http://zhuzhou-hansen-chemical-co-ltd.imexbb.com/, 05/05/2015.

[14] Wytze (G.W).Meindersma, Fredy.(S.A.F) Onnik, and Andé.B de Haan, Green separation processes with ionic liquids, Handbook of green chemistry, volume 6 : ionic liquid, 2010