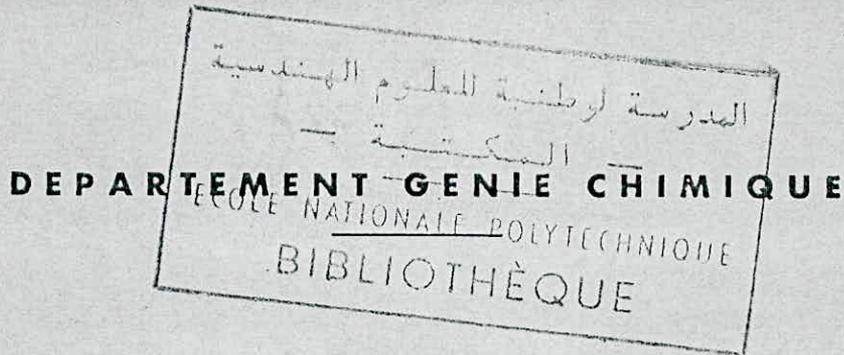


UNIVERSITE D'ALGER

2/77

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

2 EX



PROJET DE FIN D'ETUDES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE
L'EXTRACTION PAR SOLVANT DE
LA COUPE AROMATIQUE (B.T.X)
DU PLATFORMAT DE LA RAF-
FINERIE D'ALGER

ANNEE 76-77

UNIVERSITE D'ALGER

—oo—

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

—ooOoo—

الدرسة الوطنية للعلوم الهندسية

DEPARTEMENT GENIE - CHIMIQUE

—oo—

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

BIBLIOTHEQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

—ooOoo—

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE
L'EXTRACTION PAR SOLVANT DE
LA COUPE AROMATIQUE (B.T.X)
DU PLATFORMAT DE LA RAF-
FINERIE D'ALGER

Proposé par:

- Mle K.ALIA

- Mr D.PICAUD

Etudié par:

- S.BELAADI

[[-] mes parents, pour leur soutien et leur tendresse.

[[-] mon frère Youcef, qui m'a tout donné.

[[-] mes frères et soeurs, et tous ceux qui me sont chers,
témoignage de profonde affection.

MEMBRES DU JURY

MM. - Y.YOUSFI, Docteur és-sciences, Directeur de l'Institut de chimie à l'U.S.T.A, Maitre de conférence à l'E.N.P. } Président.

- R.DELBOUYS, Docteur és-sciences, Maitre de conférence à l'E.N.P.
- Y.AMANOWICZ, Docteur és-sciences, Maitre de conférence à l'E.N.P.
- J.C.COMPAGNY, Docteur és-sciences, Maitre de conférence à l'Institut Algérien du Pétrole.
- D.PICAUD, Ingénieur E.N.S.I.C, Assistant à l'E.N.P.
MLES.
- K.ALIA, Ingénieur E.N.P, Maitre-assistante à l'E.N.P. } Examineurs.

- Y.BOULMERKA, Ingénieur I.A.P, Chargée de cours à l'I.A.P. Invitée.

- Que tous les professeurs qui ont participé, de loin ou de près, à ma formation -et particulièrement Mrs R.BELABBES, A.BELHASSEINE et Y.YOUSFI- trouvent en cet humble travail, l'expression de ma profonde gratitude.
- Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui ont manifesté un intérêt ou apporté une quelconque contribution à la réalisation de ce projet, et notamment Mme G.NEZZAL et Mrs V.AMANOWICZ, S.E.CHITOUR, R.DELBOUYS et H.S.AMADEI pour leur aide désintéressée et leurs critiques constructives.
- Je tiens à remercier également l'Administration de l'Institut Algérien du Pétrole, le personnel du laboratoire de chromatographie et surtout Melle BOUIMERKA et Mrs BOUMAI et COMPANY, pour leur aide généreuse et leurs conseils précieux.
- Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide constante et les conseils judicieux de Melle K.ALIA et Mr D.PICAUD, qui n'ont ménagé aucun effort pour le suivre jusqu'au bout -en lui consacrant la majeure partie de leur temps-, qu'ils soient tout remerciés.
- Enfin, je n'oublierai pas tous mes amis(es) ainsi que mes camarades étudiants dont la sympathie et les encouragements m'ont été d'un soin non négligeable, et notamment ceux de ma promotion pour l'ambiance qu'ils ont su créer au département.

— // — O M M A I R E —
—oOo—

	Page.
OBJET DU PROJET	1
INTRODUCTION	2
PARTIE OBTENTION	
Généralités	4
Cracking	5
Reforming	9
PARTIE EXTRACTION	
Généralités	16
Equilibre Isotherme	18
Méthodes d'Extraction	29
Mise en Oeuvre de l'Extraction	41
PARTIE EXPERIMENTALE	
Caractéristiques de la charge et des solvants	48
Méthode de travail	48
Résultats Expérimentaux	49
Interprétation des Résultats	70
CONCLUSION	96
PARTIE ANNEXE	97
BIBLIOGRAPHIE	109

B J E T

Le but de notre travail est d'étudier l'extraction de la coupe aromatique (B.T.X) du Platformat de la Raffinerie d'Alger, par deux solvants: le D.M.S.O (Diméthylsulfoxyde) et la N-MP (N-Méthylpyrrolidone).

I N T R O D U C T I O N

=====

Le développement spectaculaire de la chimie depuis les deux dernières décennies, démontre d'une façon remarquable que le pétrole est la matière première de choix, pour la synthèse de la plupart des matières pétrochimiques de grande consommation.

D'autre part la stagnation, pour ne pas dire le recul, de la production d'hydrocarbures aromatiques par les sources classiques, telles que la carbochimie, tandis que les besoins connaissent un rapide essor (phénol, polystyrène, polyesters et plastifiants, etc...), a fait que la demande pour les matières pétrochimiques dépasse les possibilités de ces sources.

De plus, dans le même temps, alors que l'indice d'octane moyen du Pool Carburant poursuivait sa croissance -ce qui prive encore la chimie de bases aromatiques- on devait constater également, que la limitation de la teneur des essences en antidétonants mobilisait d'importants tonnages d'aromatiques -notamment de toluène- que ne pouvait, dès lors, alimenter les unités de désalkylation.

Ainsi le problème des aromatiques, de leur production, de leur extraction, est-il bien à l'ordre du jour des réflexions dans les milieux pétrochimiques.

En effet, les hydrocarbures aromatiques comptent parmi les matières premières les plus importantes de l'industrie pétrochimique; et parmi ces mêmes matières, les plus demandées sont le benzène, le toluène et les xylènes (B.T.X). Actuellement, presque la moitié de la production mondiale de benzène est transformée en styrène, l'autre moitié étant partagée entre les caprolactames, le phénol, l'anhydride maléique, l'aniline et d'autres combinaisons chimiques. Vient ensuite la consommation des xylènes, exclusivement utilisée pour la production d'anhydride phtalique et d'acide téréphtalique. Quant au toluène, il n'a pas de transformation typique -à l'exception du toluène di-isocyanate- ce qui fait que les besoins en ce produit tel quel sont beaucoup moins importants, et que sa plus grande utilisation est sa transformation en benzène par désalkylation. Notons toutefois qu'il entre, pour nombre, dans la synthèse pharmaceutique et dans l'industrie des colorants.

Ces hydrocarbures sont produits actuellement à partir du pétrole. Et

que celui-ci n'en contient en fait, à l'état brut, qu'une faible quantité et que sa grande proportion se compose d'hydrocarbures saturés, c'est-à-dire paraffines et naphthènes, lesquels d'une part chimiquement n'ont pas en général une grande réactivité; et d'autre part, pour la pétrochimie ils ne nous permettent pas d'avoir les produits voulus. C'est pourquoi il faudra procéder dans un premier temps, à un certain nombre d'opérations chimiques sur ces composés, pour avoir divers types de produits de réactivité élevée -entre autre les aromatiques- qu'on appelle en pétrochimie, "Produits intermédiaires de première génération". Ceux-ci seront soumis dans une seconde étape, à une série d'autres opérations chimiques pour donner les "Produits intermédiaires de seconde génération"; lesquels dans une dernière étape de transformation, donneront les produits de consommation ayant une formulation particulière de façon à répondre aux usages prévus, ce sont les "Produits finis".

Du fait donc que les aromatiques n'existent pas initialement, ou tout du moins pas en quantité suffisante pour que l'extraction en vaille la peine, il nous est apparu non moins important de précéder l'étape essentielle de notre travail -qui reste en fait l'extraction par solvant des B.T.X- par un chapitre théorique passant en revue, brièvement, les plus importants des procédés actuels d'obtention, ou si l'on veut de préparation, de ces B.T.X.

**PARTIE
OBTENTION**

GENERALITES

Il y a une vingtaine d'années, la source principale de matières premières de base pour les matières synthétiques (fibres, caoutchouc, etc...), était le benzène de cokerie. De nos jours, la plus grande partie provient des produits de la transformation du pétrole, tels que l'essence de cracking et les reformats.

L'essence de cracking, sous produit de la fabrication de l'éthylène, avant sa mise en oeuvre pour la production d'aromatiques, est purifiée des coupes C_4 et C_5 à point d'ébullition très bas, le produit est soumis alors à une hydrogénation, d'abord partielle pour l'élimination des dioléfines puis totale pour l'élimination des composants sulfureux. On obtenait ainsi de l'essence à haute teneur en aromatiques et sans oléfines (1).

Les reformats sont produits à partir du naphta obtenu lors de la distillation du pétrole brut. Dans ce cas, les naphènes et une partie des paraffines sont transformés en aromatiques. Et c'est la relative facilité de cette transformation (5) qui a fait que ces composés soient préparés, de plus en plus au départ de coupes pétrolières au détriment de l'essence de cracking.

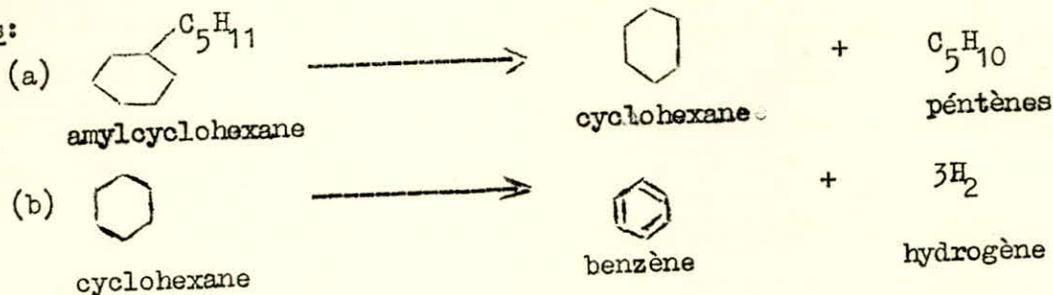
Mais la composition chimique d'une coupe pétrolière est toujours complexe. Elle est constituée, en général, de molécules paraffiniques, naphéniques, d'une faible quantité de noyaux aromatiques et surtout d'un grand nombre de molécules mixtes: isoparaffines et paraffines alkylées sur des naphènes ou des aromatiques et parfois des oléfines. De ce fait, tous les procédés consisteront essentiellement en la rupture de ces molécules sous l'influence d'agents d'activation, suivie elle-même par d'autres ruptures ou recombinaisons des tronçons formés.

Les deux voies principales, de transformation de ces coupes naphta en reformats de haute teneur en aromatiques, sont le cracking et le reforming.

2.2. Naphtènes

Les plus répandus sont ceux à cinq ou six atomes de carbone alkylés sur des chaînes aliphatiques. Pendant le cracking, on a d'abord rupture des chaînes, donnant des oléfines et un naphtène substitué ou non (11). Ensuite, à pression élevée, les oléfines se comportent comme précédemment et les naphtènes sont déshydrogénés en aromatiques.

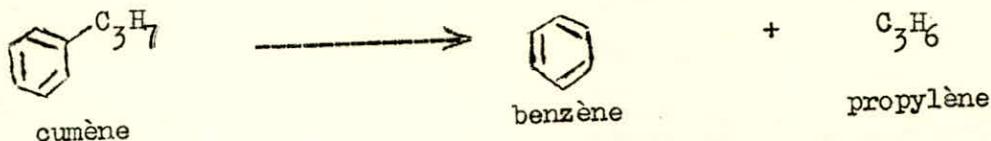
Exemples:



2.3. Aromatiques

La principale réaction de craquage des aromatiques est une désalkylation, donnant directement un aromatique de poids moléculaire plus bas et une oléfine dont le comportement rejoint celle des naphtènes (3).

Exemple:



3. Procédés

3.1. Cracking thermique et steam-cracking

Ces deux types de procédés utilisent le même agent d'activation, à savoir la température, qui est par conséquent le paramètre essentiel, influant sur la transformation. Mais pour la production d'aromatiques, ces deux procédés sont à présent peu utilisés; le premier pour n'être rentable que pour un distillat fortement naphténique ou aromatique (3), le second du fait que la concentration en aromatiques reste fonction de deux conditions: d'une part l'existence préalable d'aromatiques dans la charge, et d'autre part de la sévérité de travail.

En effet, dans les conditions habituelles du steam-cracking de naphta, il y a peu de production d'aromatiques à partir de paraffines ou de naphtènes. Seule la condensation d'oléfines ou de dioléfines peut en produire une faible quantité. Par contre, les aromatiques initialement présents se transforment par désalkylation et leur concentration est de 65 à 75% à sévérité moyenne, et peut atteindre presque 100% à très haute sévérité (7)-(8).

3.2. Cracking catalytique

Depuis sa découverte, le craquage des hydrocarbures par l'emploi de catalyseurs a rapidement évolué, pour la raison essentielle que les catalyseurs permettent, à température égale, la transformation plus profonde et mieux dirigée de coupes pouvant être éventuellement plus lourdes.

Effectivement (11) les catalyseurs modifient profondément la vitesse de réaction, et permettent d'abaisser la sévérité des opérations, donc d'éliminer la majorité des réactions secondaires qui, au détriment des aromatiques, produisent des produits légers, du coke et des résidus lourds.

Mais les différences fondamentales avec les précédents résident dans le fait que, d'une part la rupture des paraffines isomérisées et des alkyl-naphtènes donne très peu de dioléfines, de structures polycycliques et de produits liquides lourds. Elle donne soit deux oléfines, soit une oléfine et un naphtène, soit une paraffine et une cyclooléfine; lesquels subissent les réactions secondaires et donnent les aromatiques. D'autre, pour les composés aromatiques, la séparation des chaînes alkylées a lieu au ras du noyau, avec formation de benzène et d'oléfines qui seront aromatisées à leur tour (3)-(11).

3.2.1. Le catalyseur

Théoriquement l'utilisation du catalyseur est performante. Cependant, pratiquement elle présente pas mal de contraintes et nécessite beaucoup de soins.

En fait ce qui importe pour un catalyseur, c'est le nombre de centres actifs présentés par sa surface, et son activité. Et justement, ces deux caractéristiques sont très sensibles à deux phénomènes inévitables: la température et le cokage. En effet sous l'influence de la température, on provoque la fragilité mécanique des grains par l'apparition de fortes tensions; et une diminution de la dispersion du Pt, ce qui diminue la surface et le volume des pores entraînant une baisse de l'acidité et de l'activité du catalyseur(18). De même la formation de coke obture les centres actifs provoquant ainsi une baisse encore plus rapide de l'activité.

De ce fait de désactivation du catalyseur, l'évolution du procédé a été surtout orienté vers l'amélioration, et des propriétés du catalyseur et des techniques de mise en oeuvre, afin d'avoir des rendements et des qualités accrues mais en particulier une durée de vie plus longue. Ce qui a conduit à la mise au point de catalyseurs multimétalliques, et de procédés à lit mobile (T.C.C* de

* T.C.C : Thermoform Catalytic Cracking.

la Socony Vacuum Oil Company), et à lit fluidisé (Orthoflow de la société M.W. Kellog), et U.O.P* à régénération continue du catalyseur.

Mais si une quantité non négligeable d'aromatiques continuera de provenir d'installations de cracking catalytique, le reforming fournira de loin la portion la plus importante des aromatiques utilisés aujourd'hui et à l'avenir.

LE REFORMING (ou REFORMATION)

1. Définitions

Le nom de reforming est plutôt appliqué à une décomposition du naphta. Il constitue le trait dominant du développement de l'industrie du raffinage et un des grands moyens d'accès aux B.T.X.

Cette opération de raffinage, assez analogue à celle du cracking que nous venons de voir, bien qu'elle modifie moins profondément la courbe de distillation de la matière première, comporte comme celle-ci deux grandes variantes qui ont été utilisées successivement: le reforming thermique et catalytique.

2. Reforming thermique

Ce procédé a perdu presque tout son intérêt dès l'apparition du catalytique qui donne de bien meilleurs rendements. De ce fait, nous nous limiterons à décrire très sommairement le principe de l'opération. Il consiste à chauffer une essence lourde, telle que le naphta, à une température comprise entre 480°C et 540°C sous une pression de 20 à 50 Kg/cm² (3).

Dans ces conditions, qui sont notablement plus sévères que celles du craquage thermique, on obtient toutes les réactions de décomposition exposées précédemment.

3. Reforming catalytique

Ce procédé a pratiquement surclassé tous les précédents -qui restent toutefois utilisés pour d'autres fins- et est à présent la voie privilégiée pour l'obtention des aromatiques, grâce à ses performances exceptionnelles dues à deux raisons fondamentales.

D'abord, l'adaptation de la catalyse à la reformation permet d'obtenir des performances élevées en sélectivité et en rendement (7). Ensuite, la mise au point de la régénération en continu du catalyseur, a fait que le processus opérant à plus basse pression et à température plus élevée, permet de maintenir ces deux paramètres optimaux tout au long de l'opération (2)-(7).

Pour cerner les transformations qui interviennent dans le reforming catalytique, et mieux comprendre la manière dont les aromatiques sont obtenus à partir des charges de naphta, il nous est apparu commode de définir le point de départ et d'arrivée de ce procédé. Le premier est constitué par une coupe

d'essence lourde, 60°C à 200°C, de première distillation, donc composée pour l'essentiel de paraffines, de naphènes et d'aromatiques. Le point d'arrivée est la coupe B.T.X qui proviendra essentiellement des aromatiques présents à l'origine dans la charge, et de leurs précurseurs correspondants -méthylcyclopentane et cyclohexane pour le benzène, C₇ naphéniques pour le toluène et C₈ aromatiques pour les xylènes- et pour une proportion variable, selon la température, la pression et le catalyseur, des paraffines.

Examinons donc, brièvement, ces réactions de base.

3.1. Réactions chimiques

Dans ce procédé la production des aromatiques est issue de trois réactions principales.

3.1.1. Déshydrogénation des naphènes

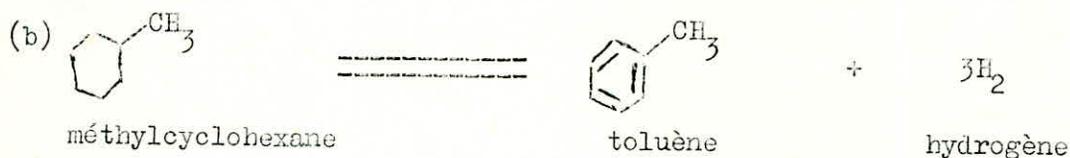
C'est une des réactions essentielles et faciles du reforming catalytique. Elle est fortement exentropique et endothermique (H = 50 kcal/mole), et donc d'autant plus complète que la température est élevée -du moins jusqu'au voisinage de 500°C- comme le montre l'exemple (a) donné par Haensel de Petroleum Processing (3); alors que la pression et la vitesse spatiale n'ont que peu d'influence.

Exemples:



- à 427°C on a 44% de conversion

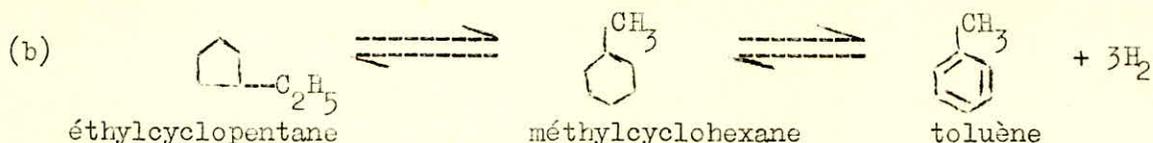
- à 493°C on a 94% de conversion



3.1.2. Déshydrocyclisation des paraffines et isoparaffines

Elle est aussi essentielle que la précédente -exentropique et plus endothermique-, du fait que souvent les naphas extraits du brut ne contiennent pas beaucoup de naphènes; et qu'on a constaté alors que les aromatiques obtenus dans le reformat, par rapport à la charge, proviennent de la cyclisation des hydrocarbures paraffiniques (8).

Cependant elle est un peu plus délicate, vu que les conditions les



3.2. Catalyseurs et performances

Les performances élevées du reforming catalytique, permettant à l'extraction des aromatiques de s'effectuer dans des conditions techniques et économiques plus favorables, sont dues à deux faits fondamentaux.

Le premier réside dans le fait que, par ces réactions d'isomérisation et de cyclisation des paraffines et de déshydrogénation des naphènes, ce procédé conduit actuellement à la formation de la plus grande quantité de structures aromatiques (11)-(3). Le second est lié à un critère assez important, notamment ces dernières années, à savoir être pratique et rentable.

En effet, il ne suffisait plus d'obtenir des aromatiques n'importe comment mais dans des conditions -surtout économiques- favorables. De ce fait, il fallait exiger du reformat une teneur en aromatiques la plus élevée possible, obtenue cependant avec le meilleur rendement possible, à partir de la charge. Mais on devinait déjà que ces deux exigences vont être contradictoires; pour se faire, il fallait agir sur le catalyseur et trouver le meilleur, qui permettra d'obtenir les chiffres les plus élevés pour ces deux caractéristiques.

Alors les recherches d'amélioration du procédé, se sont orientées dans le même sens que pour le cracking catalytique et ont abouti d'une part à des catalyseurs très sophistiqués susceptibles, dans les conditions choisies, d'accroître le rendement et de favoriser aussi bien l'isomérisation et la cyclisation que la déshydrogénation, grâce à leur particularité d'être bifonctionnels c'est-à-dire (7) ayant:

- Une fonction hydrogénation-déshydrogénation, apportée par la présence du métal
- Une fonction acide, fournie par le support ou l'addition d'un composé halogéné, qui favorise les réactions d'isomérisation et de cyclisation.

Et d'autre part à des lits catalytiques mobiles ou fluides (tableau.2), permettant de profiter au maximum, grâce à une circulation élevée du catalyseur, du pouvoir de celui-ci (11).

Notons toutefois que les procédés à lit fixe sont encore très utilisés de par le monde et notamment le platforming d'U.O.P, qui utilise comme catalyseur Pt/Al₂O₃ à 0,6% de platine; et opère à une température de 455 à 535°C

à une pression de 15 à 65 Kg/cm² et en régénération selon cycle.

Procédés.	Fluidhydroforming.	Orthoforming. (fluide)	Thermoform. (mobile)	Hyperforming. (mobile)
Catalyseur	10 % de MoO ₃ / Al ₂ O ₃	10 % de MoO ₃ / Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	Oxydes de Mo et Co sur Silicoalumine.
Régénération	Continue	Continue	Continue	Continue
T (°C)	480 à 510	430 à 510	510 à 640	450 à 480
P (Kg/cm ²)	14 à 18	14 à 18	7 à 14	28
V.V.H (m ³ /m ³ /h)	/	0,3 à 0,8	0,7	1
Gaz recyclage %V de H ₂	55 à 85	/	50 à 70	65

Tableau.2. Procédés de reforming catalytique à lits mobile ou fluide.

3.3. Procédés à haute sévérité

Parmi les diverses possibilités techniques développées dans la mise en oeuvre du reforming catalytique pour la production des aromatiques, deux semblent particulièrement attrayantes.

3.3.1. Reforming catalytique à haute sévérité

Cette technique basée sur le traitement à sévérité élevée, défini comme étant une opération au cours de laquelle tous les non aromatiques de l'alimentation -à l'exception des hexanes et d'une petite proportion des heptanes-, sont convertis (3), consiste à modifier les paramètres opératoires: T, P, V.V.H (vitesse volumique horaire ou vitesse spatiale), rapport H₂/HC, permettant ainsi de porter le rendement en B.T.X au maximum (tableau.3.) (7)-(8).

Mais ceci pour un catalyseur et une charge donnés, car la notion de sévérité -importante et complexe en même temps- n'est pas une grandeur mesurable, et pour des catalyseurs ou des charges différents -toute chose égale par ailleurs- les résultats (rendement, %d'aromatiques) sont différents (11).

Cependant pour une charge et un catalyseur donnés, les variations de sévérité sont parfaitement définies; elles sont alors attachées à l'activité du

catalyseur, en ce sens que, plus les conditions de travail sont difficiles pour le catalyseur, plus la sévérité est augmentée (8). D'où une élévation de température, ou bien une diminution de la pression, ou de la V.V.H, ou du rapport H_2/HC , vont correspondre à une sévérité accrue puisqu'elles vont désactiver le catalyseur en accroissant son cokage et son vieillissement.

Charge naphta	65 à 152 °C	
- aromatiques	8	
- naphtènes	32	
- paraffines et isoparaffines	60	
Produits (% poids)	Basse Sévérité	Haute Sévérité
- H ₂	1,8	2,0
- C ₁ à C ₄	17	19
- C ₅	7	7
- C ₆ non aromatiques	11	9
- Benzène	8	8
- C ₇ non aromatiques	6	4
- Toluène	13	13
- C ₈ non aromatiques	3	1
- C ₈ aromatiques (*)	25	29
- C ₉ non aromatiques	1	traces
- C ₉ aromatiques	7	7
(*) o, m, p-xylènes et éthylbenzène		

Tableau.3. Reforming catalytique à basse et à haute sévérité d'un naphta de Hassi-Messaoud.

3.3.2. Aromizing

C'est un procédé développé récemment par l'I.F.P (Institut Français du Pétrole) et dont le principe de base est reformation catalytique à haute sévérité. Les seules différences sont, qu'il élimine les paraffines en C₆, C₇, C₈ et C₉ par hydrocraquage et non par hydrogénolyse, et assure par hydrodésalkylation une répartition plus favorable des aromatiques (2):



A présent que nous avons vu les techniques exploitées pour l'obtention de ces hydrocarbures dont nous avons besoin, nous allons voir comment les extraire et les mettre à la disposition de la pétrochimie en tant que produits intermédiaires de première génération.

PARTIE
EXTRACTION

GENERALITES

=====

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

Ces traitements reposent tous sur des processus physico-chimiques, dont la plupart font appel au transfert de matière entre deux phases [7]-[11]:

- liquide-vapeur pour la distillation et l'absorption,
- liquide-liquide pour l'extraction par solvant,
- vapeur-solide pour l'adsorption.

Cependant tous sont, sur le plan économique et technologique, plus spécifiques de certains types de charges ou de certaines conditions opératoires.

Ainsi la distillation, basée sur la différence de volatilité des constituants, ne permet pas de séparer les aromatiques des non-aromatiques car les volatilités relatives sont très proches et il se forme de nombreux azéotropes.

La cristallisation, passage de l'état liquide à celui de cristal par abaissement de température, n'est applicable qu'à deux aromatiques: le benzène (point de fusion 5,53°C) et le paraxylène (point de fusion 13°C); de plus elle n'est avantageuse que pour le traitement de coupes très riches en benzène [7].

L'adsorption est une technique peu économique à cause des étapes qu'elle nécessite: adsorption sur solide, puis désorption -qui se fait souvent par un éluant et de la chaleur-, ensuite séparation de ce dernier des effluants par distillation.

La distillation, aussi bien azéotrope qu'extractive, tout comme les techniques précédentes, ne s'applique qu'à des coupes très étroites voire même ne contenant qu'un aromatique [4].

L'extraction par solvant, basée la différence de solubilité dans le solvant des divers constituants de la charge -c'est-à-dire ne dépendant que de la nature chimique de celle-ci-, est actuellement la technique la plus pratique et la plus économique surtout, pour la production des B.T.X à partir de coupes larges (C₆ - C₉). Elle permet de traiter pratiquement toutes les va-

riétés de charges, y compris les plus riches en benzène [7].

Notons toutefois que l'extraction par solvant et la distillation extractive sont complémentaires, et que leur combinaison pour la séparation des B.T.X, conduit à une efficacité et à une rentabilité plus élevées; en ce sens qu'elle permet le traitement de charges ayant de plus larges intervalles d'ébullition, car les contaminants les plus difficiles à éliminer dans l'une des sections sont plus faciles à éliminer dans l'autre [4].

EQUILIBRE ISOTHERME entre PHASES LIQUIDES

1. Notion d'équilibre entre phases

L'extraction par solvant, ou extraction liquide-liquide, est basée sur le passage d'un constituant du mélange d'une phase à une autre. La notion "d'équilibre entre phases" a été alors introduite dans cette technique par analogie avec le potentiel de diffusion.

En effet, la condition essentielle pour qu'il y ait transfert de matière ou diffusion entre deux points, situés à l'intérieur d'une seule phase, est l'existence d'un potentiel la plupart du temps exprimé sous forme d'une différence de concentration. Mais on s'est aperçu que pour le transfert d'une substance, d'une phase où elle est en plus faible concentration dans une autre où elle sera en plus forte, ce concepte n'était plus adéquat et qu'il fallait, par conséquent, modifier le critère de potentiel. Alors, est introduite cette nouvelle notion d'équilibre entre phases qui permet une meilleure traduction des équilibres [15].

Ceci étant, pour réaliser l'extraction -puisque au départ on ne dispose que de la charge à traiter-, on doit créer la seconde phase nécessaire au transfert, en additonnant au mélange homogène à séparer, un corps -le solvant- qui ne le dissout qu'en partie.

Alors le contact parfait du solvant (S) et de la charge (C) constituée par le soluté (A) -constituant le plus soluble dans le solvant- et le diluant (B), donne deux phases liquides en équilibre: l'une riche en solvant et l'autre pauvre, appelées respectivement extrait (E) et raffinat (R). Ainsi, en représentant par X et Y les concentrations (soit molaires, soit massiques selon les moyens d'analyse dont on dispose) respectives de l'extrait et du raffinat, et en indiquant en indice le corps considéré [11]-[14], on obtient:

$$\begin{array}{c} \left\{ \begin{array}{l} X_A \\ X_B \\ X_S \end{array} \right. \\ \text{E} \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} \left\{ \begin{array}{l} Y_A \\ Y_B \\ Y_S \end{array} \right. \\ \text{R} \end{array} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} X_A + X_B + X_S = 1 \\ Y_A + Y_B + Y_S = 1 \end{cases}$$

C'est-à-dire les teneurs des différents corps dans chacune des phases.

2. Représentation des mélanges ternaires

Pour ce type de mélanges, les conditions essentielles que doit permettre le mode de représentation des équilibres liquide-liquide sont:

- localisation des mélanges globaux (S+C) donnant une ou deux phases liquides,
- repérage de la composition des solutions en équilibre,
- calcul de l'efficacité des extracteurs.

Pour établir le mode répondant à ces conditions, on remarquera que l'effet de la pression est relativement insignifiant sur l'équilibre en phase liquide; ce qui permet d'établir, par la règle des phases, une variance (V) de deux pour le système ternaire précédent. Et par suite, à température constante, un extrait (E) unique correspondra à un raffinat (R) unique [11].

Dans ces conditions, la représentation graphique sur un diagramme traduit de façon complète les différents états d'équilibre du système. Plusieurs types de diagrammes peuvent être utilisés, mais les plus convenables et qui permettent une meilleure représentation, sont les triangulaires ou les rectangulaires.

2.1. Coordonnées triangulaires

C'est la représentation utilisant le triangle équilatéral qui est la plus courante; elle repose sur les deux propriétés mathématiques suivantes des triangles équilatéraux:

- la somme des perpendiculaires issues de tout point M intérieur au triangle sur les côtés (fig.1.1.a), est égale à la hauteur.

$$m_1 + m_2 + m_3 = h$$

- la somme des segments découpés sur les côtés par des parallèles à ceux-ci, menées à partir d'un point M intérieur au triangle (fig.1.1.b), est égale au côté.

$$\overline{Ab} + \overline{Bs} + \overline{Sa} = \overline{AB} = \overline{BS} = \overline{SA} = l$$

C'est surtout cette dernière propriété qu'on utilise, en faisant $l=1$, pour représenter les mélanges ternaires -sachant que $\overline{Ab}=X_B$, $\overline{Bs}=X_S$, $\overline{Sa}=X_A$ - ce qui donne [14]:

$$X_A + X_B + X_S = 1$$

Les sommets du triangle représentent alors les composés purs: A, B et S; et les côtés représentent chacun un mélange binaire formé par les deux constituants respectifs situés sur ses extrémités. Ainsi par exemple, le point G (fig.1.1.a) est un mélange contenant 40% de A et 60% de S; et C (fig.1.1.b) un mélange de 70% de B et 30% de A.

Un mélange ternaire est représenté par tout point M intérieur au triangle; par exemple le point M (fig.1.1.a) représente un ternaire ayant 40% de A, 40% de S et 20% de B.

2.2. Coordonnées rectangulaires

On utilise généralement un triangle rectangle isocèle au lieu d'un rectangle. Dans ce cas, on porte sur les deux côtés de l'angle droit, les pourcentages massiques ou molaires des constituants situés aux extrémités de l'hypoténuse (fig.1.1.c); on déduit la composition du troisième en retranchant de 100 la somme des deux premiers pourcentages:

$$X_A = 100 - (X_B + X_S)$$

3. Règles d'addition et de soustraction des mélanges

Elles nous permettent d'établir facilement, que le mélange de deux solutions ternaires I et J, donne une solution globale également ternaire, représentée par un point M situé sur la droite IJ (fig.1.1.b) et tel que:

$$I \cdot \overline{MI} + J \cdot \overline{MJ} = 0$$

Pour cela nous considérons les trois solutions suivantes:

$$I \begin{cases} X_A \\ X_B \\ X_S \end{cases} ; \quad J \begin{cases} Y_A \\ Y_B \\ Y_S \end{cases} \quad \text{et} \quad M \begin{cases} Z_A \\ Z_B \\ Z_S \end{cases}$$

où les coordonnées des points I, J et M précisent les compositions des solutions correspondantes; les lettres I, J et M représentent leurs quantités en pourcentage massique ou molaire.

3.1. Règle d'addition

On écrit le bilan matière global: $M = I + J$; puis les trois bilans suivants relatifs au soluté, au diluant et au solvant respectivement:

Fig.1.1.

Représentation triangulaire équilatérale.

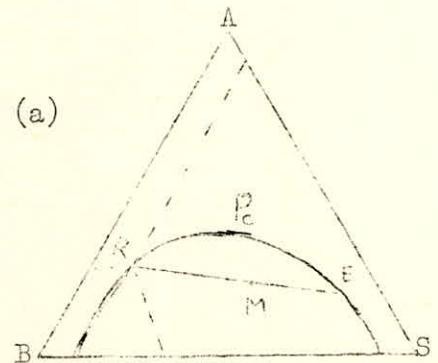
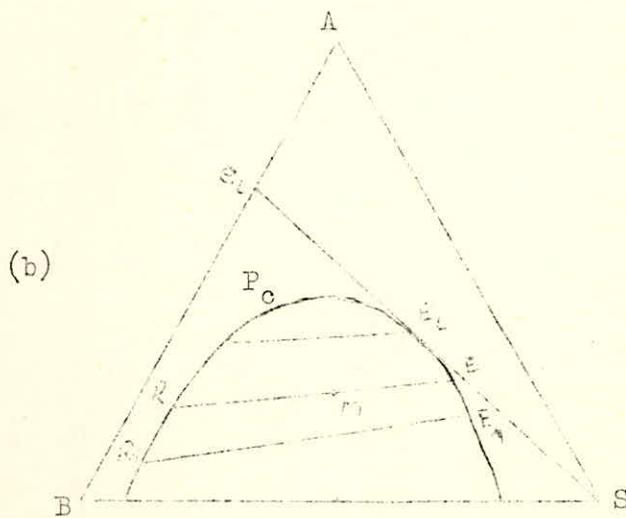
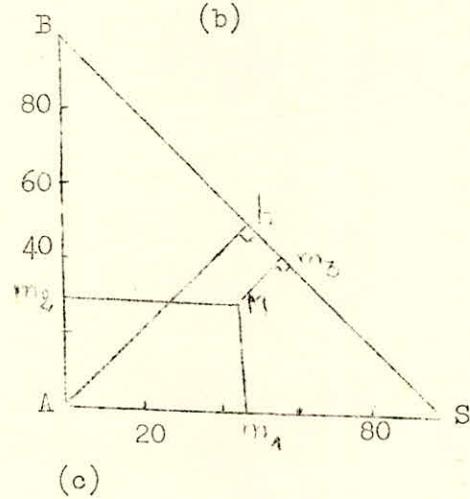
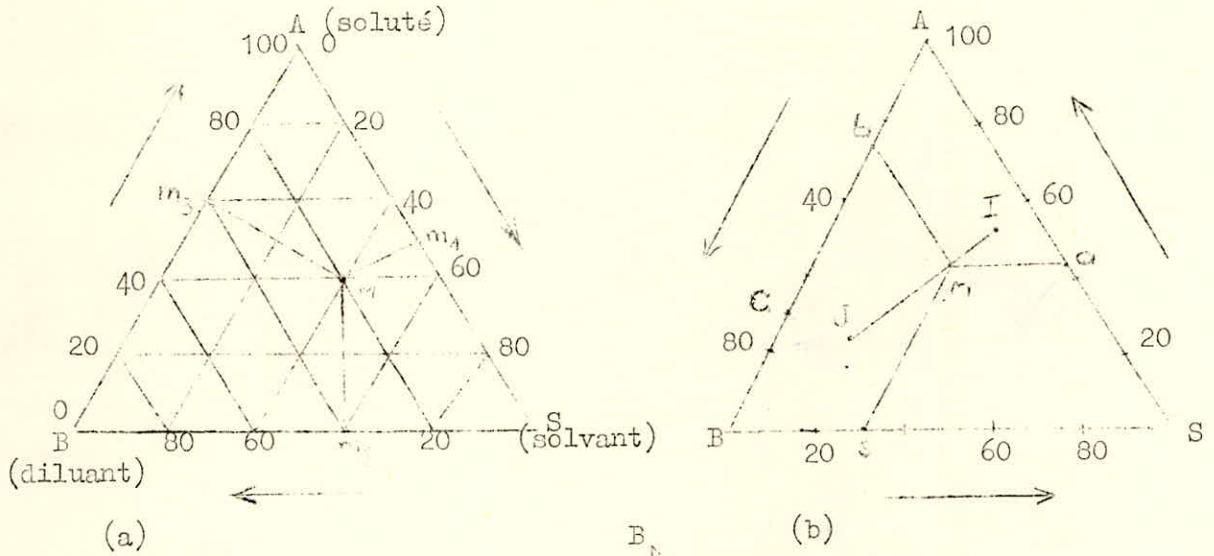


Fig.1.2. Isothermes de solubilité à une branche (systèmes Type1).

$$\left\{ \begin{array}{l} (I + J) Z_A = I.X_A + J.Y_A \\ (I + J) Z_B = I.X_B + J.Y_B \\ (I + J) Z_S = I.X_S + J.Y_S \end{array} \right. \iff \left\{ \begin{array}{l} (X_A - Z_A) I = (Z_A - Y_A) J \\ (X_B - Z_B) I = (Z_B - Y_B) J \\ (X_S - Z_S) I = (Z_S - Y_S) J \end{array} \right.$$

qui s'écrit vectoriellement: $I.\overline{MI} + J.\overline{MJ} = 0$, et exprime que M appartient à la droite IJ [14].

3.2. Règle de soustraction

On écrit le bilan matière global sous la forme $J = M - I$ au lieu de $M = I + J$; et on réécrit les trois bilans précédents. Le même raisonnement nous donne: $M.\overline{MJ} + I.\overline{IJ} = 0$, ce qui exprime que J appartient à la droite IM et est tel que:

$$\frac{|\overline{JM}|}{|\overline{JI}|} = \frac{I}{M}$$

Ainsi on voit que lorsque I s'éloigne de M, le point J représentant le résidu s'en rapproche, de sorte que les relations ci-dessus restent vérifiées,

Conséquences, une double possibilité de calculer quantitativement les masses respectives des constituants: soit analytiquement à partir des relations de bilan, soit graphiquement en utilisant ces dimensions géométriques.

4. Droites d'équilibre - Isotherme de miscibilité

Il peut arriver que le point M ne corresponde pas à une phase homogène, mais par contre à un extrait E et un raffinat R en équilibre. Alors, d'après la règle d'addition, on a: $E.\overline{ME} + R.\overline{MR} = 0$ et les points M, R et E sont alignés et forment une droite appelée droite d'équilibre (fig.1.2.a). Un mélange de n'importe quelle composition M, formera deux solutions immiscibles de compositions respectives R et E (fig.1.2.a); et telles que M, R et E forme une droite d'équilibre.

Ainsi tous les mélanges représentés par des points de l'aire en dehors de la courbe DDEF sont des solutions à phase liquide simple, alors que les mélanges situés dans l'aire limitée par cette courbe et la droite DF, forment deux couches liquides insolubles. L'ensemble de ces points représentatifs des phases saturées (extraits et raffinats) forme une courbe appelée isotherme de solubilité ou encore de miscibilité [11]-[14].

Cette courbe, lieu des solutions saturées, peut être à une seule branche (fig.1.2) ou à plusieurs (fig.1.3), du fait que le mélange de trois

composés donne, soit des solutions homogènes miscibles en toutes proportions -le système est alors sans intérêt pour l'extraction-, soit des mélanges partiellement miscibles de trois types différents:

- formation d'une paire de liquides partiellement immiscibles (fig.1.2);
- formation de deux paires de liquides partiellement immiscibles (fig.1.3.a);
- formation de trois paires de liquides partiellement immiscibles (fig.1.3.b).

4.1. Cas de l'isotherme à une branche

Les extraits et les raffinats tendent les uns vers les autres quand la teneur en soluté (λ) croît. Les droites d'équilibre se raccourcissent alors de plus en plus (fig.1.2.a) pour donner à la limite un point, appelé point critique (Pc), qui n'est pas forcément la valeur maximum du soluté sur la courbe.

Généralement, les droites d'équilibre ne sont parallèles ni entre elles, ni à la base du triangle; et leurs pentes varient lentement avec les variations des concentrations $\overline{10}$. Cependant deux éventualités peuvent avoir lieu, soit une solutropie lorsqu'une ligne d'équilibre devient horizontale; ou une azéotropie, cas où une ligne passe par le point S c'est-à-dire solvant pur.

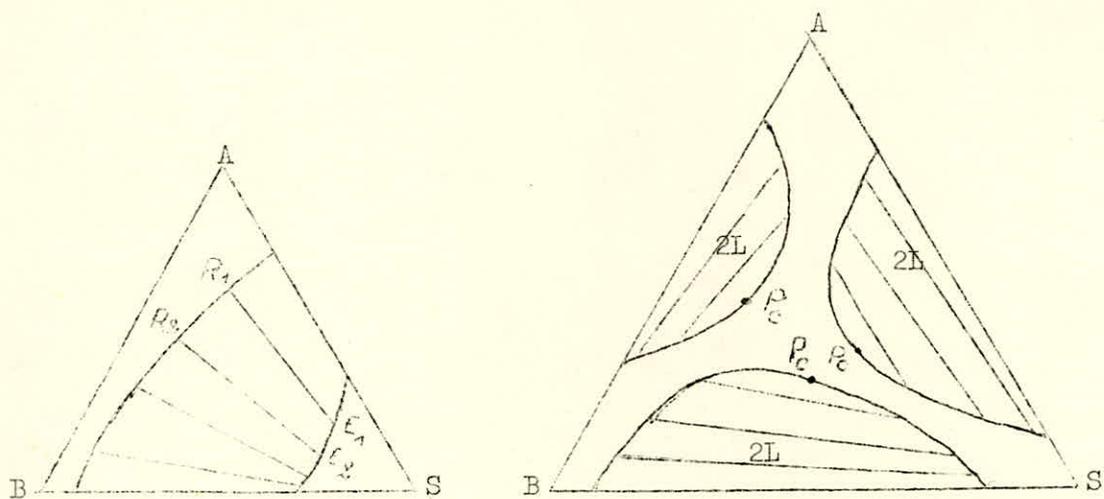
En effet dans ce dernier cas, en éliminant le solvant d'une des phases (E ou R) on obtient un mélange binaire (e ou r) de A et B, qui est la projection par S du point représentatif (E ou R) sur AB (fig.1.4.a). Comme l'étape finale de l'extraction est toujours l'élimination du solvant, la construction citée nous permet d'affirmer si la séparation est possible ou non selon que e et r sont distincts ou confondus, c'est-à-dire suivant que la droite d'équilibre ne passe pas ou passe par S $\overline{11}$.

4.2. Cas de l'isotherme à deux branches

Dans ce cas (fig.1.3.a), à une température donnée, les deux paires de liquides A-S et B-S sont partiellement miscibles et A se dissout dans B en toutes proportions. Alors les mélanges formant deux solutions immiscibles se situent dans la bande limitée par les deux branches de l'isotherme.

Dans ce type de diagrammes, il faut remarquer deux choses: d'abord qu'il ne peut y avoir de point critique; ensuite qu'il peut être fréquemment considéré comme étant obtenu à partir d'une plus simple situation, par variation de température $\overline{10}$, comme le montre la figure 1.4.b où l'isotherme ne s'ouvre qu'en dessous de la température T_2 .

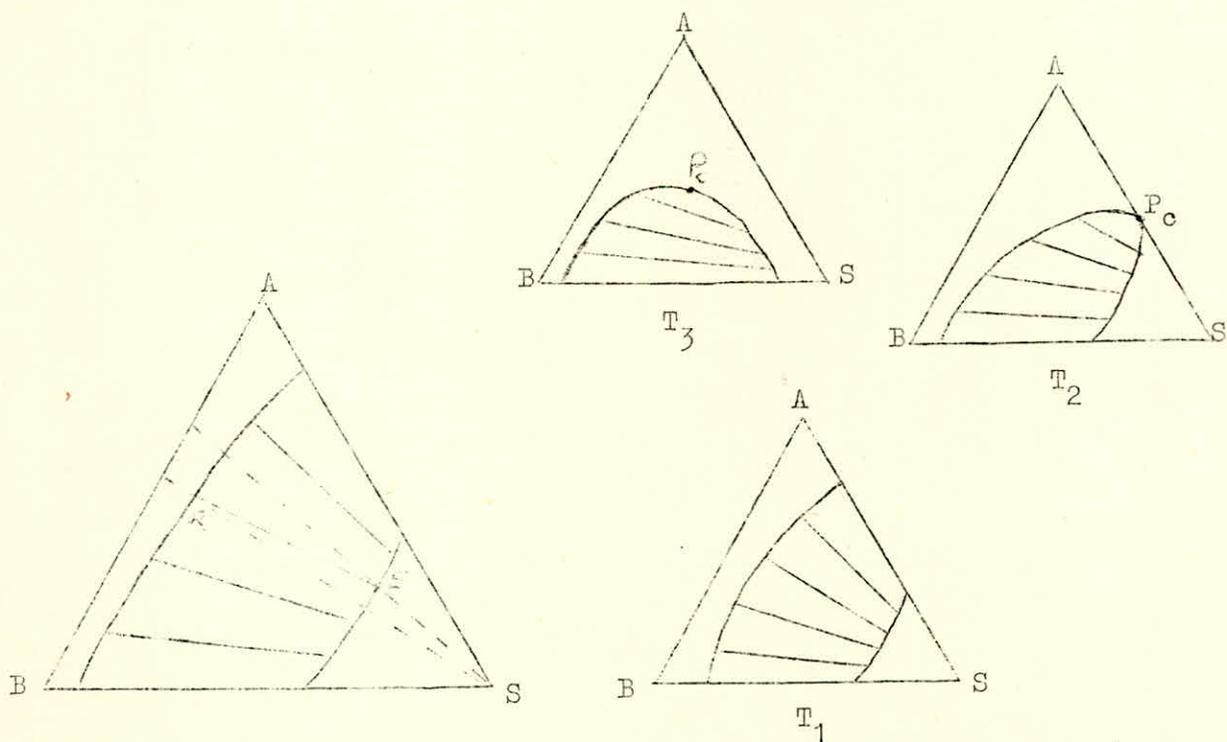
Fig.1.3.



(a) Système ternaire du type 2.

(b) Système ternaire du type 3.

Fig.1.4.



(a) Isotherme de solubilité à deux branches.

(b) Evolution avec la température d'un système du type 2.

4.3. Interpolation des droites d'équilibre

Dans le cas de plusieurs systèmes décrits dans la littérature, seul un nombre limité de droites d'équilibre ont été déterminées expérimentalement, alors que l'aire d'hétérogénéité doit être imaginée comme garnie d'un nombre infini de droites d'équilibre.

D'autre part, les calculs d'efficacité font toujours appel à des droites supplémentaires qu'il faudrait déterminer graphiquement par interpolation directe, des droites déjà obtenues, sur le diagramme triangulaire.

Dans ce but, une construction simple (fig.1.5.a) permet d'obtenir une courbe de corrélation très utilisée en tout travail d'extraction liquide-liquide. On trace à partir des extrémités de chaque ligne d'équilibre les parallèles aux côtés en regard. Toutes ces parallèles vont secouper deux à deux, en des points distincts, et la courbe obtenue en joignant l'ensemble de ces intersections constitue la courbe de corrélation ou courbe de conjugaison, qui passe nécessairement par P_c . Ainsi de n'importe quel point de cette courbe, deux droites construites parallèles respectivement aux deux côtés AB et AS rencontrent la courbe de solubilité, en deux points correspondants à deux solutions conjuguées.

5. Courbe de distribution - Courbe de sélectivité

Ces courbes seules ne fournissent qu'une partie des données de l'équilibre, par contre elles le représentent entièrement en présence de l'isotherme de miscibilité et peuvent alors servir de courbes de corrélation.

5.1. Courbe de distribution

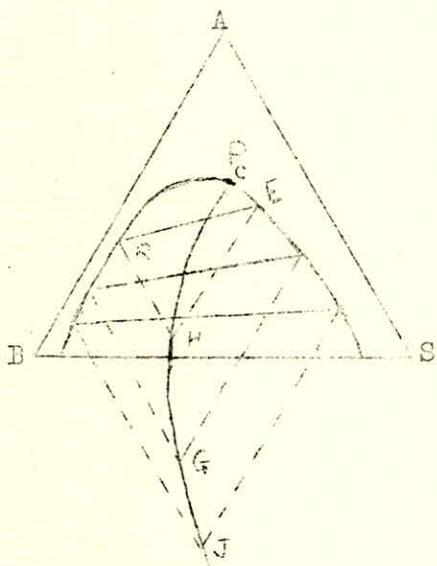
Elle permet, en reliant les teneurs en soluté des phases en équilibre, d'harmoniser et de faciliter l'interpolation des données pour la représentation des solutions conjuguées. Elle est obtenue en traçant, en coordonnées rectangulaires, X_A en fonction de Y_A pour les phases en équilibre [11].

5.1.1. Cas de l'isotherme à une branche

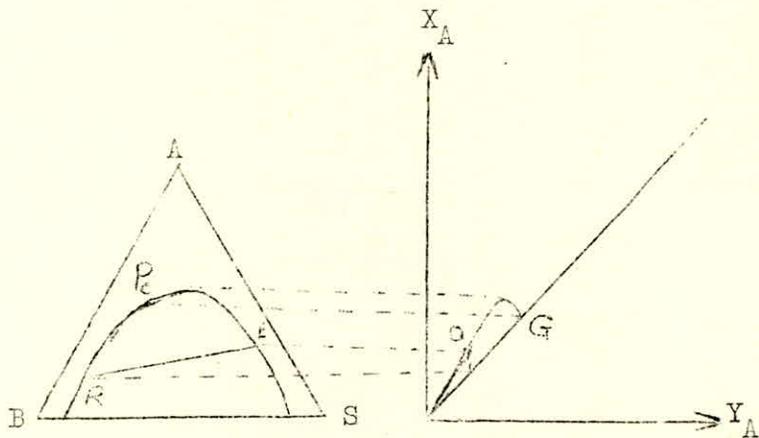
Pour ce système (fig.1.5.b) le point D correspond à la ligne d'équilibre RE, et la courbe portant ce point représente toutes les lignes d'équilibre. Elle croit jusqu'à un maximum et retourne nécessairement à la première bissectrice en G, point correspondant au point critique P_c .

Notons que la plus simple courbe de distribution est le cas d'une droite: $X_A = m Y_A$ (cas des solutions très diluées). Alors la pente m de cette

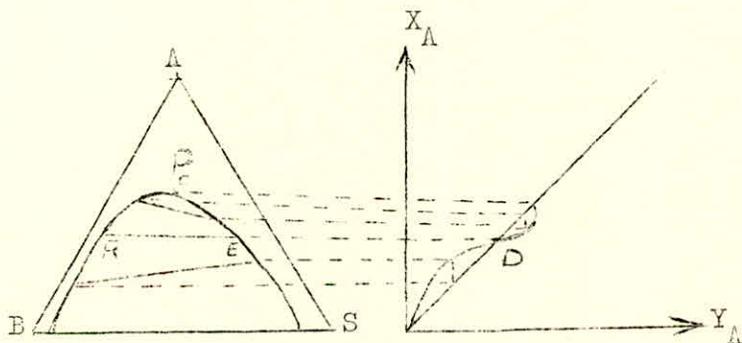
Fig.1.5.



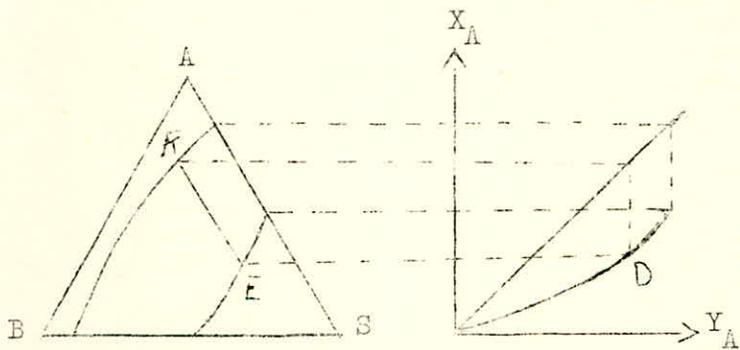
(a) Courbe de corrélation.



(b) Courbe de distribution: système Type 1.



(d) Courbe de distribution: système solutropique.



(c) Courbe de distribution: système Type 2.

droite est appelé coefficient de distribution ou de partage. Par suite d'analogie, on appelle parfois aussi coefficient de partage, le rapport X_A / Y_A , même quand la courbe n'est pas une droite. Dans ce cas il n'est pas constant mais diminue de façon constante avec l'augmentation de la concentration en A [10].

5.1.2. Cas de l'isotherme à deux branches

Pour ce type de système (fig.1.5.c), on notera surtout que la courbe de distribution s'arrête prématurément à la droite d'équilibre correspondant à la solubilité mutuelle dans le binaire BS.

5.1.3. Cas d'une solutropie

Quant au système solutropique (fig.1.5.d), la courbe d'équilibre coupe la première bissectrice au point D correspondant à la ligne d'équilibre horizontale DE.

5.2. Courbe de sélectivité

Elle est analogue à la précédente, sauf que les concentrations considérées ici sont celles des phases sans solvant. En les notant respectivement par x et y pour l'extrait et le raffinat, on aura:

$$x_A = \frac{X_A}{X_A + X_B}$$

et

$$y_A = \frac{Y_A}{Y_A + Y_B}$$

ce qui revient donc à relier les teneurs en A des phases e et r de la figure(1.4.a). La figure(1.6) précise les divers cas vus précédemment [11]-[14].

6. Influence de la température

En général, sur le diagramme, un abaissement de la température de travail se traduit par une diminution de la zone de miscibilité (fig.1.7.a) [10].

Mais il faut noter que, pas seulement les aires d'hétérogénéité changent avec la variation de la température, mais aussi les pentes des droites d'équilibre -c'est-à-dire la distribution du constituant A entre les phases insolubles- changent. Et bien que ce dernier effet soit relativement faible avec des variations modérées de température, dans plusieurs cas il ne peut être ignoré.

Ainsi, pour pouvoir évaluer le degré de séparation -qui augmente généralement avec la diminution de la température [11]- à différentes températures, il faut se reporter aux courbes de sélectivité (fig.1.7.b) [10].

Fig.1.6.

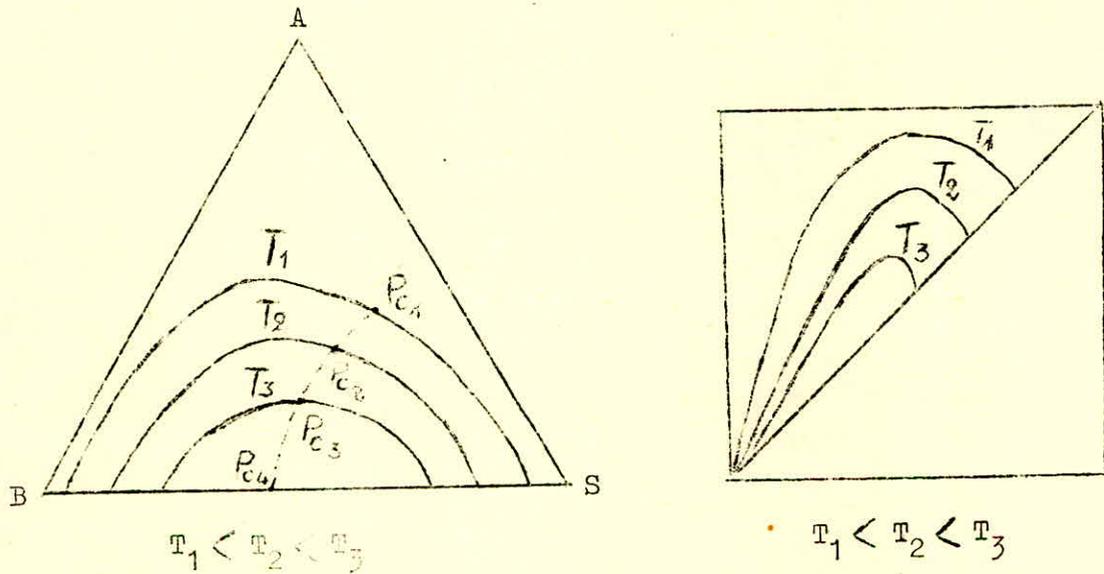
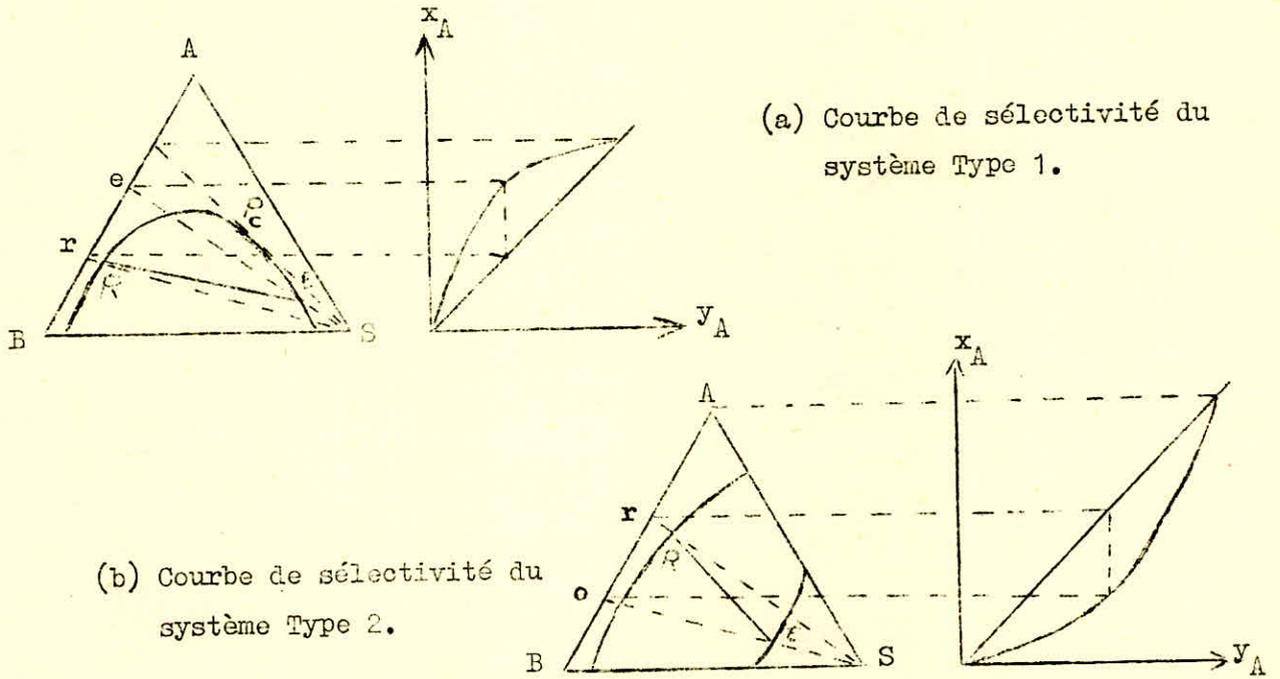


Fig.1.7. (a) Influence de la température sur la zone de miscibilité.

(b) Influence de la température sur les courbes de sélectivité.

METHODES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

La séparation des constituants d'une charge, par extraction liquide-liquide, peut être effectuée de plusieurs manières dépendant principalement de la nature du solvant et de l'appareillage employé. La classification que nous donnons ici, concerne les systèmes à un seul solvant, y compris tous ceux qui se composent ou qui peuvent être réduits à l'équivalent de trois constituants: les deux à séparer et le solvant.

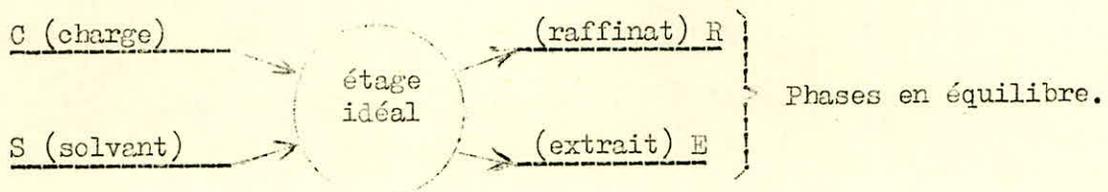
On a alors les systèmes à contacts successifs: où sont utilisés les dispositifs où solvant et charge sont intimement mis en contact, permettant d'atteindre l'équilibre, puis séparés. L'opération peut être répétée avec différents taux de travail ou différents de marche, selon qu'il s'agisse du laboratoire ou d'une unité industrielle.

Puis les systèmes à contact continu, comprenant des dispositifs où solvant et mélange à séparer sont en contact de façon continue pendant toute l'opération. Dans ce cas, généralement l'équilibre n'est pas atteint [10].

1. Notion d'étage réel et d'étage théorique

Un étage et un dispositif ou série de dispositifs, dans lequel la charge et le solvant sont mélangés intimement formant ainsi deux phases liquides immiscibles.

Un étage théorique ou idéal, est un étage où le contact entre les phases est suffisamment intime et maintenu suffisamment longtemps, que la distribution d'équilibre est établie; c'est-à-dire de telle sorte que l'extrait et le raffinat soient en équilibre parfait. La figure ci-dessous en donne un exemple schématique [10].



- Schéma d'un étage théorique ou idéal.

2. Notion d'efficacité d'un étage

L'étage théorique produit deux effluents, l'extrait E et le raffinat

R, en équilibre. Cependant, si l'agitation est inadéquate ou si le contact entre solvant et charge n'a pas été maintenu suffisamment, les deux effluents ne seront pas en équilibre. Alors l'efficacité de l'étage n'est pas de 100%.

En fait, quand le solvant est additionné à la charge, l'un se disperse dans l'autre et il est raisonnable de supposer qu'à l'interface des deux liquides, les concentrations atteignent très rapidement les valeurs saturées en D et G (fig.2.1.a); et que la majeure partie de F et S doit finalement atteindre l'équilibre des valeurs en R et E respectivement. Mais le retard observé sur la figure(2.1.a) est dû aux vitesses relatives de diffusion des substances; et ce n'est que lorsque les compositions R et E sont réalisées que l'étage est considéré comme idéal [10].

3. Extraction à contacts multiples

Cette technique donne des résultats différents selon la façon dont elle est opérée.

3.1. Extraction à un seul étage théorique

Prenons une charge C -formée du soluté A et du diluant B- de composition K_A et K_B et un solvant pur S, que nous mélangeons. Nous obtenons deux phases E et R en équilibre (fig.2.1.b) [14].



Nous avons établi précédemment que M se situait sur la droite CS, entre C et S, et tel que:

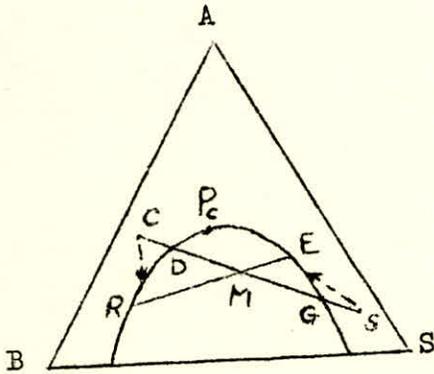
$$\frac{S}{C} = \frac{\overline{MC}}{\overline{MS}} .$$

Il est clair que si M est en dehors de la zone à deux phases, aucune séparation ne se manifestera. Conséquences, il y a deux quantités de solvant, minimale et maximale, définies à partir du rapport $\frac{S}{C}$ appelé taux de solvant, qui localiseront la position de M et par suite les limites de démixion. Sur la figure(2.1.b) nous constatons que la droite CS coupe l'isotherme en deux points Ro et E_f donnant ainsi trois possibilités pour M:

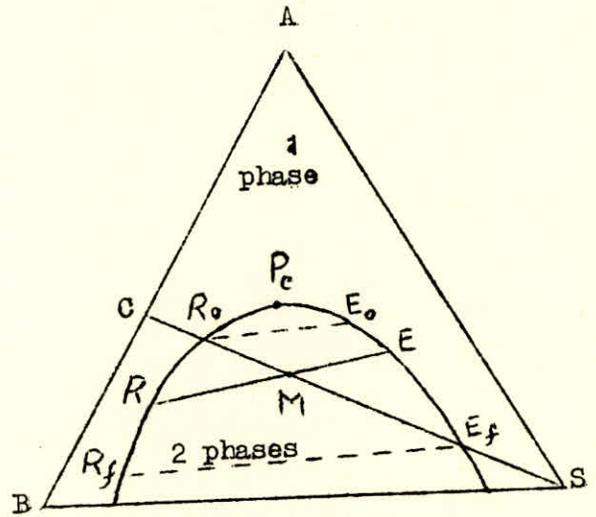
- M entre C et Ro, il n'existe qu'une phase liquide, le taux de solvant est inférieur au minimum défini par:

$$\frac{S}{C} \text{ min} = \frac{\overline{RoC}}{\overline{RoS}}$$

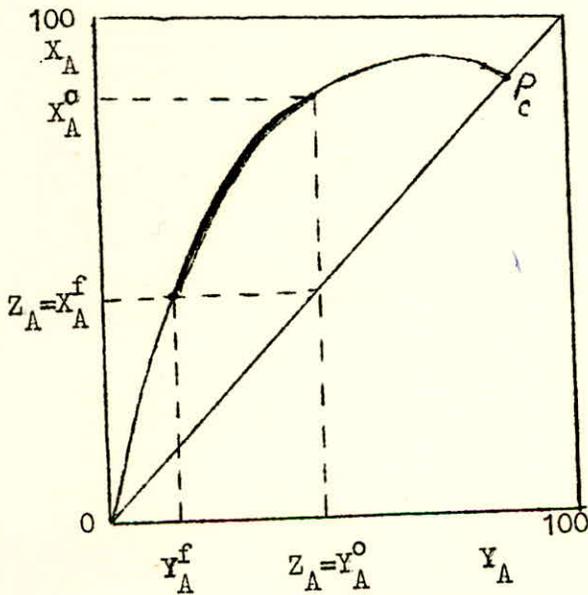
Fig.2.1.



(a) Diffusion dans un étage théorique.



(b) Extraction en un étage théorique.



(c) Courbe de sélectivité d'une extraction en un étage.

- M entre E_f et S, il n'existe également qu'une phase liquide et le taux de solvant est supérieur au taux maximum défini par:

$$\frac{S}{C} \text{ max} = \frac{\overline{E_f C}}{E_f S}$$

- M entre R_o et E_f on a alors deux phases, le taux de solvant utilisé est entre les deux taux limites. C'est le cas intéressant car dans ces conditions, et pour un contact parfait, E et R sont en équilibre et vérifient les relations de bilan suivantes:

- (1) Bilan matière total : $C + S = E + R = M$
- (2) Bilan en soluté : $C.K_A = E.X_A + R.Y_A = M.Z_A$
- (3) Bilan en diluant : $C.K_B = E.X_B + R.Y_B = M.Z_B$
- (4) Bilan en solvant : $E.X_S + R.Y_S = M.Z_S$

d'où :

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{ME}}{\overline{MR}} = \frac{X_S - Z_S}{Z_S - Y_S}$$

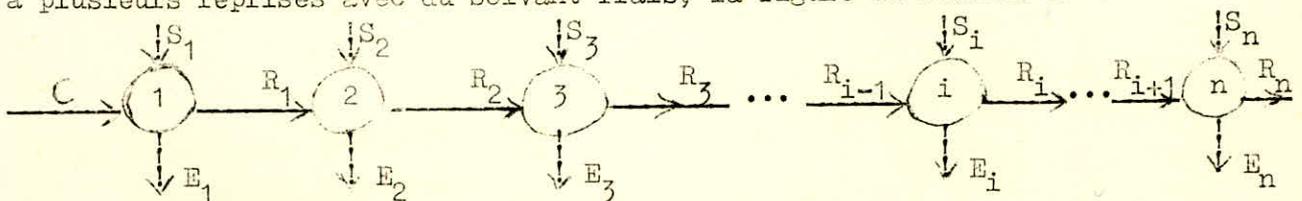
Les équations (1), (2) et (3) permettent de déterminer le point M et, alternativement, la quantité de solvant nécessaire pour une charge donnée ou pour produire un point M prédéterminé.

Les phases saturées obtenues pour différents taux de solvant, sont donc comprises entre R_o et R_f pour les raffinats, E_o et E_f pour les extraits.

Comme la séparation obtenue ne peut être évaluée qu'après élimination du solvant; nous remarquons sur le diagramme de sélectivité (fig.2.1.c), mettant en évidence les limites de l'extraction, qu'il est impossible en un étage théorique de séparer totalement les constituants A et B [11].

3.2. Extraction à plusieurs étages

C'est une extension du cas précédent, le raffinat est mis en contact à plusieurs reprises avec du solvant frais; la figure ci-dessous en donne un



- Schéma du mode opératoire de l'extraction à plusieurs étages.

exemple schématique du mode opératoire. L'opération peut être discontinue ou continue, et à la limite représentée par un nombre infini d'étages. La différence est que le traitement de chacun des raffinats par une nouvelle quantité de solvant frais, fait que le raffinat final obtenu soit plus pauvre en soluté que le raffinat limite R_f du cas précédent.

Les méthodes de calcul sont plus ou moins évidentes à partir de la construction en coordonnées triangulaires (fig.2.2). Chaque raffinat devient une charge pour l'étage suivant et par conséquent, toutes les équations vues pour le cas d'un étage s'appliquent pour n'importe quel étage i avec la substitution de R_{i-1} à C , R_i , E_i , M_i et S_i à R , E , M et S respectivement. Cependant pour tous ces étages, mis à part le premier, les charges de chacun sont nécessairement des solutions saturées; d'où il n'y aura pas de quantité minimale de solvant et de plus les charges contiendront une fraction de solvant.

On obtient en définitive un seul raffinat R_n et n extraits partiels E_1, E_2, \dots, E_n .

Notons que deux cas particuliers importants facilitent énormément les problèmes $\boxed{11}$ notamment de calcul.

3.2.1. Le diluant B et le solvant S sont immiscibles quelque soit leur teneur en soluté ($X_B = Y_S = 0$)

Ceci signifie que les extraits sont sans diluant ($X_B=0$) et les raffinats sans solvant ($Y_S=0$). L'isotherme est alors confondue avec les côtés du triangle équilatéral et les équations de bilan précédentes se simplifient comme suit:

$$\begin{aligned} (1) \quad C.K_B &= R_1 Y_B^1 = R_2 Y_B^2 = R_3 Y_B^3 = \dots = R_i Y_B^i = B \\ (2) \quad S_1 &= E_1 X_S^1 = E_2 X_S^2 = \dots = E_{i-1} X_S^{i-1} = E_i X_S^i = S_i \\ (3) \quad R_{i-1} Y_A^{i-1} &= R_i Y_A^i + E_i X_A^i \end{aligned}$$

On effectue alors un changement de variables pour les unités de concentration en posant:

$$(4) \quad x_i = \frac{Y_A^i}{Y_B^i} \quad \text{et} \quad y_i = \frac{Y_A^i}{Y_B^i}$$

alors l'équation (3) nous donne:

$$x_i = - \frac{B}{S_i} [y_i - y_{i-1}]$$

qui est l'équation d'une droite de pente $-\frac{B}{S_i}$. Connaissant ces relations et la courbe de distribution du solvant avec ces nouvelles unités ($x = f\sqrt{y}$), on peut calculer la séparation que donnera un traitement à n étages successifs. La figure(2.3) précise une telle construction pour une extraction à trois étages d'une charge de teneur y_0 avec, par étage, des quantités S_1, S_2, S_3 de solvant [11].

3.2.2. Les conditions précédentes et de plus $x_i = my_i$

Ceci exprime que la courbe de distribution est une droite de pente m, alors la relation précédente se transforme en:

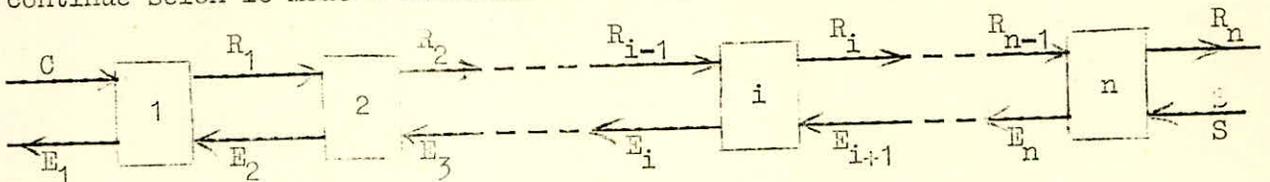
$$y_{i-1} = \left(\frac{mS_i}{B} + 1 \right) y_i$$

Dans ce cas et pour une quantité totale de solvant fixée (S), l'emploi de quantités égales de solvant à chaque étage ($s_1 = s_2 = \dots = s$) permet d'éliminer au maximum le soluté; car la relation ci-dessus donne celle ci-dessous qui relie: la quantité de solvant, le nombre d'étages et la pureté du raffinat final; et permet ainsi de prévoir une de ces variables les autres étant fixées.

$$y_n = \frac{y_0}{\left(\frac{mS}{B} + 1 \right)^n}$$

4. Extraction à contre-courant

Cette méthode utilise une cascade d'étages: charge et solvant entrant aux extrémités opposées de celle-ci, extrait et raffinat sortant à contre-courant comme l'indique la figure ci-dessous. L'opération peut être discontinue ou continue selon le mode d'écoulement des liquides.



- Schéma de l'extraction à contre-courant.

4.1. Extraction à contre-courant à contact discontinu

On emploie une suite d'étages de contact, à l'exemple des mélangeurs-décanteurs ou de colonnes à plateaux. Les phases ne sont en contact que dans l'étage, en dehors elles circulent séparément et en sens inverse.

Fig.2.2.

Représentation graphique de l'extraction à contacts multiples.

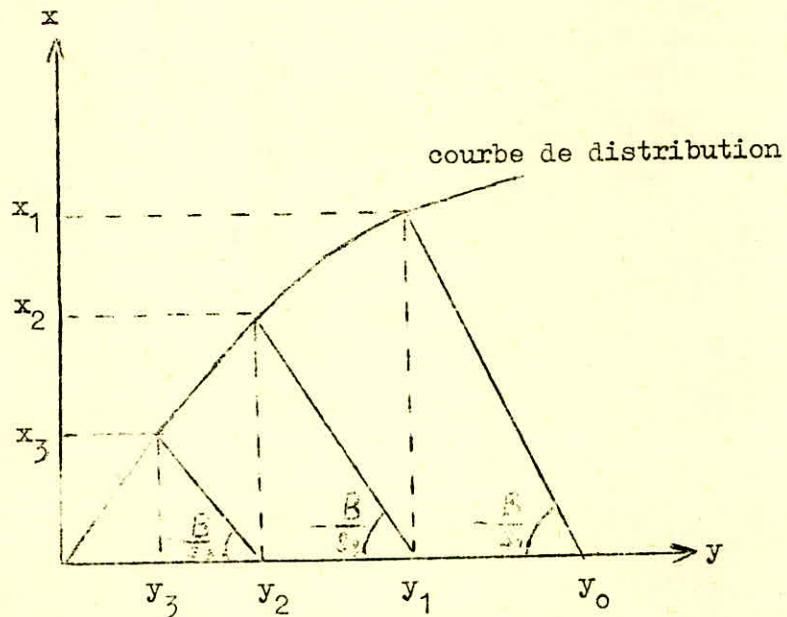
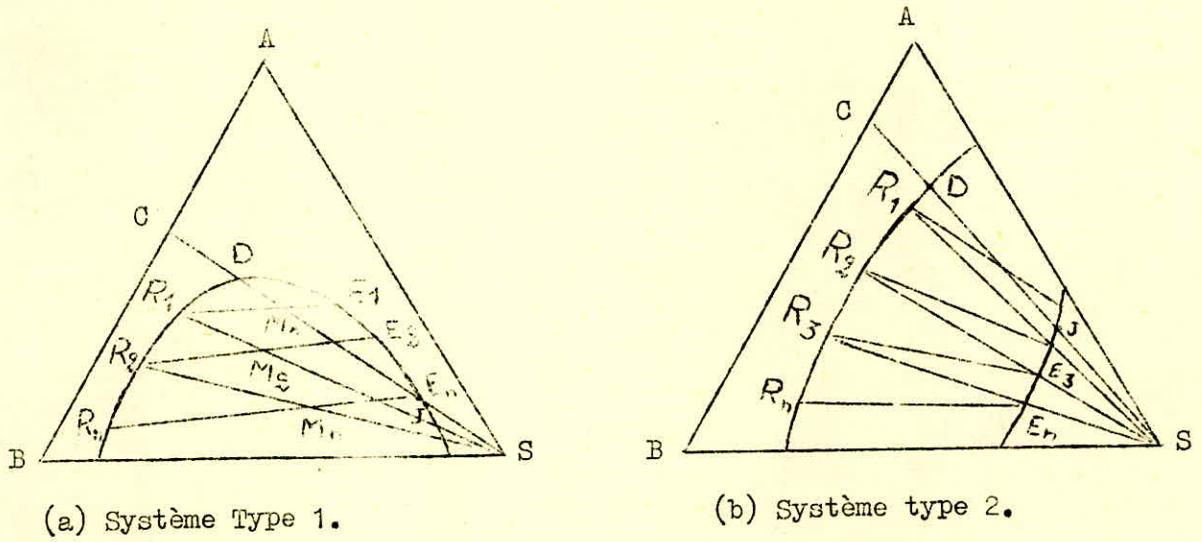


Fig.2.3. Séparation dans un traitement à trois étages successifs.

Admettons que les positions de C, E₁, R_n et S soient connues (fig.2.4.

a). Les équations exprimant les bilans matières s'écrivent:

$$(1) \text{ Bilan global : } C + S = E_1 + R_n = M \rightleftharpoons C - E_1 = R_n - S = P$$

$$(2) \text{ pour l'étage 1: } C + E_2 = R_1 + E_1 \rightleftharpoons C - E_1 = R_1 - E_2 = P$$

$$(3) \text{ pour l'étage } i: R_{i-1} + E_{i+1} = R_i + E_i \rightleftharpoons R_{i-1} - E_i = R_i - E_{i+1} = P$$

$$(4) \text{ pour l'étage } n: R_{n-1} + S = R_n + E_n \rightleftharpoons R_{n-1} - E_n = R_n - S = P$$

ce qui se résume en une équation, la suivante:

$$(5) \quad C - E_1 = R_1 - E_2 = R_2 - E_3 = \dots = R_i - E_{i+1} = \dots = R_n - S = P$$

Le point P ainsi obtenu, représente un mélange fictif et est appelé point opératoire ou pôle [10]. Il est situé à l'intersection des prolongements des segments E₁C et R_nS. On voit donc que, n'importe quel extrait E_{i+1} peut être localisé, sur le diagramme, à partir du raffinat R_i qui le croise: par prolongement de la droite PR_i jusqu'à la branche de la courbe de solubilité riche en solvant. Et c'est de cette propriété du pôle que découlent les déterminations graphiques d'efficacité.

En fait les quantités de charge (C) et de solvant (S) sont connues, la composition de l'extrait E₁ est fixée et les étages sont supposés idéaux; on établit alors rapidement la composition de R_n et le nombre d'étages théoriques nécessaires à cette séparation:

- l'équation (1) implique que le point M, figuratif du mélange global, est situé sur les droites CS et R_nE₁ (fig.2.4.b) et positionné sur CS tel que $S/C = \overline{MC}/\overline{MS}$,

- l'intersection de la droite E₁M avec l'isotherme donne le point R_n, c'est-à-dire la composition du raffinat final, ce qui donne la possibilité de calculer les quantités E₁ et R_n par la relation $R_n/E_1 = \overline{ME}_1/\overline{MR}_n$.

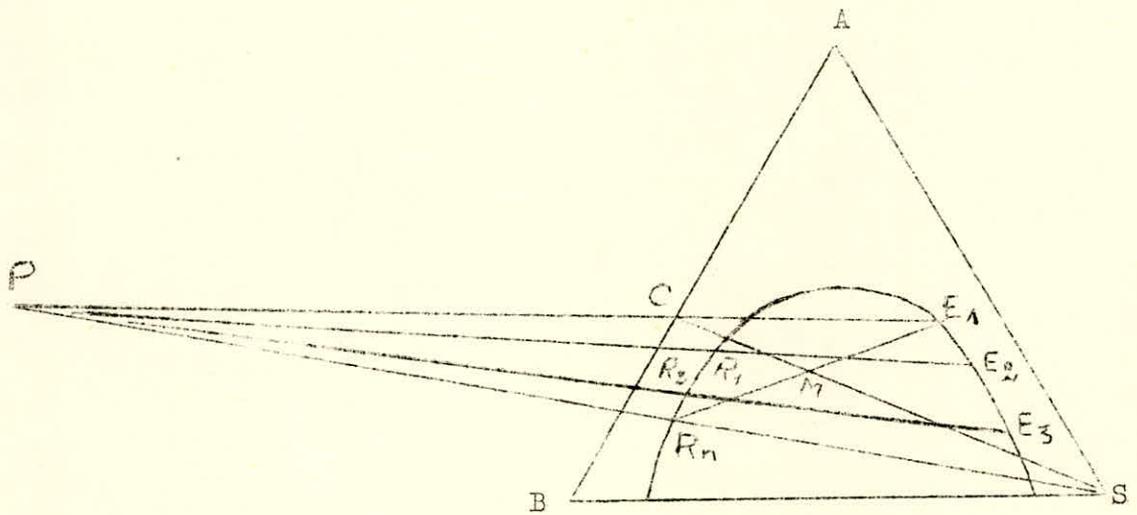
Ainsi, le calcul étage par étage de la composition des phases en équilibre et de celles se croisant, permet la détermination aisée du nombre d'étages théoriques. En effet la combinaison de l'équation (3) et de la suivante relative au bilan matière en diluant pour l'étage i :

$$(3') \quad R_{i-1}Y_B^{i-1} + E_{i+1}X_B^{i+1} = R_iY_B^i + E_iX_B^i$$

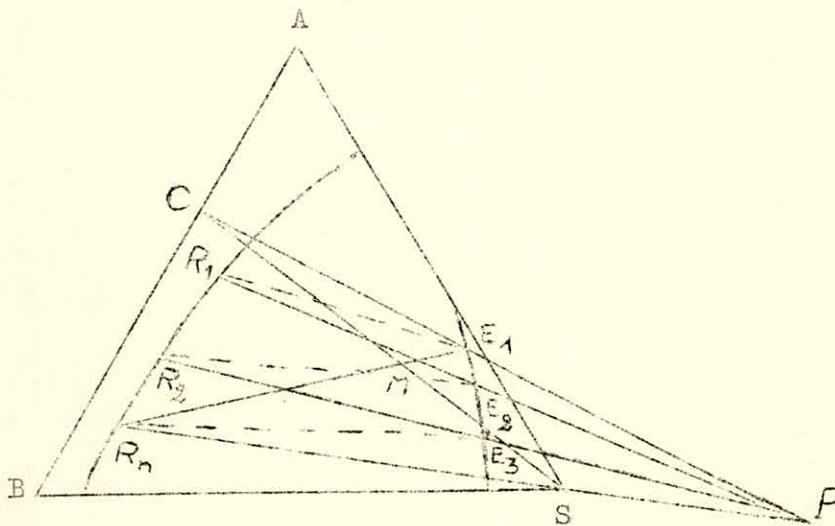
nous donne la relation:

$$(6) \quad R_i = \frac{R_{i-1}(Y_B^{i-1} - X_B^{i+1}) + E_i(X_B^{i+1} - X_B^i)}{Y_B^i - X_B^{i+1}}$$

Fig.2.4.



(a) Représentation des bilans et du pôle en contre-courant.



(b) Détermination du nombre d'étages théoriques en contre-courant.

alors:

- Graphiquement, R_1 étant en équilibre avec E_1 il est sur la droite d'équilibre E_1R_1 qu'il suffit de tracer; E_2 phase croisant R_1 est à l'intersection de la droite R_1P avec l'isotherme. L'alternance du tracé des droites d'équilibre et celles passant par le pôle nous détermine tous les R_i et E_i .

- Analytiquement, l'équation (6) nous donne R_1 en faisant $i=1$ et $R_{i-1} = C$; E_2 en découle de l'équation (2); R_2 par l'équation (6) avec $i=2$; etc... Ainsi tous les raffinats et les extraits sont déterminés après lecture, à chaque fois, des concentrations sur le diagramme triangulaire [10].

Il est cependant clair, à partir de la figure 2.4.a, que si le prolongement d'une droite d'équilibre passe par le pôle P , la détermination graduelle des étages ne pourra pas passer au-delà de cette ligne d'équilibre; car la construction graphique est arrêtée par le chevauchement des lignes d'équilibre: le nombre d'étages est alors infini [11].

Ce cas ainsi que les deux cas particuliers précédents -qui là également simplifient bien les problèmes de calculs- sont développés plus en détail en partie annexe.

4.2. Extraction à contre-courant à contact continu

Au lieu de mélanger la charge et le solvant dans des étages séparés comme précédemment, on les fait couler à contre-courant dans une colonne verticale. La phase dense se disperse dans l'autre, on a alors une marche descendante de la phase lourde et ascendante de la phase légère qu'on récupère respectivement au bas et au sommet de la colonne. L'opération est forcément continue et les deux phases immiscibles sont en contact continu sur toute la longueur de l'appareil.

Le calcul de l'efficacité d'un tel appareil peut se faire suivant deux optiques différentes: soit par évaluation du nombre d'étages théoriques ce qui nous ramène à la méthode précédente, soit en utilisant la théorie d'unités de transfert régit par les lois réglant le mécanisme du transfert de matière.

4.2.1. Hauteur équivalente à un étage théorique (H.E.T)

C'est la méthode la plus évidente [10] pour concevoir les contacteurs continus. On imagine la colonne formée de sections telles que les phases les quittant soient en équilibre; on définit ainsi un tronçon équivalent à un étage théorique (fig.2.7.a).

Nous remarquons que les phases en équilibre ne sont pas situées au même niveau mais distantes d'une longueur correspondant à la hauteur d'une section fictive: c'est la H.E.T; et en notant par N et H respectivement le nombre d'étages théoriques et la hauteur de la colonne, on obtient la relation:

$$H = N. (H.E.T)$$

qui nous permet de calculer une des données les autres étant fixées. Et le cas du nombre d'étages infini correspondra donc à une H.E.T nulle, c'est-à-dire que les phases se croisant à chaque niveau ne peuvent être en équilibre.

4.2.2. Hauteur équivalente à une unité de transfert (H.U.T)

La théorie du transfert de matière et notamment l'étude de la diffusion équimolaire [11] ont établi deux grandeurs importantes, dont l'une le nombre d'unités de transfert (N.U.T) caractérise la difficulté de la séparation; et l'autre la hauteur équivalente à une unité de transfert (H.U.T) permet de chiffrer l'efficacité de la colonne.

Pour un constituant I, le nombre total d'unités de transfert nécessaires pour faire passer sa concentration de X_0 à X_S est donné par la relation:

$$(N.U.T)_I = \int_{X_0}^{X_S} \frac{dX}{X - X^*}$$

et par suite, pour une colonne de hauteur H, la H.U.T sera donnée par:

$$(H.U.T)_I = \frac{H}{(N.U.T)_I}$$

Ces deux résultats appliqués aux deux phases de l'extraction donnent:

$$(N.U.T)_E = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{X - X^*}$$

et

$$(N.U.T)_R = \int_{Y_1}^{Y_2} \frac{dY}{Y - Y^*}$$

où X^* et Y^* sont les concentrations à l'équilibre (fig.2.7.b) [11].

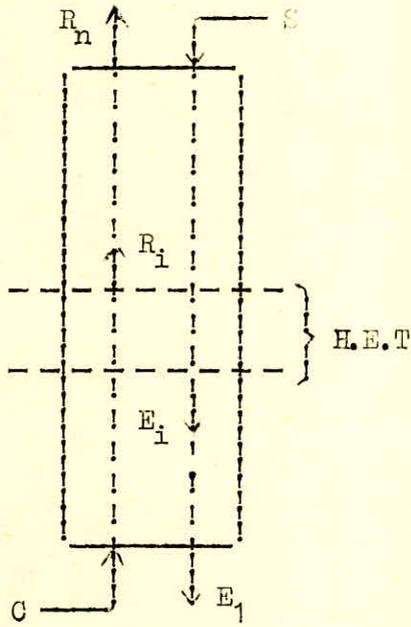
Et pour la H.U.T on obtient également:

$$(H.U.T)_E = \frac{H}{(N.U.T)_E}$$

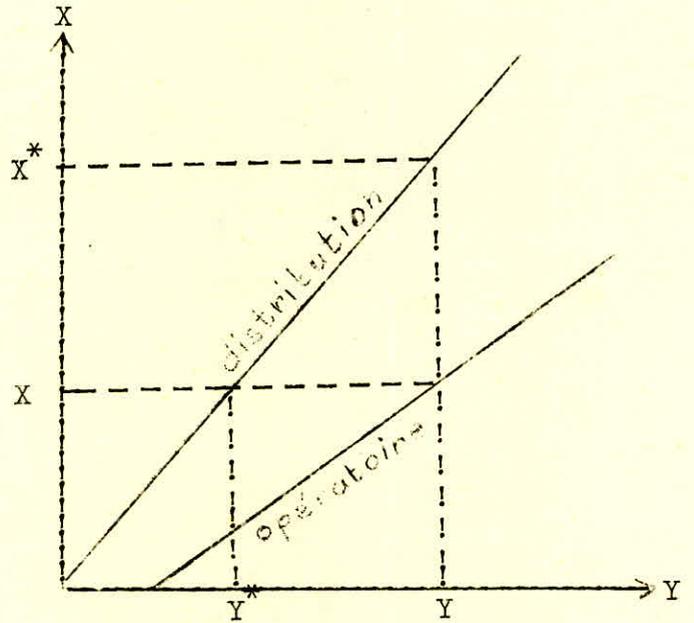
et

$$(H.U.T)_R = \frac{H}{(N.U.T)_R}$$

Fig.2.7



(a) Hauteur équivalente à un étage théorique.



(b) Définition des concentrations à l'équilibre.

MISE EN OEUVRE DE L'EXTRACTION

La bonne marche d'une extraction par solvant dépend essentiellement du solvant et de l'appareillage utilisés. Nous donnons ici, très sommairement, les plus importantes des spécifications; et nous reportons le lecteur à la partie annexe pour de plus amples informations et notamment les justifications théoriques.

1. Choix du solvant

Les critères guidant le choix d'un solvant pour un processus donné, sont nombreux et souvent incompatibles, de sorte que généralement aucune substance ne possède toutes les caractéristiques demandées.

Les spécifications d'un bon solvant se résument cependant en trois grands types de facteurs.

1.1. Facteurs caractérisant la séparation

Ce sont les plus importants car ils dépendent β et régissent en même temps l'équilibre thermodynamique entre les phases.

1.1.1. Sélectivité (β)

Elle traduit l'habilité d'un solvant à dissoudre un constituant d'une charge préférentiellement à un autre. Elle est défini

$$\beta = \frac{X_A}{X_B} \frac{Y_B}{Y_A} = \frac{X_A}{Y_A} \frac{Y_B}{X_B}$$

soit encore, en faisant intervenir le coefficient de distribution $m = X_A / Y_A$, par:

$$\beta = m \frac{Y_B}{X_B}$$

La séparation est d'autant meilleure que β est plus grand.

1.1.2. Pouvoir solvant

Il exprime la quantité de soluté qui peut se dissoudre dans l'unité de volume ou de poids du solvant α . Ainsi, plus le pouvoir solvant est éle-

vé plus la quantité nécessaire à la séparation désirée est faible.

1.2. Facteurs indispensables au fonctionnement des appareils

1.2.1. Densité

Il est admis généralement que plus la différence de densité entre les solutions en contact est grande, meilleure est la décantation et par suite la capacité des décanteurs [12].

1.2.2. Viscosité

Le phénomène gênant d'entraînement de gouttelettes et l'intérêt de travailler à des débits élevés, exigent une faible viscosité.

1.2.3. Tension interfaciale

Le transfert de matière est d'autant plus élevé que la surface de contact entre les phases est plus grande c'est-à-dire, que la tension interfaciale est plus faible.

1.3. Facteurs économiques

Pour des raisons économiques mais aussi de sécurité industrielle, le solvant ne doit pas être coûteux, toxique, corrosif ou instable.

2. Appareillage

Tous les extracteurs utilisés visent deux buts essentiels: d'abord le mélange intime des solutions, ensuite la séparation des phases obtenues.

2.1. Séparation par gravité sans apport d'énergie externe

Il existe quatre sortes de dispositifs dont les performances sont plus ou moins identiques: les colonnes à pulvérisation, les colonnes à chicanes, celles à garnissage et enfin à plateaux perforés; bien que les deux dernières semblent offrir de meilleures et être plus utilisées [12].

2.2. Séparation par gravité avec apport d'énergie

L'apport d'énergie est souvent une agitation mécanique qui permet le maintien de la dispersion et favorise la redistribution de la phase dispersée.

Il existe trois types d'appareils: les mélangeurs-décanteurs, les colonnes à agitateurs rotatifs et celles à pulsations. Les plus utilisés sont les deux derniers: l'un pour le nombre élevé d'étages théoriques qu'il offre, l'au-

tre pour sa souplesse d'utilisation respectivement [12].

2.3. Séparation par force centrifuge

Ce genre d'extracteurs deviennent indispensables lorsque la force de gravité produite par la différence de densités est insuffisante pour réaliser la séparation voulue.

3. Cinétique de l'extraction

La première étape importante dans la connaissance du phénomène d'extraction par solvant, est la recherche des isothermes d'équilibre et du coefficient de partage; car elle permet d'établir le diagramme de circulation de toute opération de transfert de matière, et d'approcher les caractéristiques demandées aux extracteurs pour avoir la meilleure efficacité. Mais un équilibre n'est pratiquement jamais atteint, sauf après un temps de contact infiniment long, d'où l'étude cinétique du transfert s'avère indispensable.

En fait le problème se ramène à la détermination du temps nécessaire pour atteindre un point aussi proche que possible de l'équilibre idéal [11].

En extraction par solvant, comme dans toutes les opérations physiques de séparation, le transfert de matière s'effectue entre les deux phases et peut être schématisé par les trois étapes suivantes:

- transfert du soluté du sein d'une phase vers l'interface;
- franchissement de l'interface;
- transfert du soluté considéré de l'interface au sein de la seconde phase.

3.1. Vitesse de transfert du soluté

En supposant que les deux phases sont en équilibre à l'interface, nous n'aurons à considérer qu'un processus, celui de transfert de matière au sein d'une phase bornée par un interface; et la vitesse de ce transfert s'exprime par la relation:

$$V = K (X_A^* - X_A)$$

où: K est le coefficient de transfert ou conductance globale de transfert;

X_A est le titre massique en soluté de la phase solvant;

X_A^* est le titre massique en soluté de la même phase et qui serait en équilibre avec la phase diluant au contact;

or $X_A^* = m \cdot Y_A$, par définition du coefficient de partage, où Y_A est le titre mas-

sique en soluté dans la phase diluant; d'où la relation précédente s'écrira:

$$V = K (m \cdot Y_A - X_A)$$

l'expression $(m \cdot Y_A - X_A)$ est appelée facteur de potentialité.

3.2. Franchissement de l'interface

Les deux phases (solvant et diluant) sont séparées par un interface, de part et d'autre duquel se trouvent deux films, assurant l'échange et dans lesquels les titres massiques en soluté peuvent varier en fonction de la distance à l'interface (fig.4.1. ci-dessous).

Au début de l'opération les titres massiques Y_A et X_A sont constants

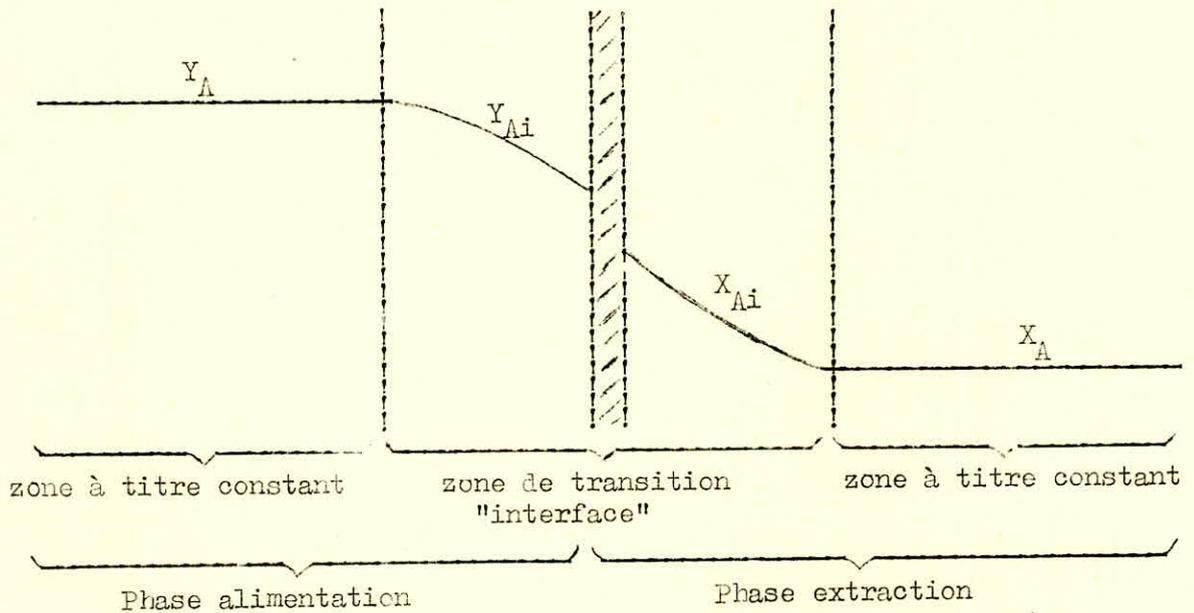


Fig.4.1: Variation des concentrations du soluté au voisinage de l'interface.

dans chacune des phases. Au cours d'une première étape, le soluté pénètre dans la zone de transition dont les titres massiques en chaque point (Y_{Ai} et X_{Ai}) sont variables avec le temps; c'est un régime transitoire caractérisé par une certaine durée dite temps d'induction ou de pénétration.

Parmi les théories relatives à ce transfert, celle dite "des deux films", introduite par Lewis et Withman, affirme que toute la résistance au transfert est située au voisinage de l'interface à cause des deux films.

Ensuite les titres massiques s'équilibrent, c'est l'établissement du régime stationnaire.

Cette théorie donne la relation suivante pour la conductance globale de transfert K :

$$\frac{1}{K} = \frac{m}{k_a} + \frac{1}{k_e}$$

où: k_a est la conductance de transfert dans la phase alimentation;

k_e est la conductance de transfert dans la phase extraction;

elles sont définies par les relations:

$$k_a = \frac{D_a}{l_a}$$

et

$$k_e = \frac{D_e}{l_e}$$

où: D_a et D_e sont les diffusivités molaires du soluté dans les deux phases, l_a et l_e les épaisseurs des deux films minces où l'écoulement est laminaire et qui entourent l'interface [11]-[14].

4. Cas particulier d'extraction des aromatiques

L'extraction par solvant des aromatiques est un cas un peu spécial assez complexe à cause de la composition de la charge (Reformat) qui rend difficile l'application de la théorie sur les ternaires.

En effet, en approximant notre système par un ternaire nous assimilons des mélanges à des constituants uniques en considérant comme soluté tout ce qui est aromatique et comme diluant tout ce qui ne l'est pas. D'où la sélection d'un solvant pour cette séparation comprendra principalement, une étude de la solubilité et de la sélectivité entre les aromatiques et les non aromatiques.

En fait, on se limitera à ce qu'il soit suffisamment polaire pour dissoudre les premiers et pouvoir encore maintenir deux phases liquides, même si la teneur en aromatiques est élevée; et peu miscible avec les paraffines et les naphthènes, qui représentent la plus grande proportion des seconds.

D'autre part le solvant devra, non pas répondre seulement aux caractéristiques citées au paragraphe choix du solvant, mais y répondre dans les conditions réelles d'emploi, et notamment de température dont les effets sur le pouvoir solvant, la sélectivité et la zone de miscibilité sont importants et souvent antagonistes.

Comme il est certain qu'aucun agent d'extraction ne présente toutes ces qualités réunies, et encore moins rapportées à ses conditions réelles d'utilisation, industriellement on essaie de palier aux imperfections ou aux insuffisances du solvant, en intervenant sur les conditions de mise en oeuvre telles que l'augmentation du taux de solvant, le recyclage d'une partie du raffinat, le lavage en retour "Back Wash" ou encore ce qui est très fréquent le rajout d'un composant d'appoint tel que l'eau.

Après cette étude plus ou moins complète et critique que possible, tant sur le mode d'obtention que celui de l'extraction des aromatiques, examinons à présent les résultats expérimentaux et ce qu'on a pu en déduire.

PARTIE
EXPERIMENTALE

N O M E N C L A T U R E

- S : masse de solvant
C : masse de la charge
VS: volume de solvant
VC: volume de la charge
%S: pourcentage volumique de solvant
 $\frac{S}{C}$: taux de solvant
 E_i : les extraits relatifs aux différents $\frac{S}{C}$
 R_i : les raffinats relatifs aux différents $\frac{S}{C}$
 E_S : masse de l'extrait avec solvant
E : masse de l'extrait sans solvant
 R_S : masse du raffinat avec solvant
R : masse du raffinat sans solvant
 L_E : masse d'eau de lavage de l'extrait
 L_R : masse d'eau de lavage du raffinat
 S_E : masse d'eau et de solvant récupérée après lavage de l'extrait
 S_R : masse d'eau et de solvant récupérée après lavage du raffinat
 x_A : composition en A de la phase extrait sans solvant
 x_B : composition en B de la phase extrait sans solvant
 y_A : composition en A de la phase raffinat sans solvant
 y_B : composition en B de la phase raffinat sans solvant
 X_A : composition en A de la phase extrait avec solvant
 X_B : composition en B de la phase extrait avec solvant
 X_S : composition en S de la phase extrait
 Y_A : composition en A de la phase raffinat avec solvant
 Y_B : composition en B de la phase raffinat avec solvant
 Y_S : composition en S de la phase raffinat
 Q_A : rendement en A
 k_A : coefficient d'équilibre (ou de partage) du constituant A
 k_B : coefficient d'équilibre (ou de partage) du constituant B
 k_S : coefficient d'équilibre (ou de partage) du constituant S
PF: point de fusion
PE: point d'ébullition
TV: tension de vapeur

1. Caractéristiques de la charge

La charge que nous avons utilisé pour notre étude nous a été fournie par la Raffinerie d'Alger. C'est une charge issue d'un platforming utilisant le R_{11} comme catalyseur; ses caractéristiques sont données par le tableau.1. ci-dessous.

d_4^{20}	TV (K_g/cm^2)	NORM	%Aromatiques .	% B.T.X
0,755	0,340	81,6	39,94	23,70

Tableau.1: Caractéristiques de la charge.

2. Caractéristiques des solvants

Notre étude a été faite avec deux solvants: le D.M.S.O (Diméthylsulfoxyde) et la N-M.P (N-Méthylpyrrolidone) dont les caractéristiques respectives sont données dans le tableau.2. suivant:

	PE	PF	d_4^{20}	n_D^{20}	Miscibilité dans l'eau
D.M.S.O	189°C	18,45°C	1,100	1,4796	toutes proportions
N-M.P	202°C	-24°C	1,032	1,4585	toutes proportions

Tableau.2: Caractéristiques des deux solvants.

3. Méthode de travail

3.1. Appareillage et conditions opératoires

Nous avons opéré à température et pression atmosphériques, c'est-à-dire sensiblement à 20°C et 1 atm.; en un étage dans des pseudo-mélangeurs-décanteurs, en ce sens que c'était des ampoules à décanter et l'agitation manuelle. Avec le D.M.S.O pur et la N-M.P à 15% en volume d'eau comme appoint.

Nous avons utilisé des ampoules de 1 litre, des béciers de 500ml pour la récupération des différentes phases séparément, une balance à curseur (type OHAUS) pour les différentes pesées nécessaires (fig.1.) et un réfractomètre (type Higler & Watts) pour la mesure des indices de réfraction (n_D^{20}) de chaque

phase avec et sans solvant.

A une quantité de charge déterminée, nous ajoutons une quantité de solvant telle que le rapport $\frac{S}{C}$ (taux de solvant) soit constamment croissant. Après agitation et décantation, on sépare les deux phases formées (extrait et raffinat) qu'on pèse et mesure l'indice de réfraction.

Puis on procède au lavage de chacune des phases par une quantité d'eau préalablement pesée; ceci toujours dans des ampoules à décanter puisqu'il faut à nouveau agiter et laisser décanter.

Enfin on récupère l'eau et le solvant qu'on pèse ainsi que les deux phases débarrassées de solvant qu'on pèse également et mesure les indices de réfraction.

Les résultats des pesées sont consignés dans les tableaux(3) et (4) respectivement pour le D.M.S.O et la N-M.P.

3.2. Méthode d'analyse

Les analyses de nos échantillons d'extraits et de raffinats ont été effectuées au laboratoire de chromatographie de l'I.A.P, sur chromatographe à colonne T.C.E.P (1,2,3 tris(2 cyanoéthoxy)propane) pour analyses des aromatiques; c'est-à-dire que les non aromatiques ne sont pas séparés et donnent donc un seul pic condensé, alors que les aromatiques sont séparés en benzène, toluène, (o+m)xylènes, p-xylène, éthylbenzène et enfin aromatiques en C_9+ .

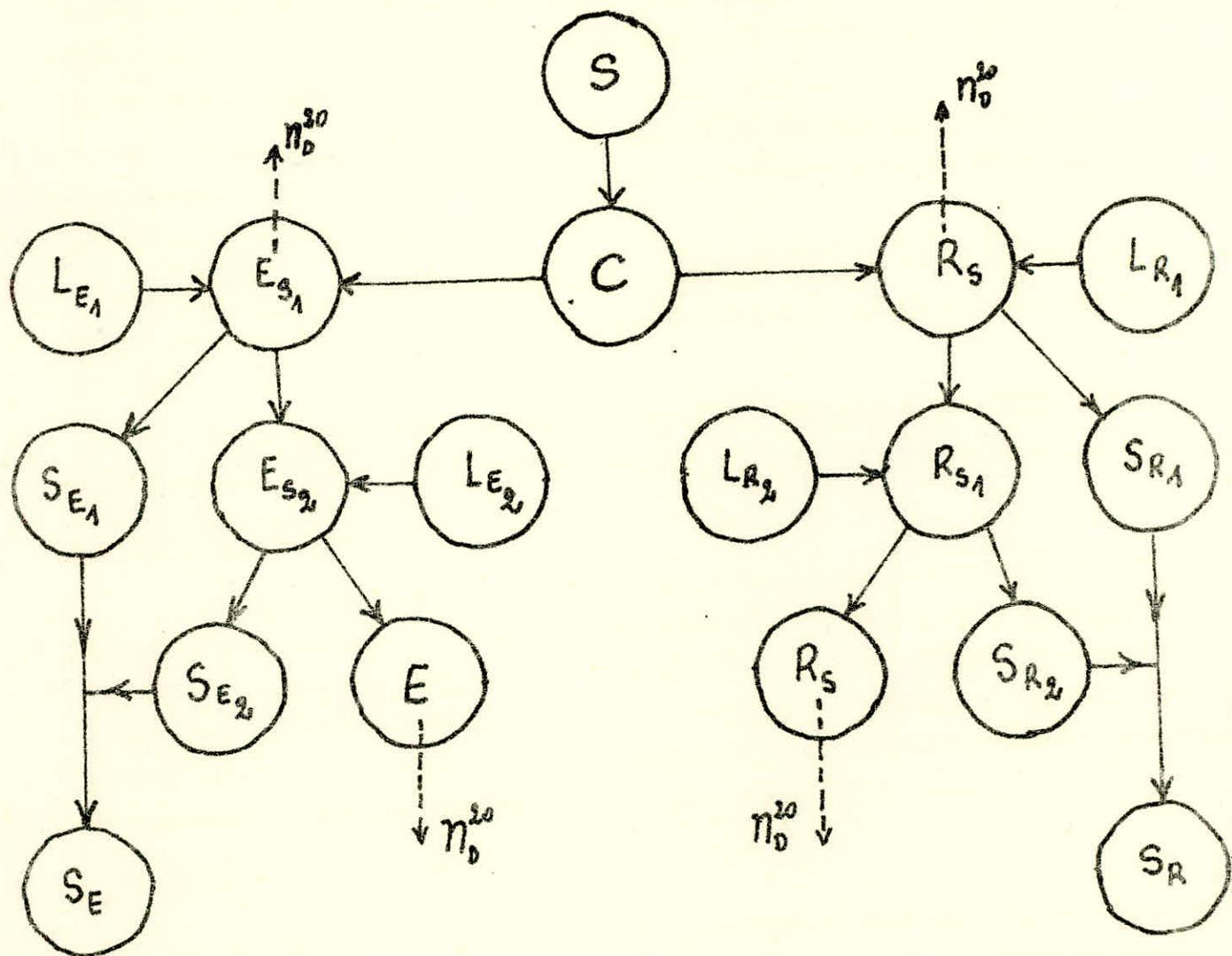
4. Résultats expérimentaux

Du fait que la proportion d'éthylbenzène et d'aromatiques en C_9+ était assez importante dans notre charge, nous avons fait une double étude en considérant séparément, d'abord le système: aromatiques-non aromatiques; puis le système: B.T.X - non B.T.X.

4.1. Système aromatiques-non aromatiques

4.1.1. Sélectivité

L'analyse chromatographique de nos extraits et raffinats, nous donne directement les compositions sans solvant c'est-à-dire la sélectivité. Les résultats numériques sont reportés dans les tableaux(5) et (6) respectivement pour le D.M.S.O et la N-M.P, et leur représentation graphique sur la courbe(1).



Fig[1] : Schéma du mode opératoire.

%S	10	30	50	70	90	100	200	300	400	500	600	700
VS	40	90	150	280	360	400	600	600	600	500	600	700
VC	400	300	300	400	400	400	300	200	150	100	100	100
S	44,4	98,40	164,15	293,80	395,39	437,85	655,20	658,46	658,15	545,70	656,75	770,35
C	302,9	225,15	285,90	301,95	301,90	302,15	285,35	151,20	112,60	73	76,90	77,30
$\frac{S}{C}$	14,33	43,70	72,66	97,30	130,95	144,91	290,75	435,48	584,50	747,53	854,03	996,57
E_S	40,45	107,60	182,55	325,80	440,40	490,85	715,10	708,35	698,50	572,50	688,05	802,30
L_E	117,30	195,45	196,40	198,40	198,30	199,30	199,50	669,65	505,55	563,85	507,25	391,85
S_E	231,85	229,45	353,60	484,55	586,10	631,26	847,85	1323,75	1160,97	1104,50	1161,35	1158,85
E	5,90	14,20	24,50	38,65	53,20	59,15	66,80	54,45	43,10	30,85	35,05	36,30
R_S	305,30	213,40	206,55	267,40	253,60	248,45	163,60	99,25	68,70	43,15	39,70	42,15
L_R	196,90	197,20	197,00	196,40	197,25	199,55	189,55	180,85	173,40	191,30	144,40	171,90
S_R	206,65	199,80	202,40	203,10	203,50	213,00	195,70	183,95	175,10	194,00	145,65	174,00
R	295,55	208,80	200,60	260,80	247,65	240,50	157,45	95,25	66,25	40,60	38,35	39,90

Tableau(3)

%S	10	30	50	70	90	100	200	300	400	500	600	700
VS	40	120	200	280	360	400	500	600	600	500	600	700
VC	400	400	400	400	400	400	250	200	150	100	100	100
S	41,80	122,40	208,20	290,60	374,5	418,5	522,4	627,55	624,45	520,25	626,35	721,45
C	301,7	300,90	302,00	300,85	300,95	301,25	190,70	151,40	112,70	79,30	75,15	77,40
$\frac{S}{C}$	13,85	40,68	68,94	96,59	124,44	138,92	273,94	414,50	554,08	656,05	833,47	932,04
E_s	25,45	108,30	201,60	291,90	385,55	431,90	548,50	661,65	652,45	543,70	653,00	753,35
L_E	20,10	49,30	99,30	119,85	120,20	616,43	602,00	579,00	599,60	612,85	555,90	827,75
S_E	42,10	148,15	285,10	389,15	445,30	1011,48	1111,40	1201,60	1217,35	1127,95	1179,55	1548,45
E	3,45	10,25	16,85	24,60	35,66	38,85	40,10	40,05	35,80	29,90	29,05	32,70
R_s	315,45	311,70	307,10	296,15	287,45	284,60	159,10	113,20	78,60	51,25	45,60	43,60
L_R	50,05	50,80	49,95	199,15	199,10	172,30	234,52	180,70	175,15	193,50	172,80	169,50
S_R	69,25	73,45	73,25	223,65	549,00	195,30	245,65	188,50	180,75	197,70	176,40	173,10
R	296,25	288,60	283,75	271,90	263,38	261,75	148,00	105,25	73,20	47,05	42,00	39,70

Tableau(4)

	x_A	x_B
E_1	87,46	12,54
E_2	86,32	13,68
E_3	83,97	16,03
E_4	81,70	18,30
E_5	78,37	21,63
E_6	75,85	24,15
E_7	74,35	23,65
E_8	69,27	26,84
E_9	66,52	33,48
E_{10}	63,38	36,62
E_{11}	62,36	37,64
E_{12}	61,00	39,00

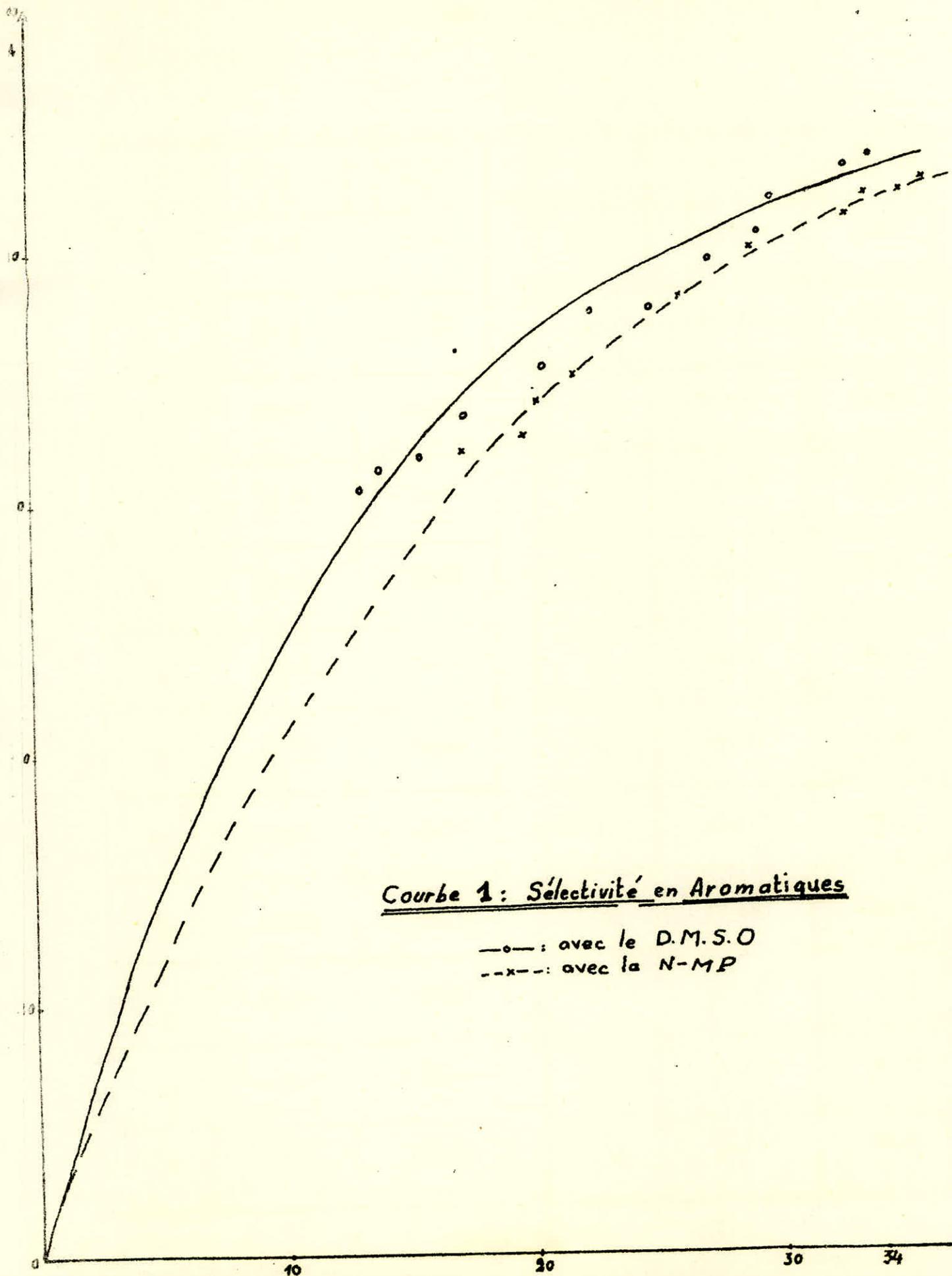
	y_A	y_B
R_1	34	66
R_2	32,74	67,26
R_3	30,06	69,94
R_4	29,34	70,66
R_5	27,42	72,38
R_6	25,06	74,94
R_7	22,68	77,32
R_8	20,63	80,37
R_9	17,50	82,50
R_{10}	15,67	84,33
R_{11}	13,92	86,08
R_{12}	12,78	87,22

Tableau (5).

	x_A	x_B
E_1	90,09	9,91
E_2	88,25	11,75
E_3	85,18	14,82
E_4	84,14	15,86
E_5	83,95	16,05
E_6	82,57	17,33
E_7	80,17	19,83
E_8	76,10	23,90
E_9	70,05	29,95
E_{10}	68,00	32,00
E_{11}	65,16	34,84
E_{12}	64,18	35,82

	y_A	y_B
R_1	41,31	58,69
R_2	38,97	61,03
R_3	36,04	63,96
R_4	34,95	65,05
R_5	33,97	66,03
R_6	32,87	67,13
R_7	29,20	70,80
R_8	26,20	73,80
R_9	21,89	78,11
R_{10}	20,32	79,68
R_{11}	19,86	80,14
R_{12}	17,17	82,83

Tableau (6).



4.1.2. Distribution

Connaissant la composition en aromatiques(A) et en non aromatiques(B) de nos extraits et raffinats sans solvant, à partir des masses respectives de ces derniers avec et sans solvant, nous avons calculé leur composition en aromatiques et non aromatiques avec solvant par les relations suivantes:

$$X_A = \frac{x_A \cdot E}{E_S}$$

$$X_B = \frac{x_B \cdot E}{E_S}$$

et

$$Y_A = \frac{y_A \cdot R}{R_S}$$

$$Y_B = \frac{y_B \cdot R}{R_S}$$

Les résultats des calculs sont portés dans les tableaux (7) pour le D.M.S.O et (8) pour la N-M.P; et le graphe correspondant sur la courbe(2).

4.1.3. Diagrammes de miscibilité

Ayant les compositions en A et B des phases avec solvant, leurs compositions en S nous sont données par les compléments respectifs à 100, c'est-à-dire par les relations:

$$X_S = 100 - (X_A + X_B)$$

et

$$Y_S = 100 - (Y_A + Y_B)$$

Les résultats sont donnés par les tableaux (7) et (8) respectivement pour le D.M.S.O et la N-M.P; et les diagrammes tracés sur la courbe(5).

4.1.4. Rendement en aromatiques

A partir des compositions en A des extraits sans solvant (x_A), et de celle de la charge également en A (K_A); et connaissant les masses respectives de chacun des extraits, et celle de la charge correspondante, nous avons calculé le rendement en aromatiques donné par la relation:

$$e_A = \frac{x_A \cdot E}{K_A \cdot C}$$

Les tableaux (9) et (10) donnent les résultats des calculs respectivement pour le D.M.S.O et la N-M.P, et la courbe(6) leur représentation graphique.

	X_A	X_B	X_S
E_1	12,75	1,82	85,43
E_2	11,39	1,80	86,81
E_3	11,26	2,15	86,59
E_4	9,69	2,17	88,14
E_5	9,46	2,61	87,93
E_6	9,14	2,91	87,95
E_7	6,94	2,11	90,95
E_8	5,32	1,58	93,11
E_9	4,08	1,07	94,85
E_{10}	3,41	0,84	95,75
E_{11}	3,17	0,70	96,13
E_{12}	2,75	0,57	96,68

	Y_A	Y_B	Y_S
R_1	32,91	63,89	3,20
R_2	32,03	65,81	2,16
R_3	29,19	67,92	2,89
R_4	28,61	68,91	2,48
R_5	26,77	70,68	2,55
R_6	24,26	72,54	3,20
R_7	21,82	74,41	3,77
R_8	19,79	77,13	3,08
R_9	16,87	79,55	3,58
R_{10}	14,74	79,34	5,92
R_{11}	13,44	83,15	3,41
R_{12}	12,09	82,56	5,35

Tableau (7).

	X_A	X_B	X_S
E_1	12,21	1,34	86,45
E_2	8,35	1,11	90,54
E_3	7,11	1,23	91,66
E_4	7,09	1,33	91,58
E_5	7,76	1,48	90,76
E_6	7,44	1,55	91,01
E_7	5,86	1,44	92,70
E_8	4,60	1,44	93,96
E_9	3,84	1,64	94,52
E_{10}	3,73	1,75	94,52
E_{11}	2,89	1,54	95,57
E_{12}	2,78	1,55	95,67

	Y_A	Y_B	Y_S
R_1	38,79	55,11	6,10
R_2	36,08	56,50	7,42
R_3	33,29	59,09	7,62
R_4	32,08	59,72	8,20
R_5	31,12	60,50	8,38
R_6	30,23	61,74	8,03
R_7	27,16	65,86	6,98
R_8	24,35	68,61	7,04
R_9	20,38	72,74	6,88
R_{10}	18,65	73,15	8,2
R_{11}	18,29	73,81	7,90
R_{12}	15,63	75,42	8,95

Tableau (8)

X_A

15

14

13

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

0

10

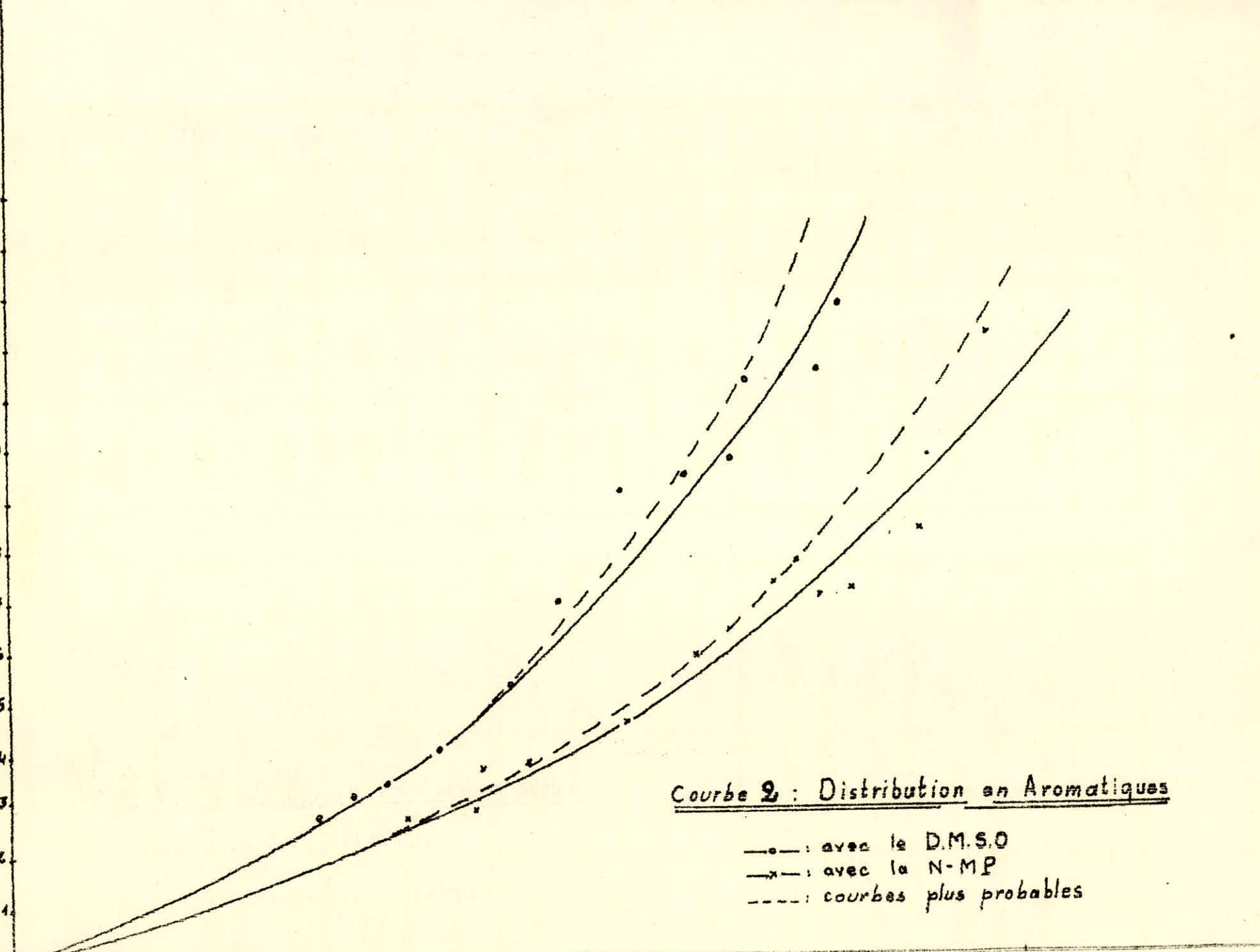
20

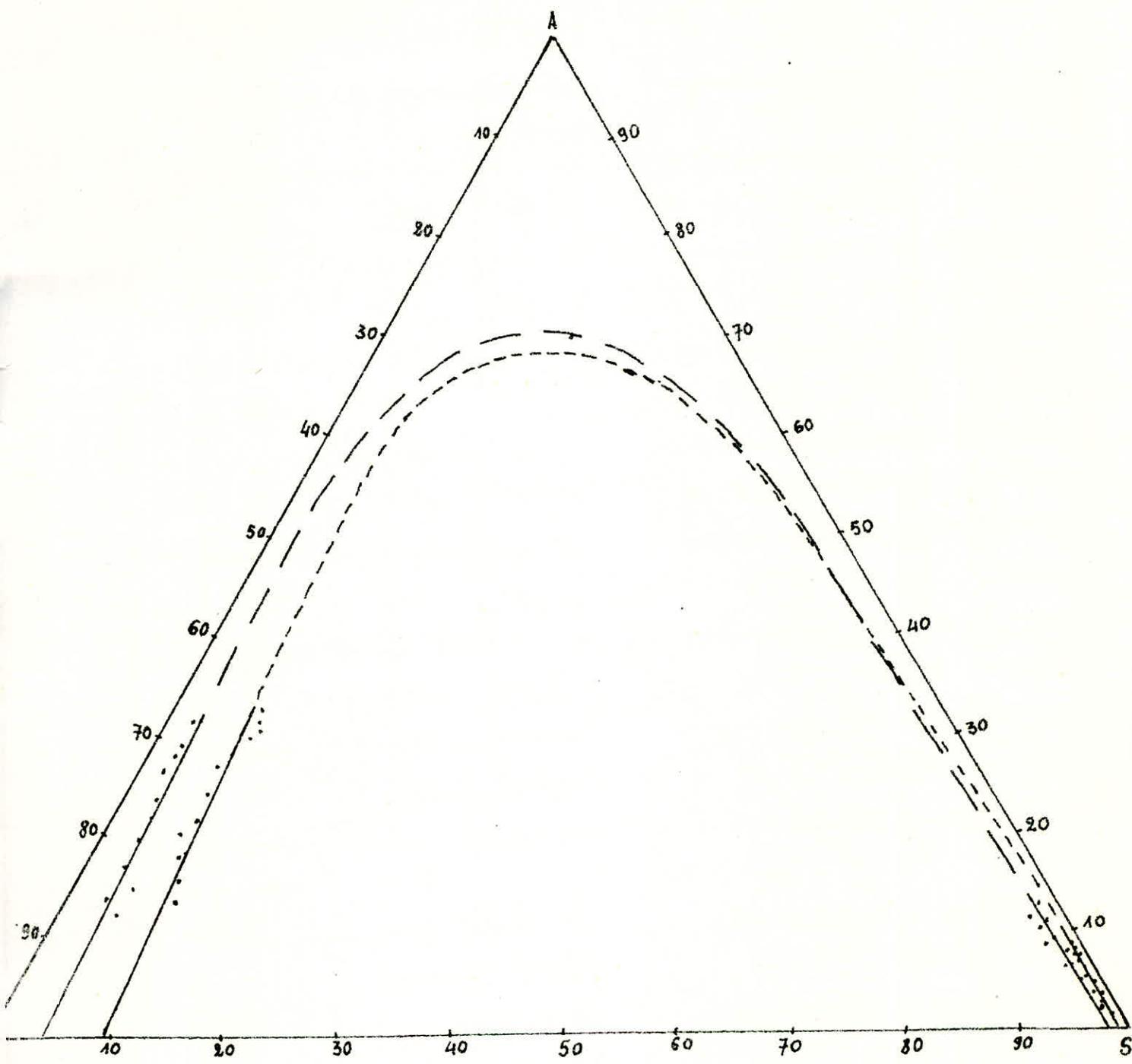
30

40

Courbe 2 : Distribution en Aromatiques

- : avec le D.M.S.O
- x— : avec la N-MP
- - - : courbes plus probables





Courbe 5 : Diagrammes de miscibilité des Aromatiques

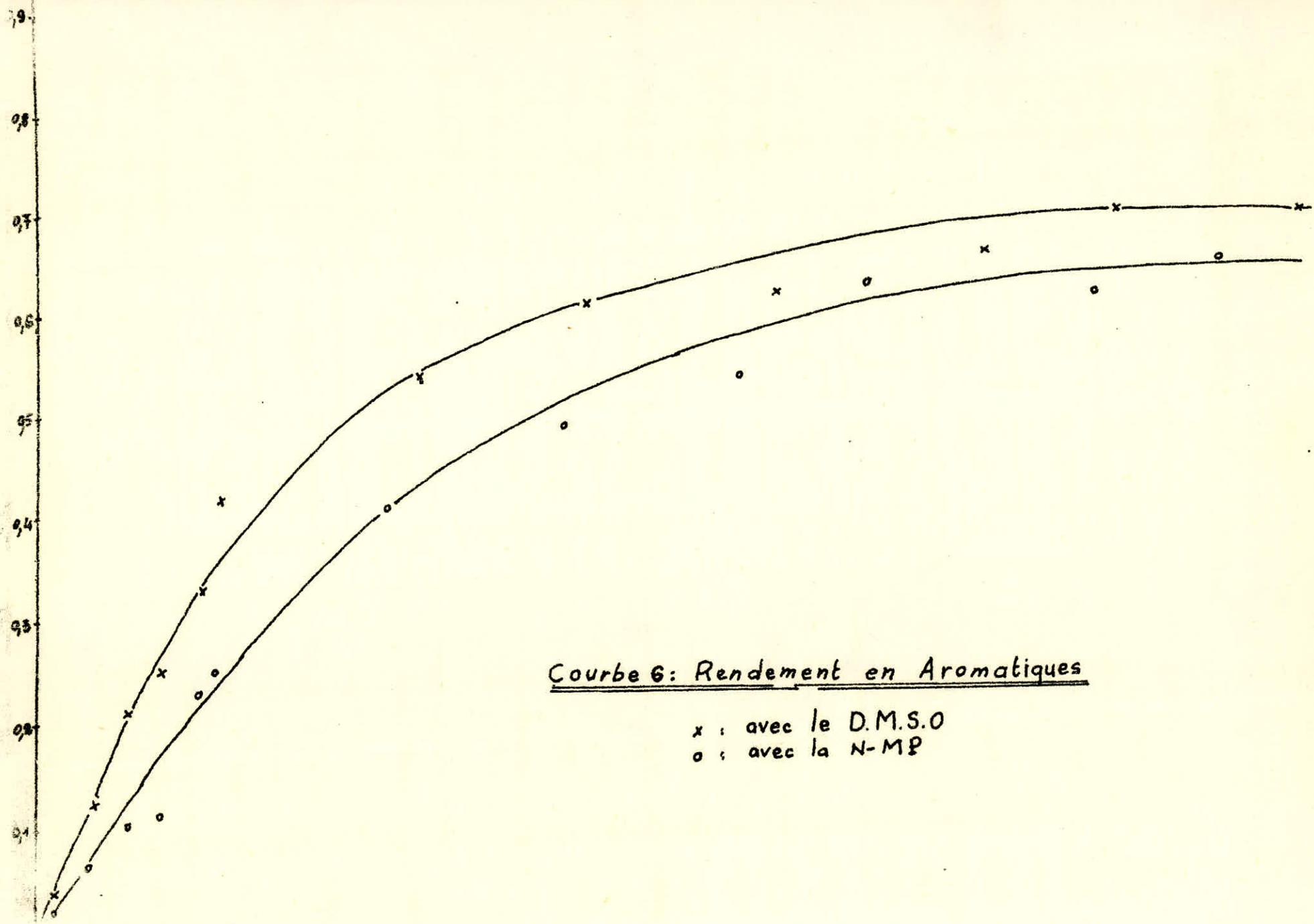
— — — — — : avec le D.M.S.O
 - - - - - : avec la N-MP

	e_A	$\frac{S}{C}$
E_1	4,19%	14,33
E_2	13,63%	43,70
E_3	22,80%	72,66
E_4	26,18%	97,30
E_5	34,58%	130,95
E_6	43,34%	144,91
E_7	55,18%	290,75
E_8	62,46%	435,48
E_9	63,51%	584,50
E_{10}	67,06%	747,53
E_{11}	71,16%	854,03
E_{12}	71,72%	996,57

Tableau (9)

	e_A	$\frac{S}{C}$
E_1	2,58%	13,85
E_2	7,53%	40,68
E_3	11,90%	68,94
E_4	17,23%	96,59
E_5	24,90%	124,44
E_6	26,73%	138,92
E_7	42,21%	273,94
E_8	50,40%	414,50
E_9	55,71%	554,08
E_{10}	64,19%	656,05
E_{11}	63,06%	833,17
E_{12}	67,89%	932,01

Tableau (10)



Courbe 6: Rendement en Aromatiques

x : avec le D.M.S.O
o : avec la N-MP

4.1.5. Méthode de mesure par indices de réfraction

Dans cette partie de notre travail, nous avons tenté une ébauche sur l'éventualité d'utilisation de la méthode de routine, moins onéreuse et plus rapide, celle de déterminer la composition en A des extraits et des raffinats à partir de courbes de corrélation donnant l'indice de réfraction en fonction de la composition en A (x_A).

Pour cela nous avons relevé, pour chaque expérience, l'indice de réfraction des extraits et des raffinats avec et sans solvant; et nous avons tracé alors les courbes: $n_D^{20} = f(x_A)$ et $n_D^{20} = f(y_A)$ pour voir si la relation qui lie l'indice de réfraction et la composition en A des phases, aussi bien avec que sans solvant, pourrait être simple voire linéaire.

Les valeurs relevées sont consignées dans les tableaux (11) pour le D.M.S.O et (12) pour la N-M.P, et les courbes obtenues, sur les graphes (7) et (8) respectivement.

4.2. Système B.T.X - non B.T.X

Nous avons refait exactement tout le travail que pour le système Aromatiques-non Aromatiques, en considérant uniquement les B.T.X comme soluté A et tout le reste de la charge comme diluant B : c'est-à-dire qu'en plus de ce qui n'est pas aromatique, nous ajoutons l'éthylbenzène et les aromatiques en C_9+ .

Les résultats numériques et leurs représentations graphiques sont donnés comme suit:

4.2.1. Sélectivité

Tableaux (13) pour le D.M.S.O et (14) pour la N-M.P; et courbe(9).

4.2.2. Distribution

Tableaux (15) et (16) respectivement pour le D.M.S.O et la N-M.P, et courbe(10).

4.2.3. Diagrammes de miscibilité

Tableaux (15) et (16), et courbes (11) et (12) pour le D.M.S.O et la N-M.P respectivement; la courbe(13), présentant les deux diagrammes simultanément, a été ajoutée dans l'optique d'offrir une comparaison plus nette et plus rapide.

	x_A	n_D^{20}	
		E_S	E
exp.1	87,46	1,4828	1,4926
exp.2	86,32	1,4830	1,4890
exp.3	83,97	1,4816	1,4875
exp.4	81,70	1,4820	1,4841
exp.5	78,37	1,4815	1,4750
exp.6	75,85	1,4812	1,4776
exp.7	74,35	1,4800	1,4770
exp.8	69,27	1,4810	1,4710
exp.9	66,52	1,4784	1,4690
exp.10	63,38	1,4783	1,4650
exp.11	62,36	1,4790	1,4655
exp.12	61,88	1,4784	1,4620

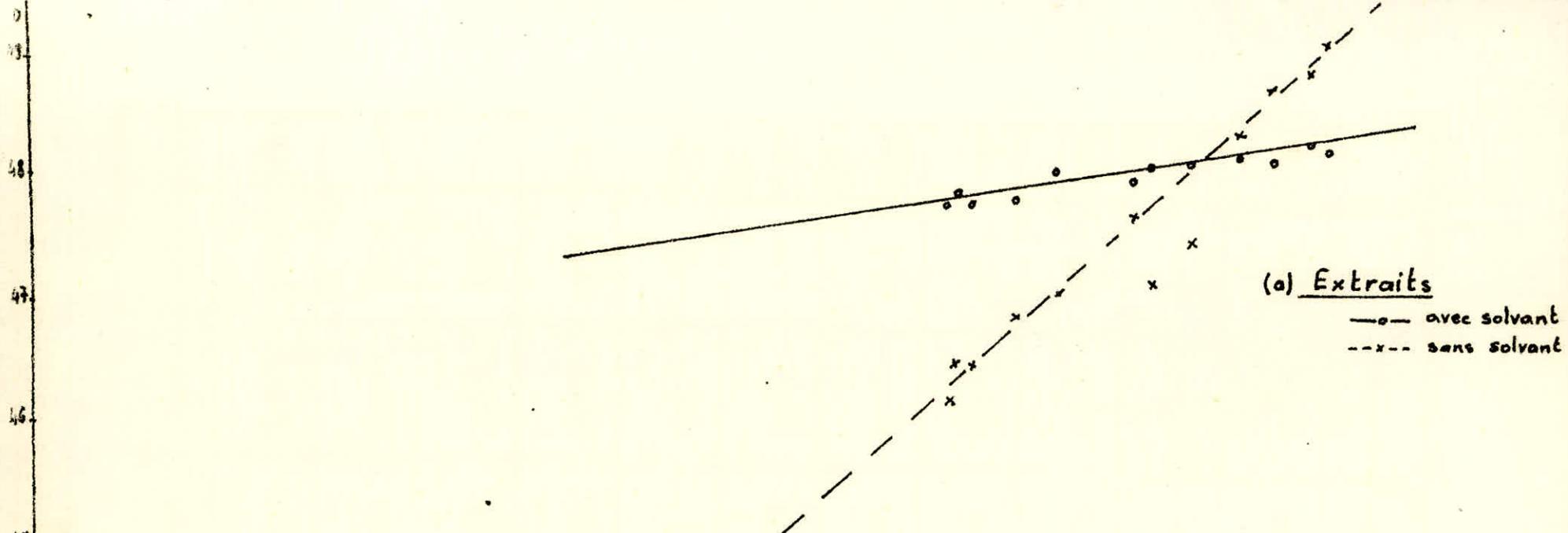
	y_A	n_D^{20}	
		R_S	R
exp.1	34	1,4333	1,4298
exp.2	32,74	1,4274	1,4264
exp.3	30,06	1,4250	1,4245
exp.4	29,34	1,4240	1,4230
exp.5	27,42	1,4220	1,4241
exp.6	25,06	1,4214	1,4220
exp.7	22,68	1,4166	1,4190
exp.8	20,63	1,4160	1,4180
exp.9	17,50	1,4120	1,4149
exp.10	15,67	1,4113	1,4126
exp.11	13,92	1,4095	1,4100
exp.12	12,78	1,4070	1,4123

Tableau (11)

	x_A	n_D^{20}	
		E_S	E
exp.1	90,09	1,4550	1,4950
exp.2	88,25	1,4630	1,4825
exp.3	85,18	1,4620	1,4818
exp.4	84,14	1,4610	1,4800
exp.5	83,95	1,4608	1,4750
exp.6	82,77	1,4615	1,4802
exp.7	80,17	1,4610	1,4775
exp.8	76,10	1,4609	1,4755
exp.9	70,05	1,4610	1,4718
exp.10	68,00	1,4597	1,4690
exp.11	65,16	1,4593	1,4675
exp.12	64,18	1,4600	1,4591

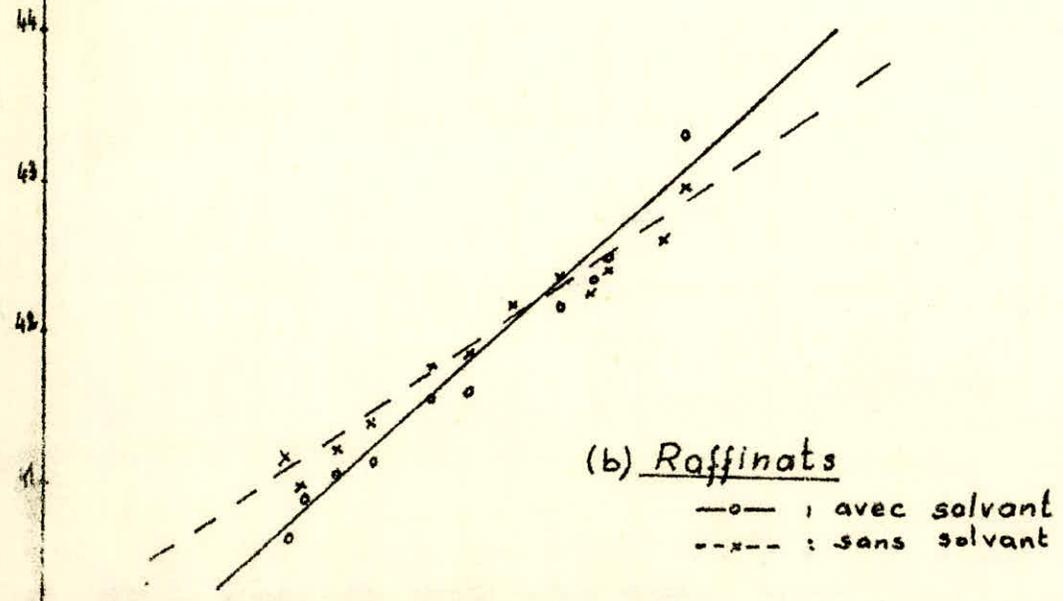
	y_A	n_D^{20}	
		R_S	R
exp.1	41,31	1,4342	1,4348
exp.2	38,97	1,4328	1,4310
exp.3	36,04	1,4320	1,4295
exp.4	34,95	1,4300	1,4284
exp.5	33,97	1,4284	1,4255
exp.6	32,87	1,4270	1,4240
exp.7	29,20	1,4230	1,4212
exp.8	26,20	1,4185	1,4150
exp.9	21,89	1,4160	1,4133
exp.10	20,32	1,4139	1,4115
exp.11	19,86	1,4150	1,4095
exp.12	17,17	1,4086	1,4064

Tableau (12)



(a) Extraits
 —○— avec solvant
 ---x--- sans solvant

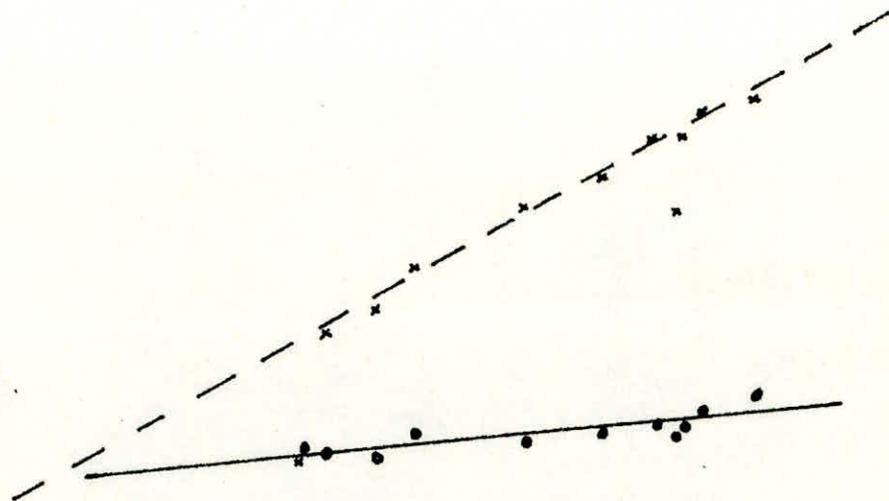
Courbe 7: $n_D^{20} = f(x_A)$ avec le D.M.S.O pour Aromatiques



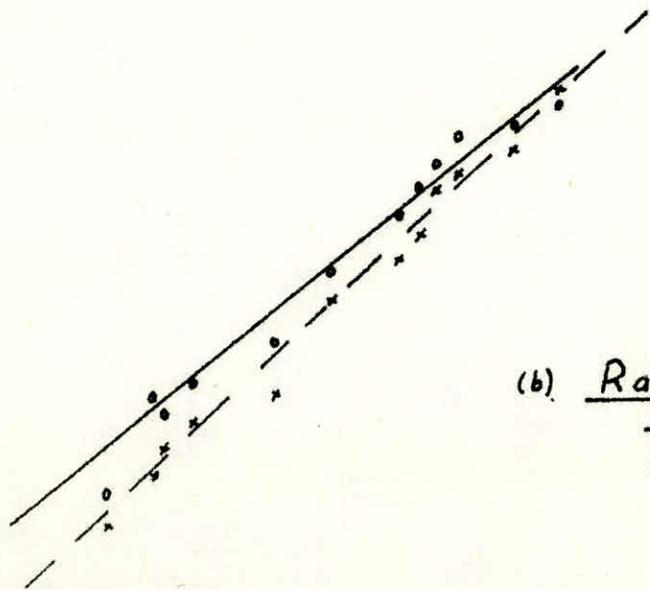
(b) Raffinats
 —○— : avec solvant
 ---x--- : sans solvant

(a) Extraits

—○— : avec solvant
--x-- : sans solvant



Courbe 8 : $\pi_0^{20} = f\left(\frac{x_A}{y_A}\right)$ avec la N-MD pour Aromatiques



(b) Raffinats

—○— : avec solvant
--x-- : sans solvant

$y_A \cdot 10^{-4}$

	x_A	x_B
E_1	66,10	33,90
E_2	64,05	35,95
E_3	61,00	39,00
E_4	57,19	42,81
E_5	52,24	47,76
E_6	51,57	48,43
E_7	48,10	51,90
E_8	44,94	55,06
E_9	45,28	54,72
E_{10}	42,78	57,22
E_{11}	39,02	60,98
E_{12}	34,01	65,99

	y_A	y_B
R_1	24,04	75,96
R_2	22,68	77,32
R_3	20,66	79,34
R_4	18,00	82,00
R_5	17,60	82,40
R_6	15,00	85,00
R_7	12,46	87,54
R_8	11,32	88,68
R_9	9,85	90,15
R_{10}	9,11	90,99
R_{11}	8,03	91,97
R_{12}	6,98	93,02

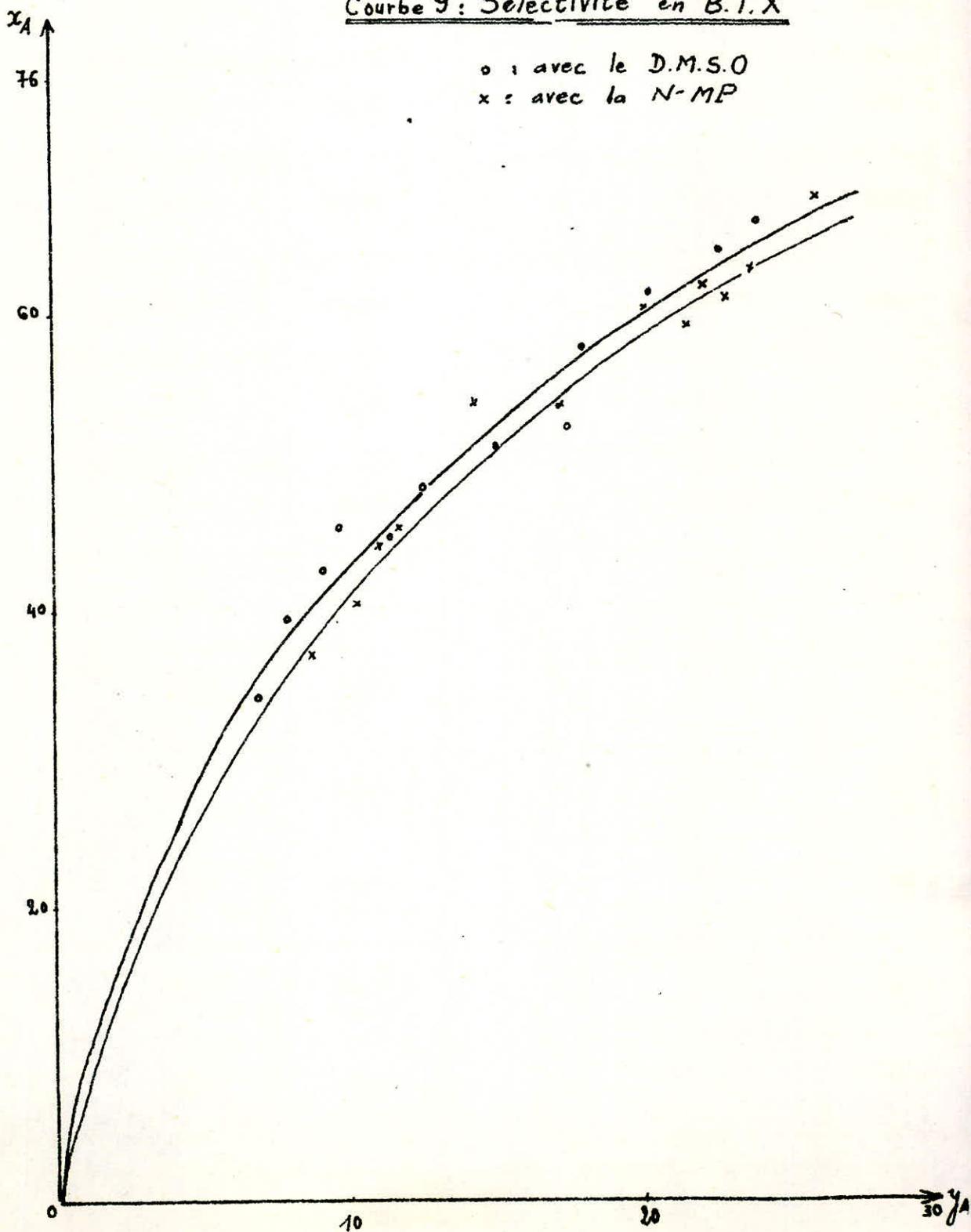
Tableau (13)

	x_A	x_B
E ₁	67,90	32,10
E ₂	62,69	37,31
E ₃	60,96	39,04
E ₄	61,90	38,10
E ₅	59,20	40,80
E ₆	60,09	39,91
E ₇	53,86	46,14
E ₈	54,06	45,14
E ₉	45,59	54,41
E ₁₀	44,12	55,88
E ₁₁	40,81	59,19
E ₁₂	36,93	63,07

	y_A	y_B
R ₁	26,03	73,97
R ₂	23,78	76,22
R ₃	22,91	77,09
R ₄	22,57	77,43
R ₅	21,66	78,34
R ₆	20,18	79,82
R ₇	17,11	82,29
R ₈	14,28	85,73
R ₉	11,69	88,31
R ₁₀	11,08	88,92
R ₁₁	10,27	89,73
R ₁₂	8,69	91,31

Tableau (14)

Courbe 9: Sélectivité en B.T.X



	X_A	X_B	X_S
E_1	9,64	4,94	85,42
E_2	8,45	4,74	86,80
E_3	8,19	5,23	86,58
E_4	6,78	5,08	88,14
E_5	6,31	5,77	87,92
E_6	6,22	5,83	87,95
E_7	4,49	4,85	90,66
E_8	3,46	4,23	92,31
E_9	2,79	3,78	93,83
E_{10}	2,31	3,08	94,61
E_{11}	1,99	3,10	94,91
E_{12}	1,54	2,98	95,48

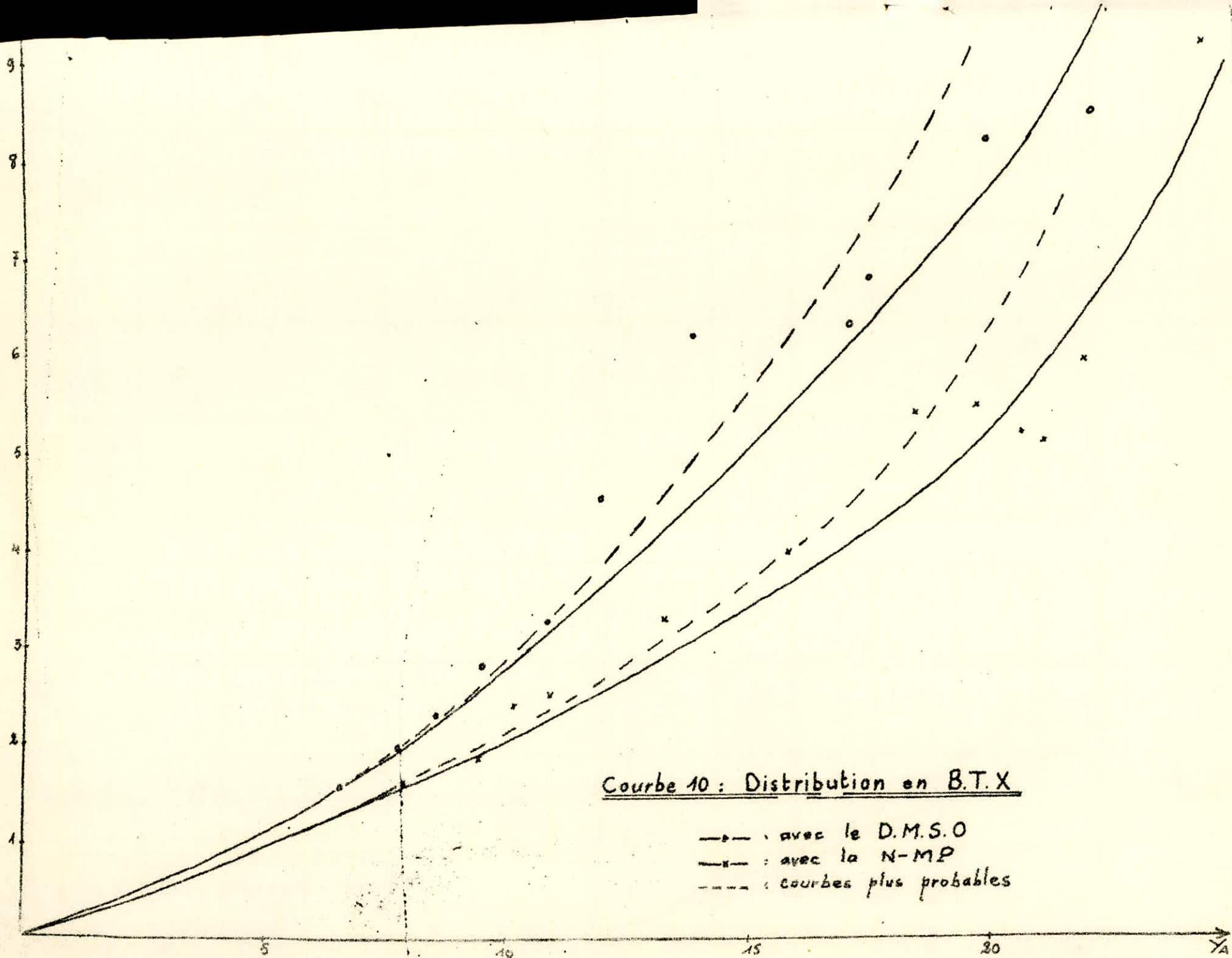
	Y_A	Y_B	Y_S
R_1	23,27	73,53	3,19
R_2	22,19	75,65	2,17
R_3	20,06	77,05	2,88
R_4	17,56	79,98	2,47
R_5	17,19	80,47	2,35
R_6	14,52	82,28	3,20
R_7	11,99	84,25	3,76
R_8	10,86	85,11	4,03
R_9	9,49	86,94	5,57
R_{10}	8,57	85,61	5,82
R_{11}	7,75	88,85	3,40
R_{12}	6,60	88,06	5,34

Tableau (15)

	X_A	X_B	X_S
E_1	9,21	4,35	86,44
E_2	5,94	3,53	90,53
E_3	5,10	3,26	91,64
E_4	5,22	3,21	91,57
E_5	5,48	3,77	90,75
E_6	5,41	3,59	91,00
E_7	3,97	3,37	92,66
E_8	3,27	2,78	93,95
E_9	2,50	2,98	94,52
E_{10}	2,43	3,07	94,50
E_{11}	1,82	2,63	95,55
E_{12}	1,60	2,73	95,67

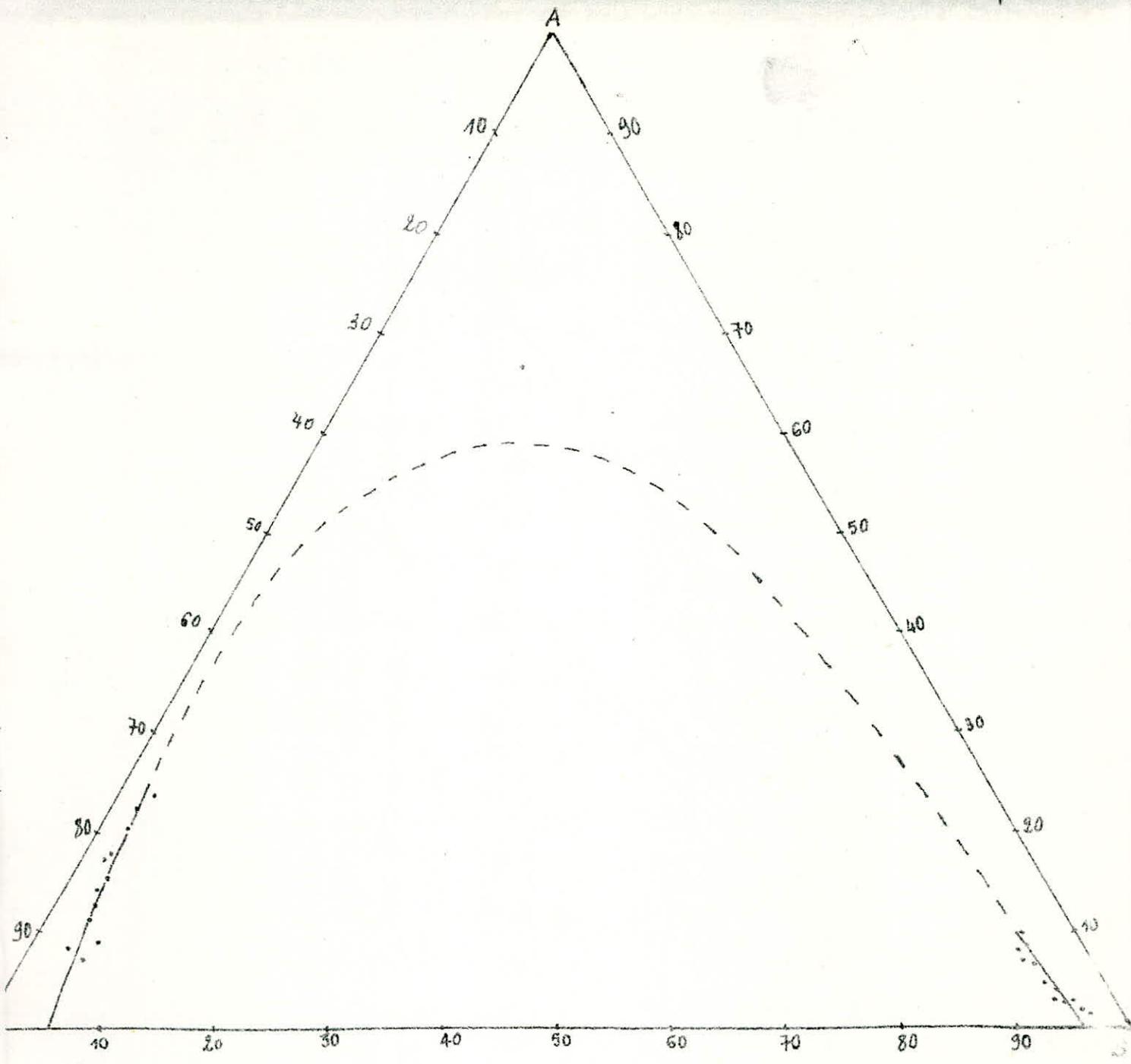
	Y_A	Y_B	Y_S
R_1	24,45	69,47	6,08
R_2	22,02	70,57	7,41
R_3	21,17	71,23	7,60
R_4	20,72	71,09	8,21
R_5	19,85	71,78	8,37
R_6	18,56	73,41	8,03
R_7	15,91	77,11	6,98
R_8	13,26	79,72	7,02
R_9	10,88	82,25	6,87
R_{10}	10,17	81,63	8,20
R_{11}	9,46	82,65	7,89
R_{12}	7,91	83,14	8,95

Tableau (16)

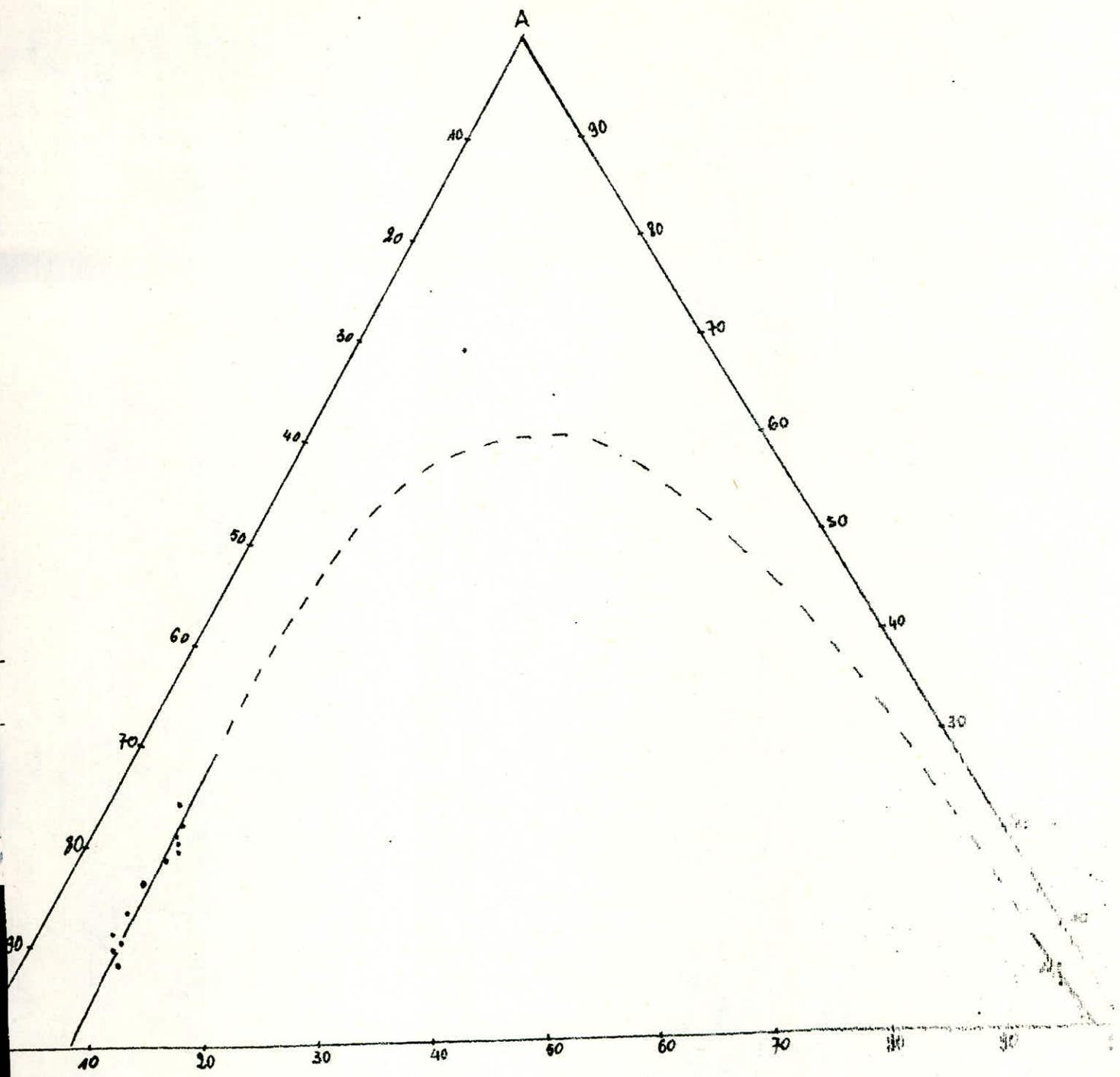


Courbe 10 : Distribution en B.T.X

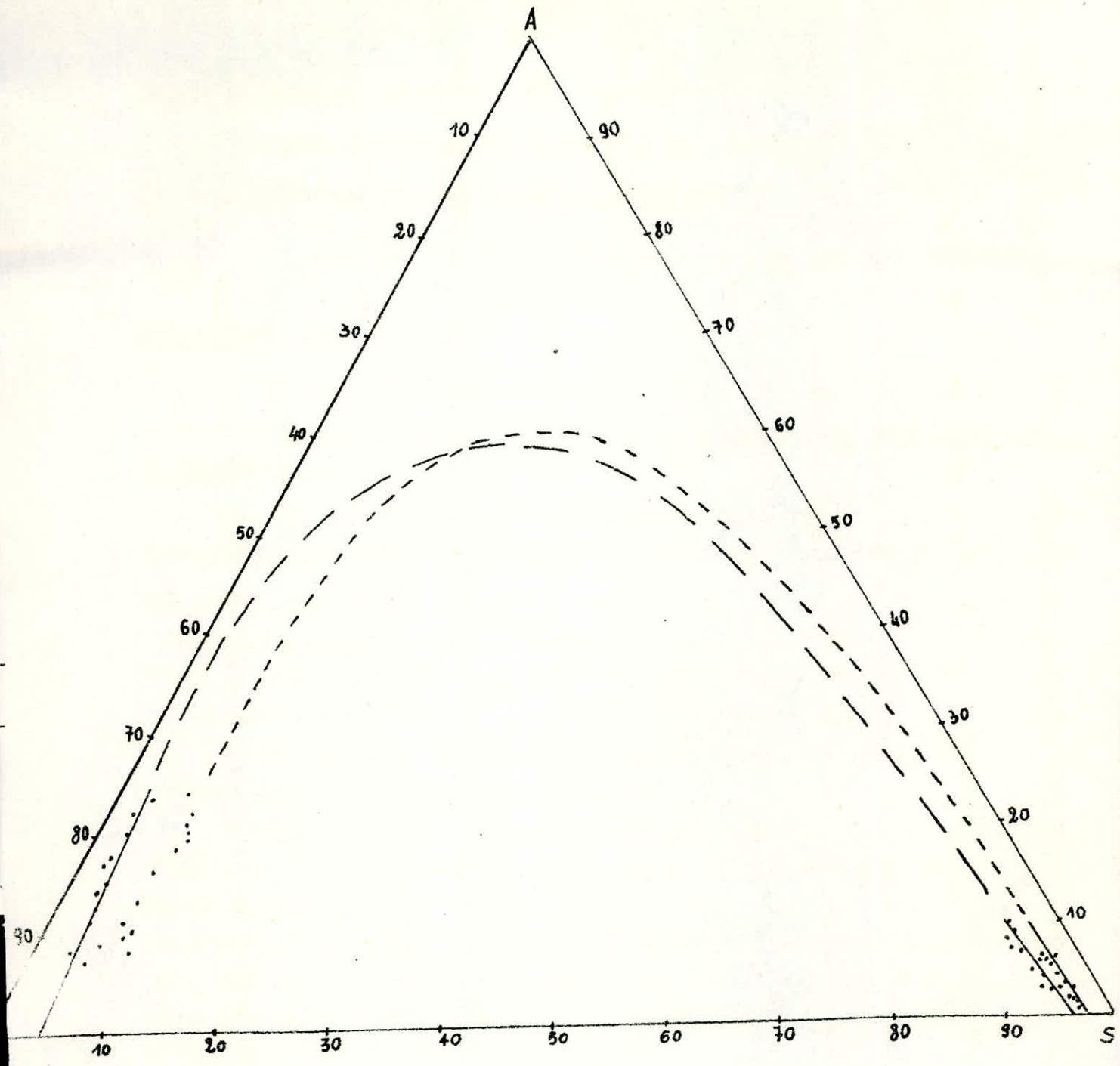
- : avec le D.M.S.O
- x— : avec la N-MP
- - - : courbes plus probables



Courbe 11: Diagramme de miscibilité des B.T.X
par le D.M.S.O à 20°C et 1 atm.



Courbe 12: Diagramme de miscibilité des B.T.X
par la N-MP à 20°C et 1atm.



Courbe 13 : Diagrammes de miscibilité des B.T.X à 20°C et 1atm.

— — — : avec le D.M.S.O
 - - - - : avec la N-M.P

4.2.4. Rendement en B.T.X

Tableaux (17) pour le D.M.S.O et (18) pour la N-M.P, et courbe(14).

4.2.5. Méthode de mesure par indices de réfraction

Tableaux (19) et (20) respectivement pour le D.M.S.O et la N-M.P, et courbes (15) et (16) dans le même ordre.

4.3. Approche de l'équilibre

Dans un but d'initiation à la recherche scientifique, nous avons essayé de déterminer l'approche de l'équilibre thermodynamique moyennant certaines hypothèses.

Pour cela, à partir de nos résultats expérimentaux, nous avons supposé l'équilibre atteint et calculé les coefficients d'équilibre k_A et k_S donnés par les relations:

$$\boxed{X_A = k_A \cdot Y_A} \quad \text{et} \quad \boxed{X_S = k_S \cdot Y_S}$$

Les résultats des calculs sont portés dans les tableaux (21) pour le D.M.S.O et (22) pour la N-M.P.

Nous avons alors reporté ces résultats sur un système d'axes triangulaires avec en abscisses les Y et en ordonnées les k, et essayé d'approximer les courbes obtenues par des droites en cherchant, par la méthode des moyennes (voir partie annexe), la position -c'est-à-dire la pente et l'ordonnée à l'origine- minimisant les écarts par rapport à nos points expérimentaux. Les droites ainsi déterminées sont tracées sur les courbes (17) et (18) pour le D.M.S.O, et (19) et (20) pour la N-M.P.

Ensuite, nous avons supposé que la branche des raffinats, sur nos diagrammes de miscibilité, était exacte; et alors à partir de quelques points pris sur celle-ci, nous avons lu leurs compositions Y_A^i et Y_S^i , nous nous sommes reporté aux droites et nous avons déterminé les valeurs des k_A^i et k_S^i correspondantes.

Enfin, connaissant les k_A^i , k_S^i , Y_A^i et Y_S^i , nous avons calculé, en revenant aux équations d'équilibre précédentes, les compositions X_A^i et X_S^i des extraits en équilibre avec les raffinats R_1 . Ce qui nous a donné l'autre bran-

che du diagramme dans chacun des cas. Tableaux (23) et (24), et courbes (21), (22).

5. Interprétation des résultats

Pour que l'interprétation que nous donnerons soit objective, nous estimons nécessaire de l'insérer dans les conditions réelles de travail. C'est pourquoi nous tenons d'abord à signaler certaines défaillances expérimentales et contraintes matérielles, que nous avons rencontré tout au long de notre travail, qui sont sources d'erreurs et se situent à deux niveaux.

5.1. Appareillage et manipulation

La faible capacité des ampoules à décanter et des béciers de récupération, nous a contraint, comme vous avez pu le constater sur le schéma du mode opératoire, d'abord d'opérer avec de faibles quantités de charge mais aussi, et surtout, d'effectuer le lavage en deux étapes ce qui a augmenté les pertes en solvant et en produits.

D'ailleurs, on peut le constater sur les tableaux (3) et (4) des pesées, que pour les taux de solvant élevés, la différence entre les masses des phases avec et sans solvant nous donne des masses supérieures à celles de solvant et d'eau ajoutées; ce qui implique qu'une partie des aromatiques passait dans l'eau de lavage.

Ensuite, l'agitation manuelle provoquait une tension de vapeur assez importante au sein des ampoules à décanter et par suite des pertes surtout en non aromatiques.

Enfin la formation d'émulsions lors du lavage, dans le cas de la N-M.P, aurait contribué à l'augmentation des masses des extraits sans solvant, notamment pour les faibles taux de solvant où le phénomène était très notable.

5.2. Analyses

Nous avons déjà signalé que l'analyse des échantillons de nos extraits et nos raffinats était faite à l'I.A.P de Dar-El-Beida. Il fallait donc, dans un premier temps, rassembler un bon nombre d'échantillons avant de les emmener; ce qui a nécessité un stockage à notre niveau, et comme nous ne disposions pas de frigidaire les échantillons stagnaient à température ambiante.

La seconde étape consistait à les transporter, et là nous avons constaté, qu'à cause des secousses et de la température, la tension de vapeur dan-

les flacons devenait importante.

Enfin, le séjour plus ou moins long des échantillons à l'I.A.P, car suivant la disponibilité de l'appareillage utilisé souvent pour des analyses plus urgentes et prioritaires, a également contribué pour une bonne part à la variation des compositions; ceci notamment pour les échantillons de nos trois premières expériences qui ont stagné plus de trois semaines.

5.3. Comparaison des deux solvants

Ces défaillances pratiques vues, si l'on se réfère de plus aux conditions opératoires, à savoir température et pression ambiantes et extraction en un seul étage, nous estimons avoir obtenu des résultats assez valables pour pouvoir comparer les deux solvants.

Ainsi, les différents tableaux de valeurs et les courbes correspondantes, surtout à la distribution, la sélectivité et le rendement, nous permettent d'affirmer que, toutes choses supposées égales par ailleurs, le D.M.S.O donne de meilleurs résultats.

Notons cependant que vis-à-vis du système B.T.X - non B.T.X, en se référant à la courbe(9) de sélectivité, l'écart entre les deux courbes est moins important que pour le système Aromatiques-non Aromatiques, ce qui voudrait dire que la N-M.P est plus sélective pour les B.T.X que pour les aromatiques supérieurs.

D'autre part, les deux solvants donnent de meilleurs rendements pour le second système que pour le premier; ce qui pourrait nous emmener à penser que la solubilité des B.T.X dans les deux solvants est plus élevée que celle des aromatiques plus lourds. Donc, la rentabilité de tout processus extractif opérant avec l'un de ces deux solvants, est d'autant meilleure que la composition de la charge est faible en éthylbenzène et aromatiques en C₉+.

Enfin, si on se réfère à des données bibliographiques [2], la N-M.P présente toutefois l'avantage d'être utilisable aussi bien en extraction par solvant qu'en distillation extractive; et de plus le pourcentage d'eau d'appoint peut aller jusqu'à 20%, ce qui pourrait réduire le coût de fonctionnement.

Elle offre aussi un dernier avantage par rapport au D.M.S.O, celui d'avoir un plus bas point de fusion ce qui permet une économie d'énergie et une facilité de manipulation plus grande. En effet, le problème de cristallisation du D.M.S.O s'est posé à nous et a même faillit bloquer notre travail.

5.4. Méthode de mesure par indices de réfraction

Tout ce que nous pouvons dire sur cette ébauche, c'est que les points expérimentaux se distribuent assez linéairement; et que la linéarité est plus vérifiée dans le cas des phases avec solvant que sans solvant.

Ceci serait sans doute dû aux traces d'eau de lavage, car les quelques points qui s'écartent des droites ont des valeurs d'indice plus faibles que les autres.

Il est donc assez probable pour que cette méthode puisse être utilisée encore faut-il trouver les paraffines composant la majorité de la partie non aromatique de la charge (2 et 3 méthylpentane, 2 et 3 méthylhexane et méthylcyclopentane) pour constituer une charge similaire à celle traitée.

5.5. Approche de l'équilibre

Il serait prétentieux de notre part, d'avancer un point de vue formel, du fait que l'étude que nous avons fait n'est qu'une esquisse assez incomplète; et qu'il serait plus logique de suggérer quelques améliorations de la méthode afin que si ce travail est repris les semestres à venir, le phénomène sera mieux cerné.

Pour cela, nous proposons qu'au lieu de travailler avec deux compositions et considérer la troisième comme le complément à 100 de celles-ci, mais plutôt de calculer les trois coefficients d'équilibre ce qui donne trois points sur le diagramme de miscibilité au lieu d'un, et voir alors si la partie hypothétique du diagramme se situe à l'intérieur ou en dehors des triangles formés par la série de triplet de points.

D'autre part, soit d'approximer les courbes expérimentales des k_1 par des droites calculées par la méthode des moindres carrés, plus rigoureuse que celle utilisée dans notre cas; soit de les approximer par des courbes plus probables, nous pensons notamment à des branches d'hyperboles.

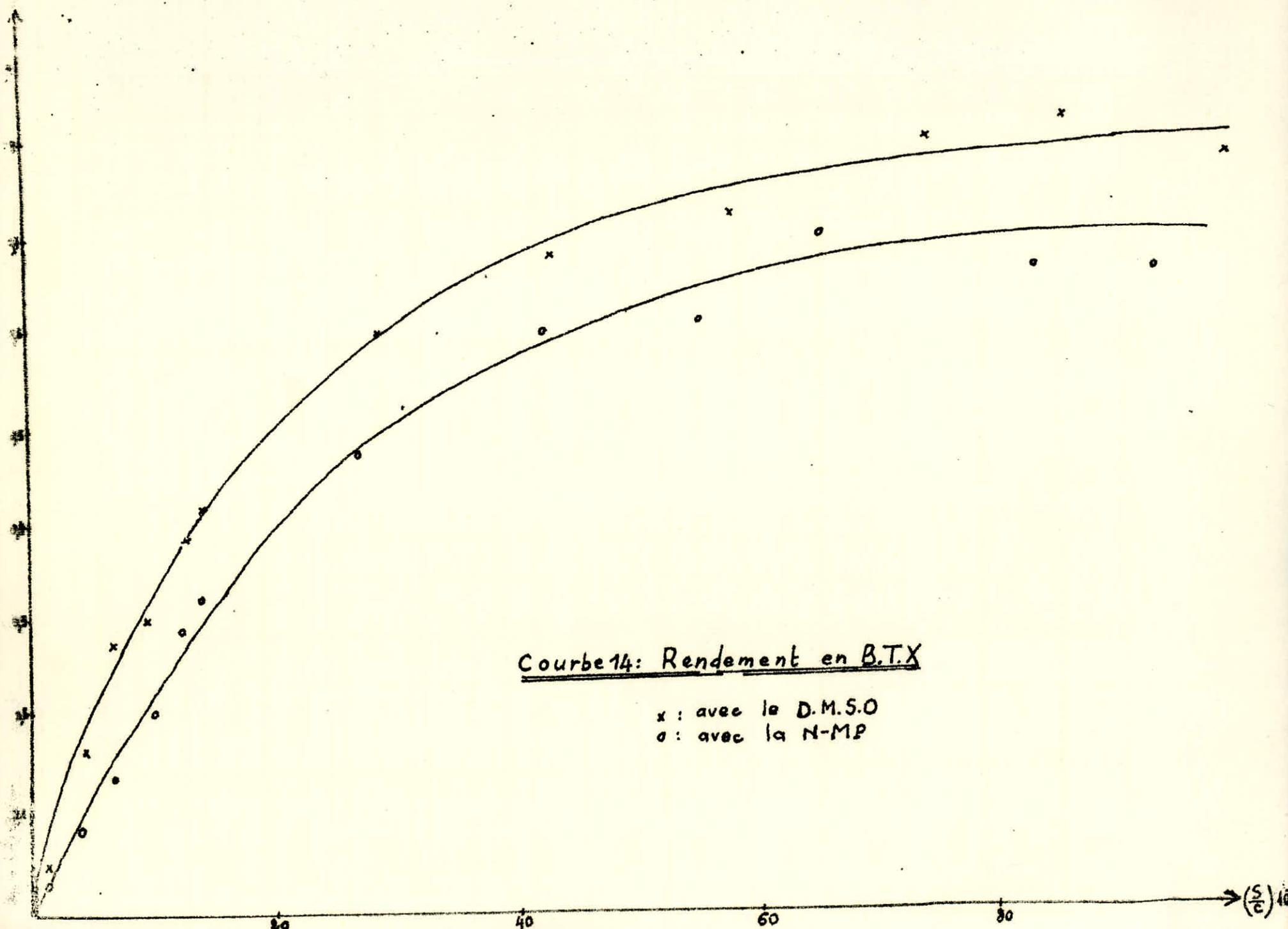
Toutefois, notre ébauche nous a permis de constater que les points calculés suivaient la même allure que notre branche hypothétique ou tout du moins dans un domaine pas trop éloigné de nos points expérimentaux.

	e_A	$\frac{S}{C}$
E_1	5,43	14,33
E_2	17,04	43,70
E_3	27,91	72,66
E_4	30,88	97,30
E_5	38,84	130,95
E_6	42,59	144,91
E_7	60,16	290,75
E_8	68,28	435,48
E_9	72,58	584,50
E_{10}	80,74	747,53
E_{11}	82,27	854,05
E_{12}	77,31	996,57

Tableau (17)

	e_A	$\frac{S}{C}$
E_1	3,27	13,85
E_2	9,01	40,68
E_3	14,35	68,94
E_4	21,35	96,59
E_5	29,59	124,44
E_6	32,69	138,92
E_7	47,78	273,94
E_8	60,33	414,50
E_9	61,10	554,08
E_{10}	70,19	656,05
E_{11}	66,56	833,47
E_{12}	65,85	932,04

Tableau (18)



Courbe 14: Rendement en B.T.X

x : avec le D.M.S.O
o : avec la N-MP

	x_A	n_D^{20}	
		E_S	E
exp.1	66,10	1,4828	1,4926
exp.2	64,05	1,4830	1,4890
exp.3	61,00	1,4816	1,4875
exp.4	57,19	1,4820	1,4841
exp.5	52,24	1,4815	1,4750
exp.6	51,57	1,4812	1,4776
exp.7	48,10	1,4800	1,4770
exp.8	44,94	1,4810	1,4710
exp.9	45,28	1,4784	1,4690
exp.10	42,78	1,4783	1,4650
exp.11	39,02	1,4790	1,4655
exp.12	34,01	1,4784	1,4620

	y_A	n_D^{20}	
		R_S	R
exp.1	24,04	1,4333	1,4298
exp.2	22,68	1,4274	1,4264
exp.3	20,66	1,4250	1,4245
exp.4	18,00	1,4240	1,4230
exp.5	17,60	1,4220	1,4241
exp.6	15,00	1,4214	1,4220
exp.7	12,46	1,4166	1,4190
exp.8	11,32	1,4160	1,4180
exp.9	9,85	1,4120	1,4149
exp.10	9,11	1,4113	1,4126
exp.11	8,03	1,4095	1,4100
exp.12	6,98	1,4070	1,4123

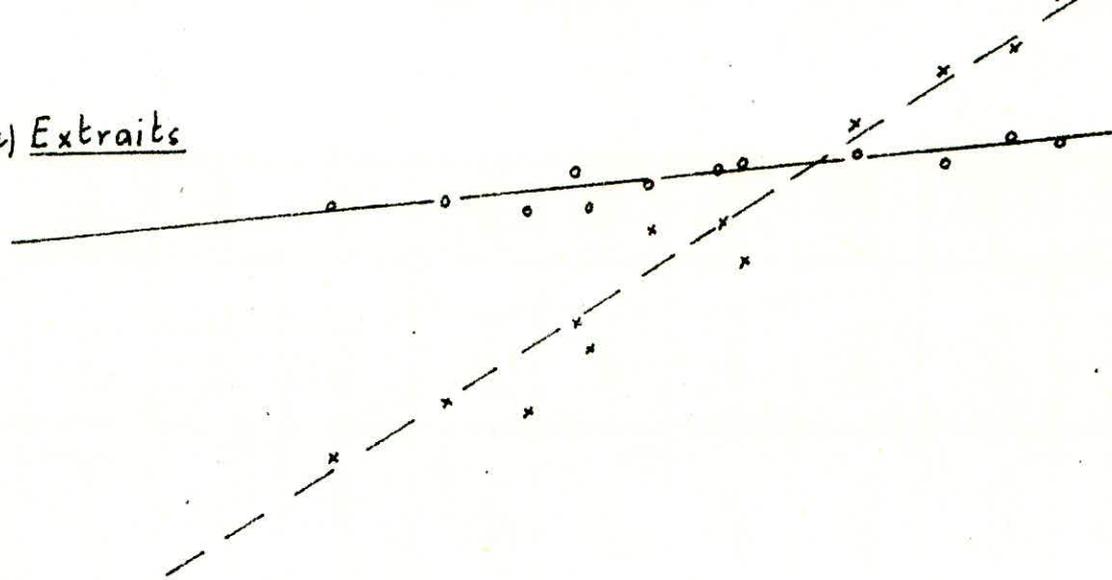
Tableau (19)

	x_A	n_D^{20}	
		E_S	E
exp.1	67,90	1,4550	1,4950
exp.2	62,69	1,4630	1,4825
exp.3	60,96	1,4620	1,4818
exp.4	61,90	1,4610	1,4800
exp.5	59,20	1,4608	1,4750
exp.6	60,09	1,4615	1,4802
exp.7	53,86	1,4610	1,4775
exp.8	54,06	1,4609	1,4755
exp.9	45,59	1,4610	1,4718
exp.10	44,12	1,4597	1,4690
exp.11	40,81	1,4593	1,4675
exp.12	36,93	1,4600	1,4591

	y_A	n_D^{20}	
		R_B	R
exp.1	26,03	1,4342	1,4348
exp.2	23,78	1,4328	1,4310
exp.3	22,91	1,4320	1,4295
exp.4	22,57	1,4300	1,4284
exp.5	21,66	1,4284	1,4255
exp.6	20,18	1,4270	1,4240
exp.7	17,11	1,4230	1,4212
exp.8	14,27	1,4185	1,4150
exp.9	11,69	1,4160	1,4133
exp.10	11,08	1,4139	1,4115
exp.11	10,27	1,4150	1,4095
exp.12	8,69	1,4086	1,4064

Tableau (20)

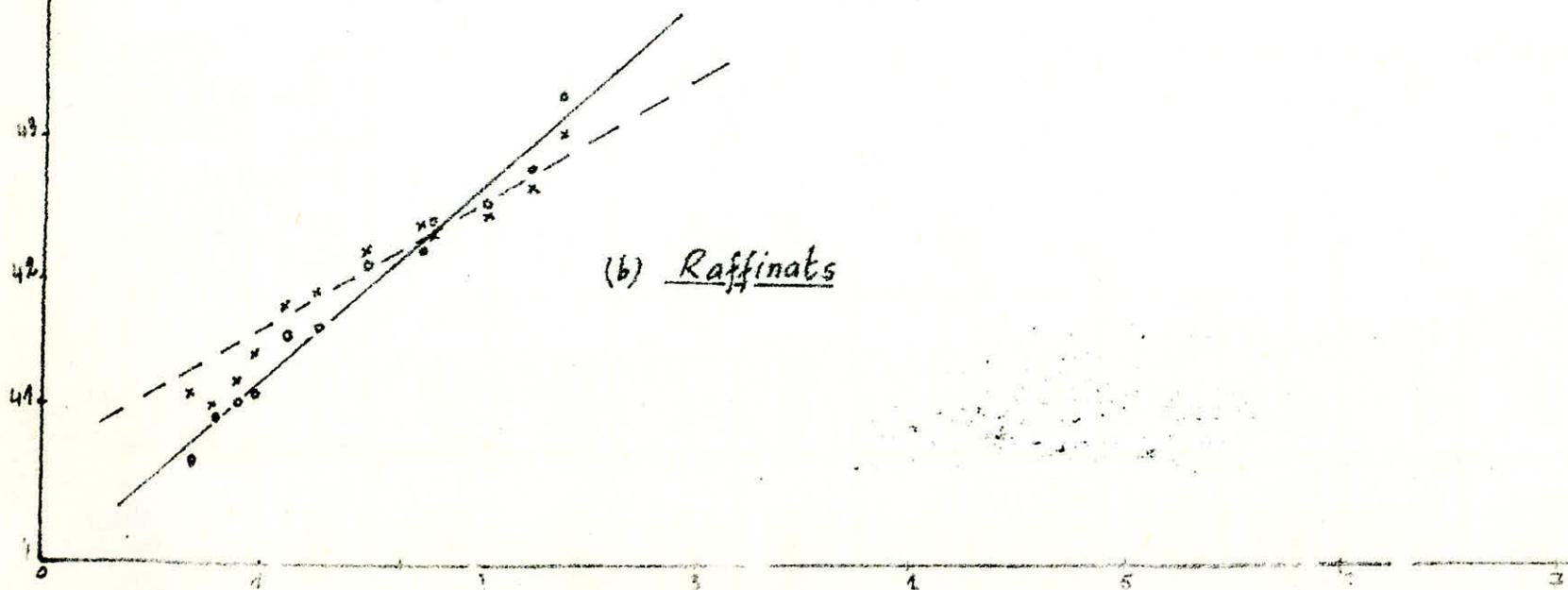
(a) Extraits



Courbe 15 : $n_D^{20} = f(x_A/y_A)$ avec le D.M.S.O pour B.T.X

—○— : avec solvant
--x-- : sans solvant

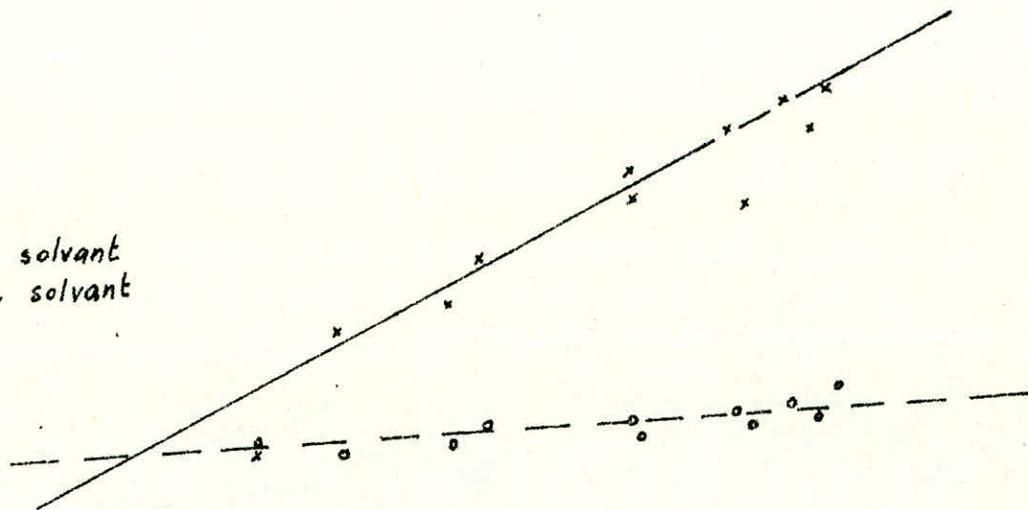
(b) Raffinats



n_D^{20}
47

(a) Extraits

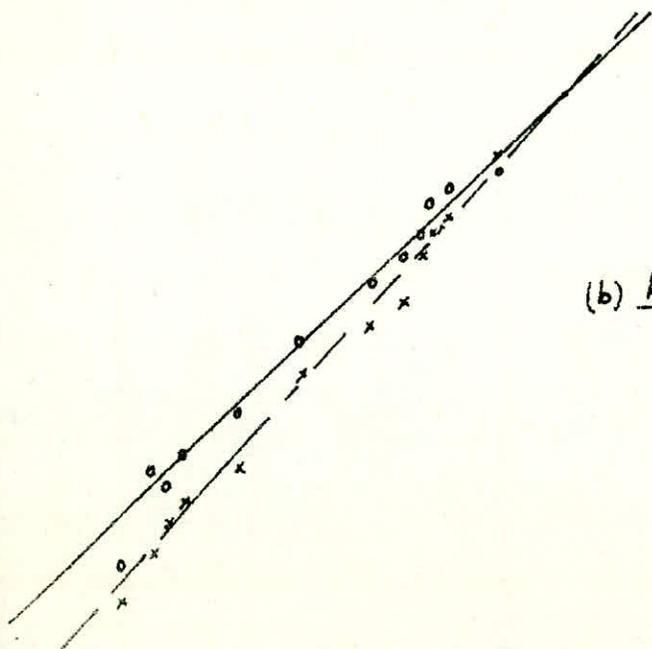
-x- : sans solvant
-o- : avec solvant



Courbe 16 : $n_D^{20} = f\left(\frac{x_A}{y_A}\right)$ avec la N-MP pour B.T.X

(b) Raffinats

-o- : avec solvant
-x- : sans solvant



	X_A	Y_A	k_A
E_1, R_1	12,75	32,91	0,38
E_2, R_2	11,39	32,03	0,35
E_3, R_3	11,26	29,19	0,38
E_4, R_4	9,69	28,61	0,33
E_5, R_5	9,16	26,77	0,35
E_6, R_6	9,14	24,26	0,37
E_7, R_7	6,94	21,82	0,32
E_8, R_8	5,32	19,79	0,27
E_9, R_9	4,08	16,87	0,24
E_{10}, R_{10}	3,41	14,74	0,23
E_{11}, R_{11}	3,17	13,44	0,23
E_{12}, R_{12}	2,75	12,09	0,22

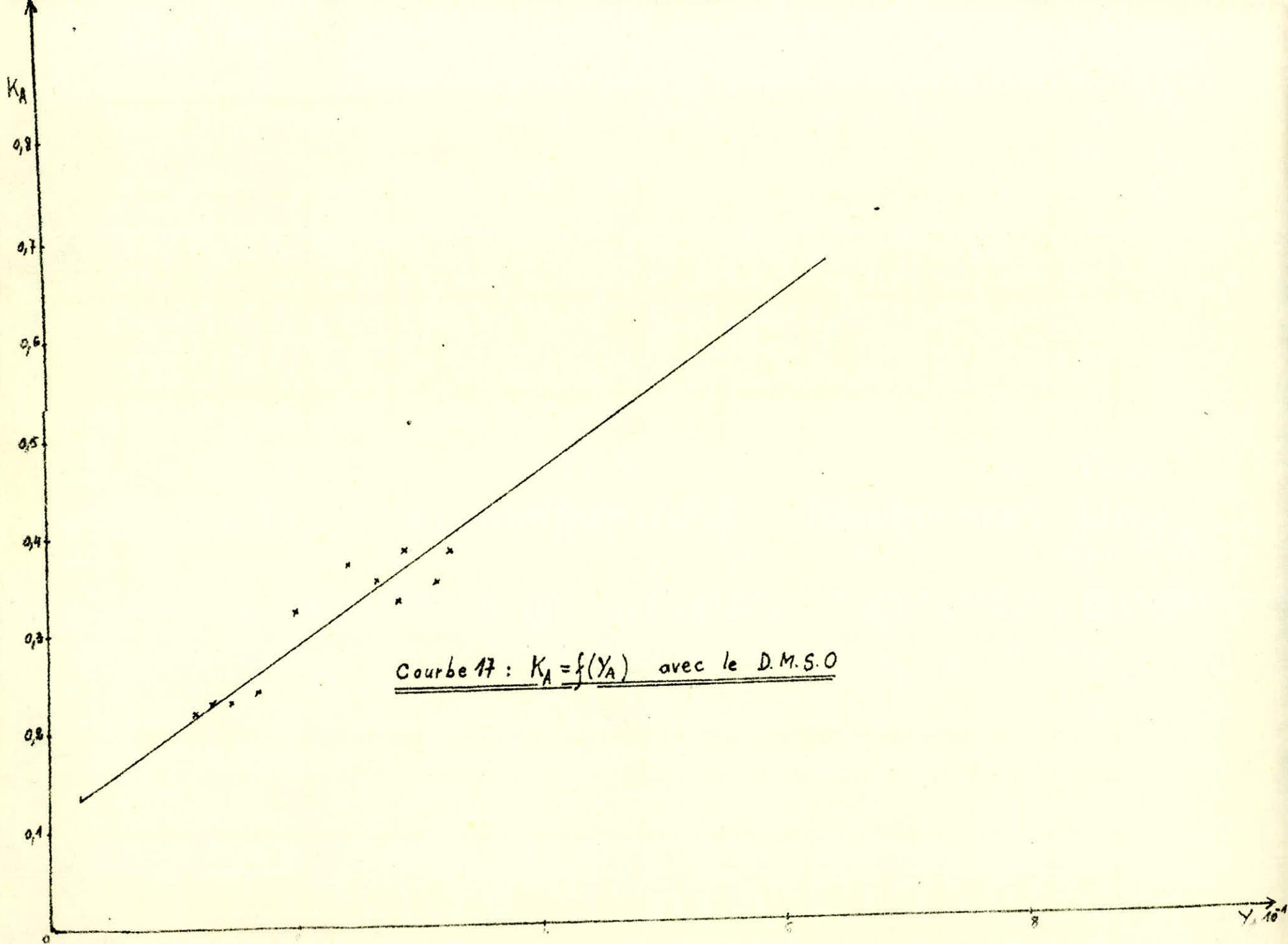
	X_S	Y_S	k_S
E_1, R_1	85,13	3,20	26,69
E_2, R_2	86,81	2,16	40,18
E_3, R_3	86,59	2,16	29,96
E_4, R_4	88,14	2,48	35,54
E_5, R_5	87,93	2,55	34,48
E_6, R_6	87,95	3,20	27,48
E_7, R_7	90,95	3,77	24,12
E_8, R_8	93,11	3,08	30,24
E_9, R_9	94,85	3,58	26,49
E_{10}, R_{10}	95,75	5,92	16,17
E_{11}, R_{11}	96,13	3,41	28,19
E_{12}, R_{12}	96,68	5,35	18,07

Tableau (21)

	X_A	Y_A	r_A
E_1, R_1	12,21	38,79	0,31
E_2, R_2	8,35	36,08	0,23
E_3, R_3	7,11	33,29	0,21
E_4, R_4	7,09	32,08	0,22
E_5, R_5	7,76	31,12	0,24
E_6, R_6	7,44	30,23	0,24
E_7, R_7	5,86	27,16	0,22
E_8, R_8	4,60	24,35	0,19
E_9, R_9	3,84	20,38	0,19
E_{10}, R_{10}	3,73	18,65	0,20
E_{11}, R_{11}	2,89	18,29	0,16
E_{12}, R_{12}	2,78	15,63	0,18

	X_S	Y_S	r_S
E_1, R_1	86,45	6,10	14,17
E_2, R_2	91,66	7,42	12,35
E_3, R_3	91,66	7,62	12,02
E_4, R_4	91,58	8,20	11,16
E_5, R_5	90,76	8,38	10,83
E_6, R_6	91,01	8,03	11,33
E_7, R_7	92,70	6,98	13,28
E_8, R_8	93,96	7,04	13,34
E_9, R_9	94,52	6,88	13,73
E_{10}, R_{10}	94,52	8,20	11,52
E_{11}, R_{11}	95,57	7,90	12,09
E_{12}, R_{12}	95,67	8,95	10,68

Tableau (22)



K_2

60

40

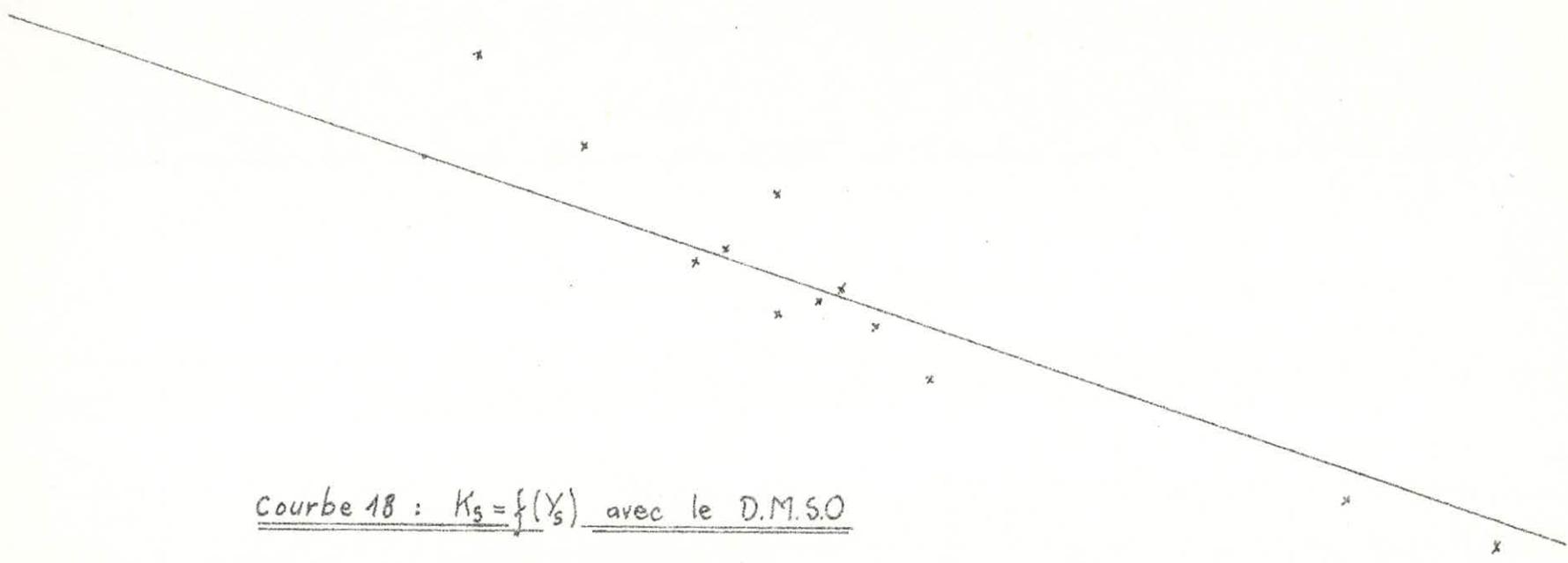
30

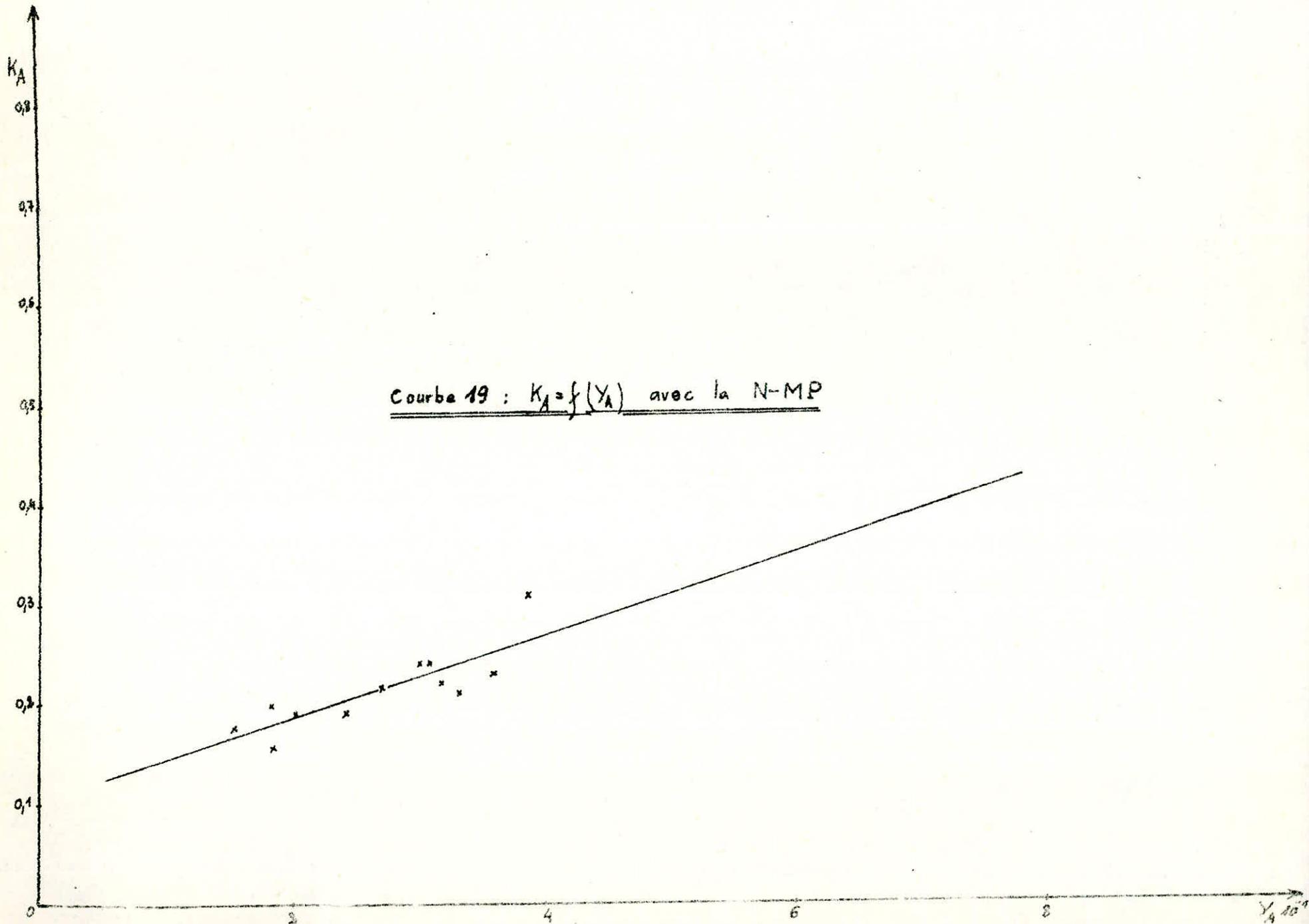
20

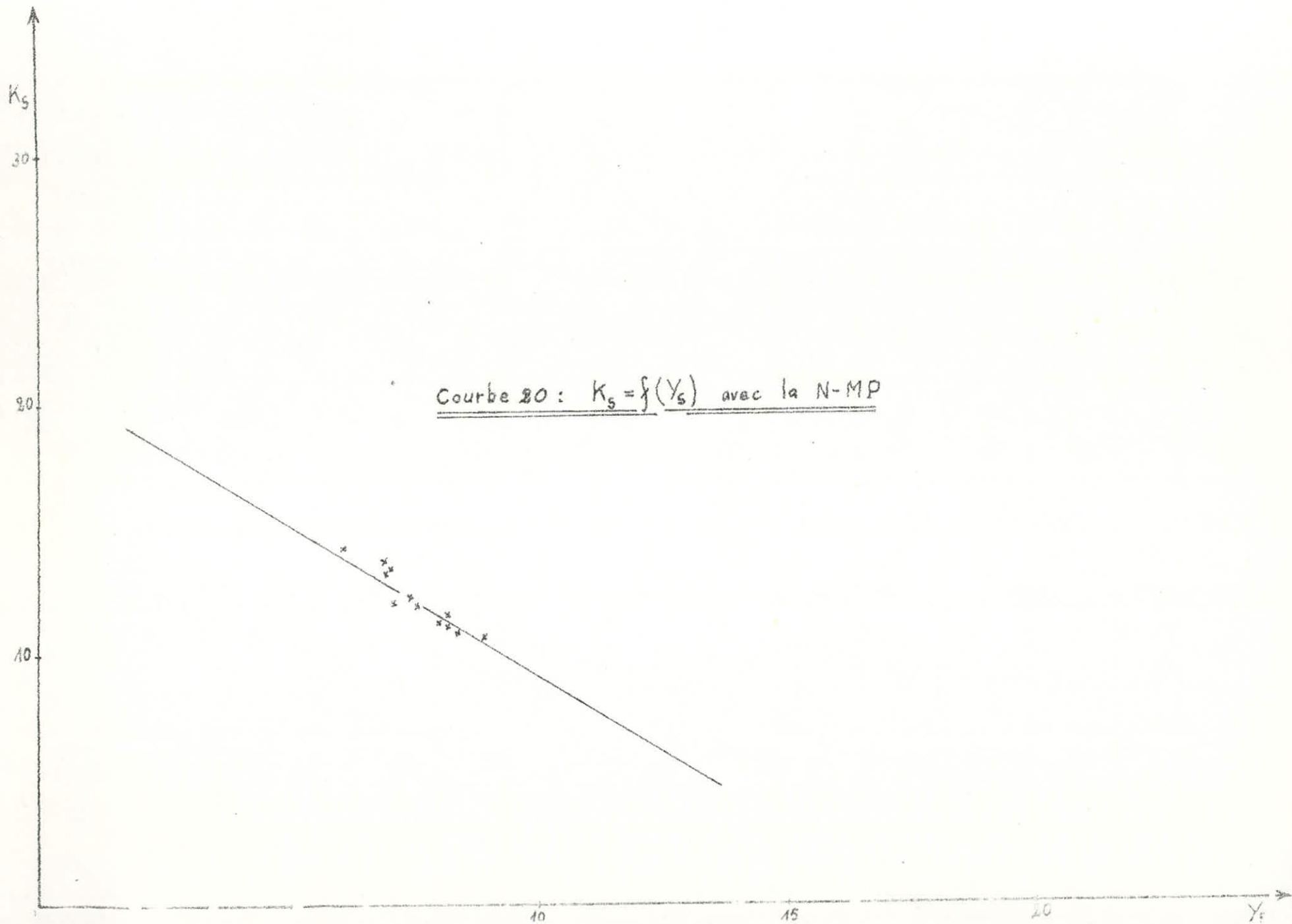
10

Courbe 18 : $K_3 = f(Y_5)$ avec le D.M.S.O

9 2 1







N° des points	Y_A	k_A	X_A
1	40,00	0,475	18,20
2	45,00	0,505	22,73
3	50,00	0,565	28,25
4	53,00	0,575	30,48

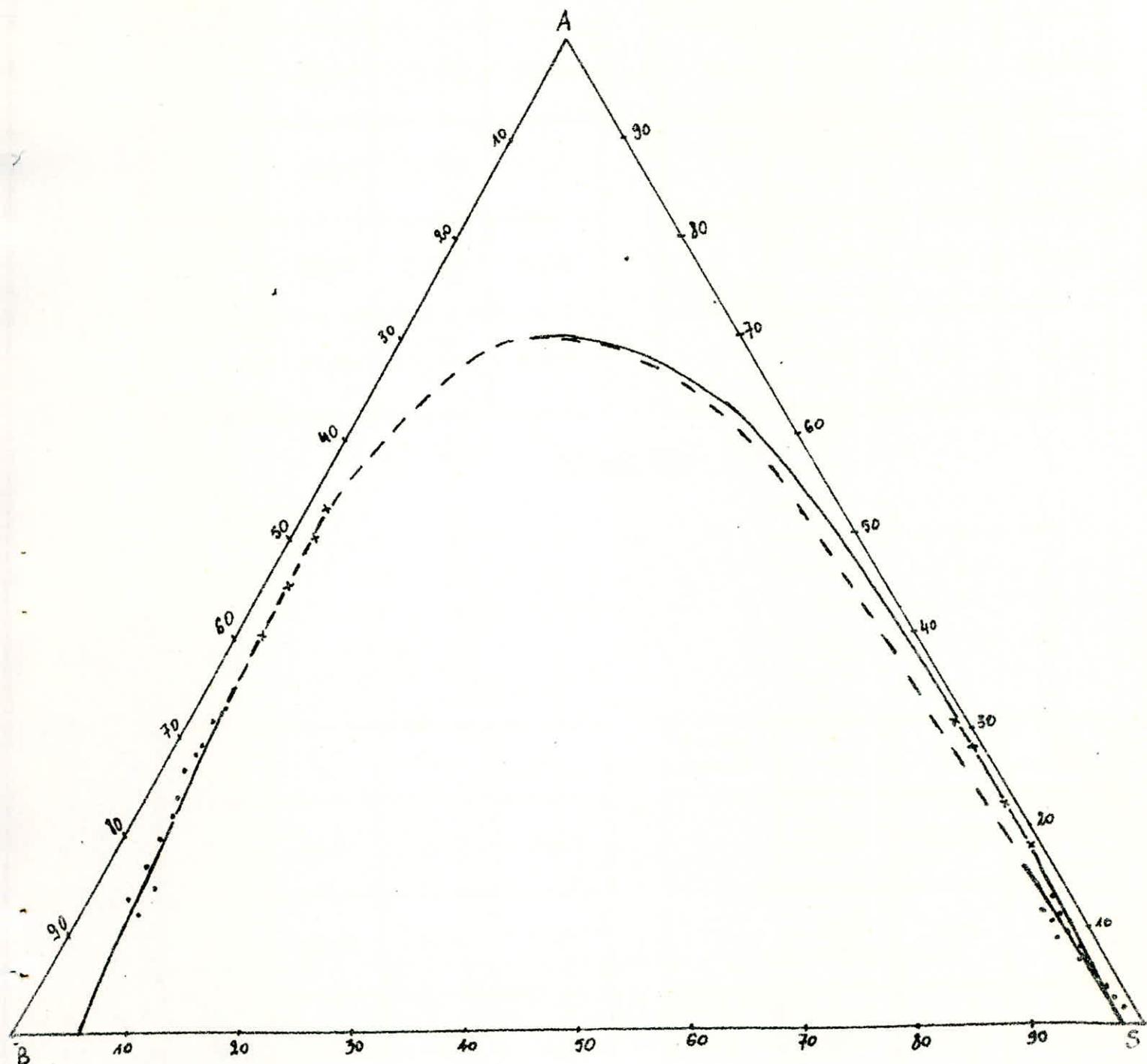
N° des points	Y_S	k_S	X_S
1	2,50	32,40	81,00
2	2,35	32,60	76,61
3	2,10	34,00	71,50
4	1,90	34,80	67,12

Tableau (23)

N° des points	Y_A	k_A	X_A
1	40,00	0,27	10,80
2	45,00	0,28	12,60
3	50,00	0,31	15,50
4	57,00	0,315	17,96

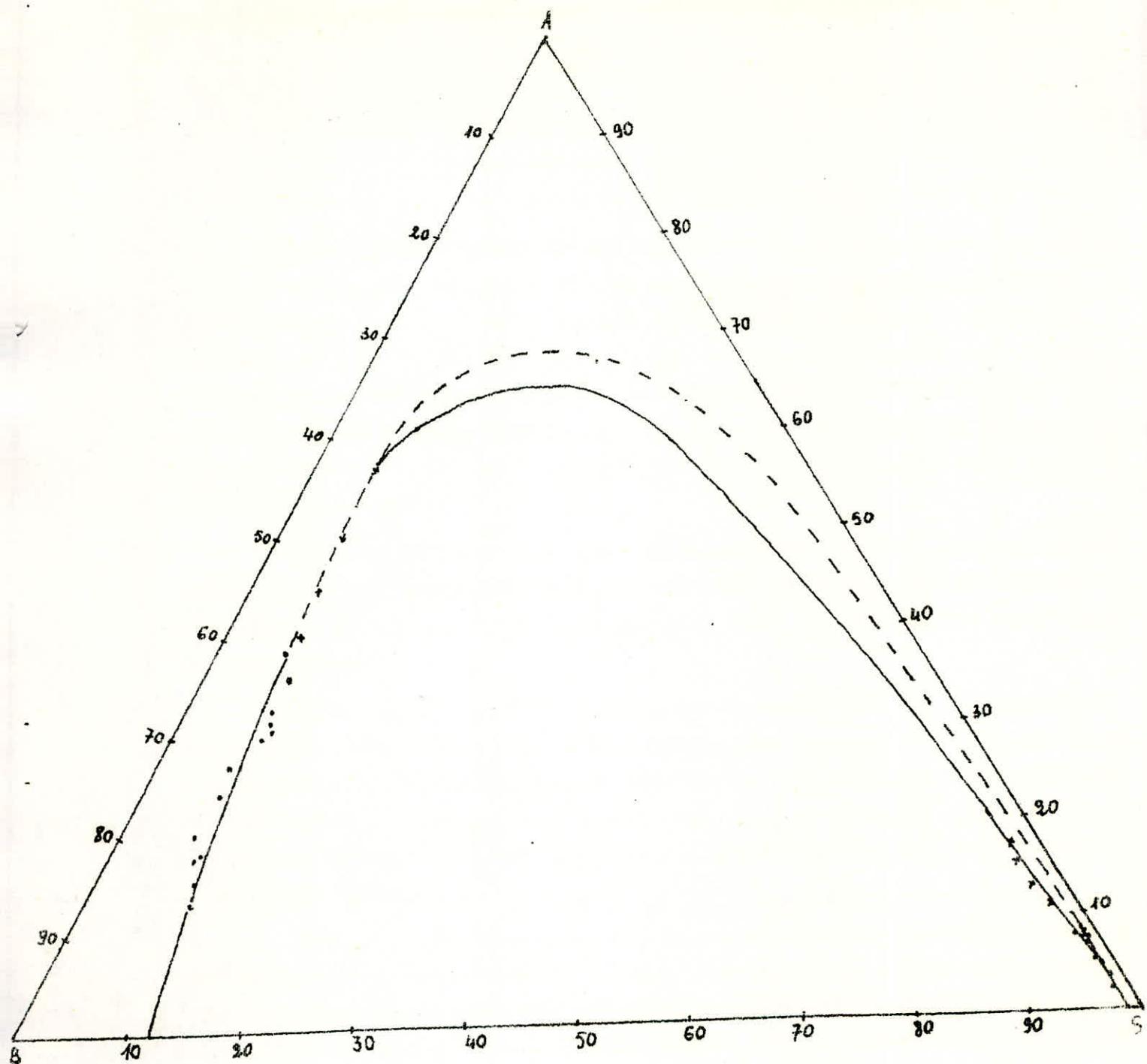
N° des points	Y_S	k_S	X_S
1	7,00	12,35	86,45
2	6,00	14,00	84,00
3	5,80	14,05	81,50
4	5,50	14,60	80,30

Tableau (24)



Courbe 21: Diagramme de miscibilité des Aromatiques
par le D.M.S.O à 20°C et 1 atm.

---: expérimental.
 —: calculé.



Courbe 28: Diagramme de miscibilité des Aromatiques
par la N-MP à 20°C et 1atm.

---: expérimental.
 —: calculé

C O N C L U S I O N

Les résultats expérimentaux obtenus et ce que nous avons pu en déduire, compte tenu des contraintes citées, nous pouvons dire, sans pour autant être satisfaits, que nous avons atteint les objectifs fixés; en ce sens que, d'abord nous avons pu vérifier que dans les conditions atmosphériques de température et de pression, l'extraction des aromatiques était possible avec les deux solvants et la charge dont on disposait. Ce qui nous permet de suggérer la mise en oeuvre de la colonne à garnissage dont dispose le Département, pour une étude à contre-courant.

Ensuite, nos résultats sont assez cohérents avec les quelques informations qu'on a pu trouver sur ces deux solvants, qui sont utilisés dans deux procédés industriels, ce qui nous a permis de faire une comparaison assez bonne des deux solvants.

Cette étude nous a permis également de prévoir un certain nombre de propositions, pour l'orientation des projets, pour les semestres à venir. Ainsi nous suggérons la détermination plus complète des diagrammes de miscibilité, en faisant varier la composition en aromatiques, ou à la rigueur en B.T.X, de la charge en y ajoutant des quantités dans les proportions données par l'analyse de la charge initiale.

Nous proposons aussi, l'étude de la N-M.P seule, en faisant varier le pourcentage d'eau d'appoint entre 10 et 20% et essayer de déterminer l'optimum pour les trois caractéristiques: sélectivité, rendement et pouvoir solvant; ce qui pourrait réduire le coût de fonctionnement pour une installation industrielle.

Enfin une dernière suggestion, un peu moins facile à réaliser avec les moyens matériels disponibles actuellement, c'est la reprise de cette étude mais en opérant à des températures plus élevées.

PARTIE
ANNEXE

METHODES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

1. Contre-courant à contact discontinu

1.1. Cas d'une droite d'équilibre passant par le pôle P

En fait à ce cas correspond un taux de solvant inférieur ou égale au taux de solvant minimum comme nous allons le voir.

Donnons nous la droite $R_n S$ et prolongeons une série des lignes d'équilibre jusqu'à l'intersection avec celle-ci (fig.2.5.a). L'intersection la plus éloignée de R_n (ligne d'équilibre $E_1^L P_L$) correspond au taux minimum car la construction n'est possible que si le pôle est à gauche de P_L .

Dans la plupart des cas, la droite d'équilibre passant par la charge, situe le pôle du taux minimum de solvant [11]. L'extrait et le raffinat obtenus dans ce cas déterminent M_L (représentant le mélange global) et définissent le taux minimum de solvant:

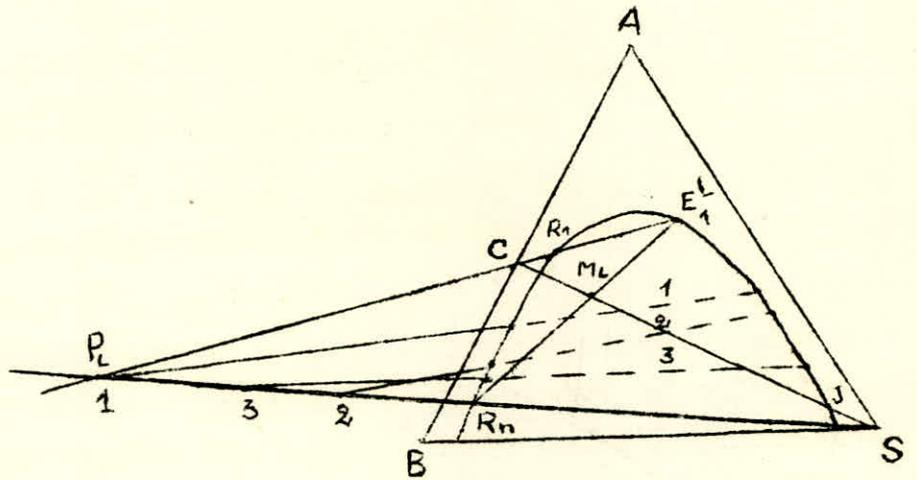
$$\left(\frac{S}{C}\right)_{\min} = \frac{\overline{M_L C}}{\overline{M_L S}}$$

Quant au taux de solvant maximum, il sera tel que la charge soit entièrement dissoute, comme dans le cas de l'opération à un seul étage. En effet si en traite une charge par des quantités croissantes de solvant, en gardant le raffinat final fixé, on s'aperçoit (fig.2.5.b) que le point M (mélange global) se rapproche du point S jusqu'à la position J au-delà de laquelle on se situe dans la zone à une phase. Et l'on définit le taux maximum par:

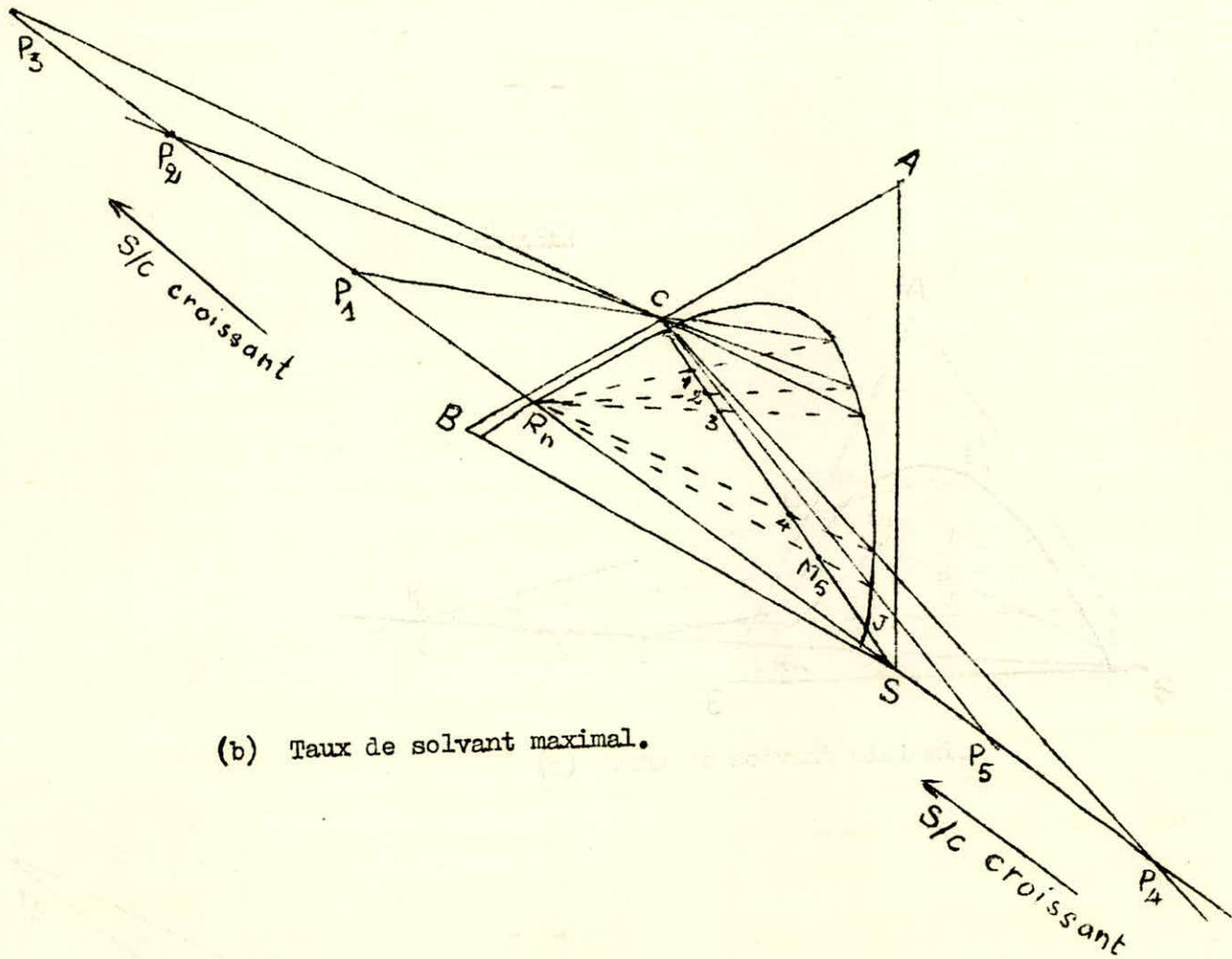
$$\left(\frac{S}{C}\right)_{\max} = \frac{\overline{J C}}{\overline{J S}}$$

Lorsque le nombre d'étages théoriques est élevé, les calculs sont plus commodes sur un diagramme de distribution [10]. Ce diagramme est construit en coordonnées rectangulaires et fait appel à deux courbes: celle de distribution vue précédemment, et une nouvelle traduisant les bilans en soluté c'est-à-dire reliant les concentrations en A des phases se croisant; elle est appelée courbe opératoire et chacun de ses points représente donc une droite passant par le pôle sur le diagramme triangulaire.

Fig. 2.5



(a) Taux de solvant minimal.



(b) Taux de solvant maximal.

Le bilan en soluté autour de la section, du premier au ième étage, s'écrit:

$$C.K_A + E_{i+1}X_A^{i+1} = R_i Y_A^i + E_1 X_A^1$$

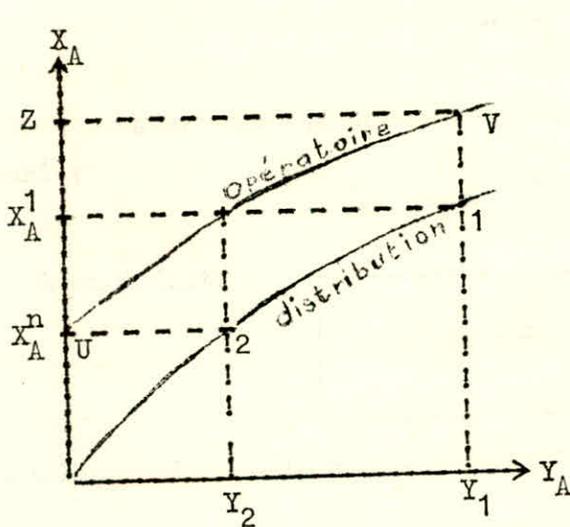
d'où l'on déduit:

$$X_A^{i+1} = \frac{R_i}{E_{i+1}} Y_A^i + \frac{E_1 X_A^1 - C.K_A}{E_{i+1}}$$

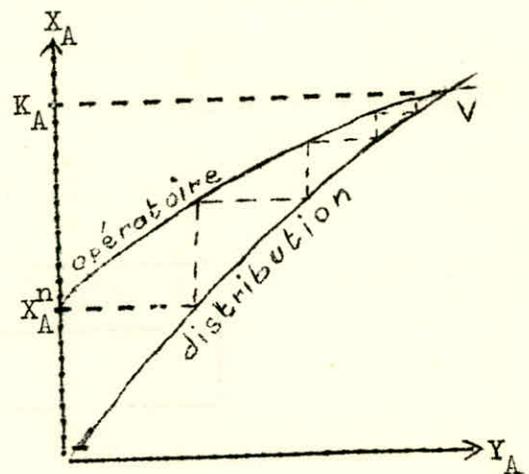
c'est l'équation de la courbe opératoire.

La construction graphique de cette courbe (fig.2.6.a) se fait à partir de l'isotherme d'équilibre et du pôle. Les droites passant par le pôle (étant connu) coupent l'isotherme, chacune, en deux points R_i et E_{i+1} et déterminent les teneurs en A des solutions correspondantes. Notons que la courbe est limitée par les points figuratifs des droites $R_n S$ et CE_1 , c'est-à-dire par les points $U(0, X_A^n)$ et $V(Y_1, Z)$ [11].

Fig.2.6.



(a) Détermination graphique de l'efficacité.



(b) Nombre infini d'étages théoriques.

Ainsi au moyen de ces deux courbes, par une construction en escalier, on détermine alternativement la composition des phases en équilibre et de celles se croisant, ainsi que l'efficacité. Le nombre d'étages est alors donné par le nombre de points de contact avec la courbe de distribution [17].

Pour la condition d'une ligne d'équilibre passant par le pôle, c'est-à-dire pour des taux de solvant inférieurs au taux minimal, elle se traduit ici

par un contact ou "pincement" entre les deux courbes (fig.2.6.b). Alors la construction ne permet plus d'atteindre V à partir de U : le nombre d'étage devient infini.

1.2. Cas où les raffinats sont sans solvant et les extraits sans diluant

Nous avons déjà posé: $y_i = \frac{Y_A^i}{Y_B^i}$ et $x_i = \frac{X_A^i}{X_S^i}$, nous ajoutons pour la concentration de la charge: $y_0 = \frac{K_A}{K_B}$; alors les bilans s'écrivent:

$$(1) \quad C.K_B = R_1 Y_B^1 = \dots = R_i Y_B^i = B$$

$$(2) \quad E_1 X_S^1 = E_2 X_S^2 = \dots = E_i X_S^i = S$$

et l'on obtient ainsi l'équation de la courbe opératoire:

$$x_{i+1} = \frac{B}{S} (y_i - y_0) + x_1$$

C'est l'équation d'une droite car B et S sont constants. Ce résultat est d'une grande importance pratique, car sans connaître l'isotherme et les différentes compositions des extraits et raffinats, la connaissance des compositions des solutions entrant et sortant aux extrémités de l'appareil suffit pour tracer la droite, les points U et V étant connus.

1.3. Cas précédent et de plus $x_i = m y_i$

Dans ce cas la courbe d'équilibre est une droite et on établit, à partir de la relation ci-dessus en posant $E = \frac{mS}{B}$, la suivante:

$$y_n = \frac{E - 1}{E^{n+1} - 1} y_0$$

E est appelé facteur d'extraction; dans la plupart des opérations industrielles il est compris entre 0,5 et 2 [11].

2. Mise en oeuvre de l'extraction

2.1. Choix du solvant

2.1.1. Sélectivité

C'est habituellement la première propriété étudiée pour décider de la validité d'un solvant pour un système et un processus d'extraction donnés.

Aussi, un solvant est d'autant désirable qu'il dissout au maximum un des constituants et au minimum l'autre.

L'importance d'une bonne sélectivité est tout à fait comparable à celle de la volatilité relative pour la distillation et elle est définie de façon analogue: la sélectivité de S pour A est le rapport de A à B dans la phase riche en S divisé par le même rapport dans la phase pauvre en S.

D'autre part, d'après la relation donnant la sélectivité en fonction du coefficient de partage (cf. §1.1.1), on voit que la sélectivité est d'autant plus élevée que les systèmes étudiés ont un coefficient élevé car Y_B/X_B est toujours supérieur à l'unité.

Notons enfin que la sélectivité a un impact sur le coût du processus: lorsque le soluté est présent en minorité plutôt qu'en majorité dans la charge, dans ce cas la sélectivité d'un solvant vis-à-vis du soluté nécessitera une circulation moindre du solvant [10].

2.1.2. Pouvoir solvant

Cette caractéristique exprime la quantité de produits que peut dissoudre le solvant tout en gardant une sélectivité acceptable. Et il est de plus admis qu'un haut degré d'insolubilité de S dans B, notamment pour les systèmes du type 1, produit une amélioration de la sélectivité et augmente l'intervalle de concentration dans le binaire A-B devant être traité (fig. 1.2.b).

2.1.3. Densité

La différence de densité entre les phases en contact est essentielle et doit être la plus grande possible; car elle favorise la décantation des solutions et par suite augmente la capacité des décanteurs. Pour cela il est insuffisant d'examiner simplement les densités relatives de la charge et du solvant pur, car pour un mélange des deux la solubilité mutuelle altère ces densités relatives [10].

Toutefois pour les dispositifs à contact continu, tels que les colonnes à remplissage, une grande différence peut favoriser l'écoulement par chemins préférentiels [12]. Il est donc important de s'assurer que la différence existant entre les phases en contact est satisfaisante sans pouvoir atteindre en aucun cas et à aucun moment une valeur nulle.

2.1.4. Viscosité

Les exigences d'une faible puissance de pompage et d'agitation, de

rapidité d'extraction et de haut degré de transfert de matière et de chaleur sont corollaires d'une faible viscosité [10]. C'est pourquoi des solvants peuvent être parfois mélangés à des diluants inertes de faible viscosité.

2.1.5. Tension interfaciale

Elle doit être moyenne car une tension trop élevée conduit à l'exigence d'une énergie relativement grande pour la dispersion d'un liquide dans un autre; et une trop faible conduit à la formation d'émulsions stables.

Cependant, il est admis [10] que la tension interfaciale entre deux liquides partiellement miscibles est généralement plus élevée en l'absence d'un soluté distribué et qu'elle tombe à zéro au point critique.

2.1.6. Récupération

Dans tout processus d'extraction liquide-liquide, il est nécessaire de récupérer le solvant à partir des produits. Ceci est important non seulement pour éviter leur contamination mais aussi pour permettre le réemploi de celui-ci. D'où la nécessité d'étudier les propriétés physico-chimiques du solvant afin d'envisager des méthodes de récupération les plus faciles et les plus économiques.

2.1.7. Réactivité chimique

En général des réactions chimiques entre le solvant et les constituants de la charge sont indésirables puisque le rendement en produits voulus est réduit, les problèmes de récupération du solvant sont accrus, et des pertes en solvant sont éprouvées.

Mais parfois, ces réactions peuvent être recherchées car généralement elles augmentent le coefficient de distribution du soluté réagissant [10]. Ceci à condition qu'elles soient facilement réversibles sinon la récupération du solvant devient très onéreuse.

2.1.8. Stabilité

Le solvant doit être assez stable en présence de la charge. Il doit être inaltérable par les agents oxydants tels que l'acide nitrique, et par chauffage répété. Il ne doit pas être susceptible à la polymérisation ou à l'oxydation par l'air. Enfin un solvant susceptible de former des peroxydes dangereux ou explosifs tels que les esters, est à éviter.

2.1.9. Corrosion

De façon à éviter la détérioration de l'appareillage et par suite réduire le coût de fonctionnement, le solvant ne doit pas avoir d'action corrosive sur les matériaux courant de construction.

2.1.10. Point de congélation

Le solvant devrait avoir un point de congélation modéré de manière qu'on puisse le stocker commodément et surtout le manipuler à température ambiante par temps froid.

2.1.11. Tension de vapeur

Elle doit être assez faible afin que les opérations de stockage et d'extraction soient possibles aux conditions atmosphériques ou modérément plus élevées; et aussi pour que les pertes en solvant soient minimales.

2.1.12. Inflammabilité et toxicité

Les substances toxiques ou facilement inflammables sont difficiles à manipuler industriellement. De ce fait, les raisons de sécurité exigent que ces deux spécifications soient les plus faibles possible.

2.1.13. Coût

Enfin, un bas prix et une grande disponibilité en quantités adéquates sont généralement des attributs désirables.

3. Appareillage

La dispersion d'une phase dans l'autre est d'autant plus élevée, et par suite le transfert du soluté d'autant meilleur, que le mélange des deux solutions est parfait. Les divers types de dispositifs ne diffèrent donc que par la façon dont ils réalisent le contact entre les phases.

3.1. Séparation des phases par gravité sans apport d'énergie externe

3.1.1. Colonnes à pulvérisation

Ce sont les plus simples des extracteurs, elles mettent en oeuvre la dispersion d'un des liquides (phase dispersée) dans l'autre remplissant partiellement la colonne (phase continue) [12].

La colonne est un tube vide (fig.3.1.a) avec une admission et une sor-

tie de liquide. Du fait de l'absence d'une structure interne sur la portion active de la colonne, la phase continue est relativement libre de circuler, ce qui réduit les cadences de l'extraction par perturbation des différences de concentration à contre-courant entre les liquides [10]. Cet effet est d'autant plus marqué que le rapport diamètre/longueur de la colonne est plus élevé, si bien que souvent il est très difficile d'avoir plus de quelques unités de transfert.

Cependant, cette absence de structure fait que ces colonnes s'adaptent bien au traitement des liquides contenant des suspensions solides.

3.1.2. Colonnes à chicanes

Celles-ci sont des tubes cylindriques garnis de chicanes horizontales pour diriger l'écoulement et augmenter la turbulence des liquides (fig.3.1.b).

Les chicanes ont pour rôle également de réduire la circulation verticale à laquelle la colonne vide est sujette, et de prolonger le temps de contact de la phase dispersée.

Elles sont de faible efficacité [12] mais très utilisées pour leur simplicité et leur variété de débits de travail possible.

3.1.3. Colonnes à garnissage

Le tube est rempli d'un garnissage, dont le principal but est d'augmenter la turbulence et la surface de contact entre les liquides, tout en réduisant le mélange axial; ceci soit par dispersion des gouttes [10], soit par formation d'un large film de contact [12].

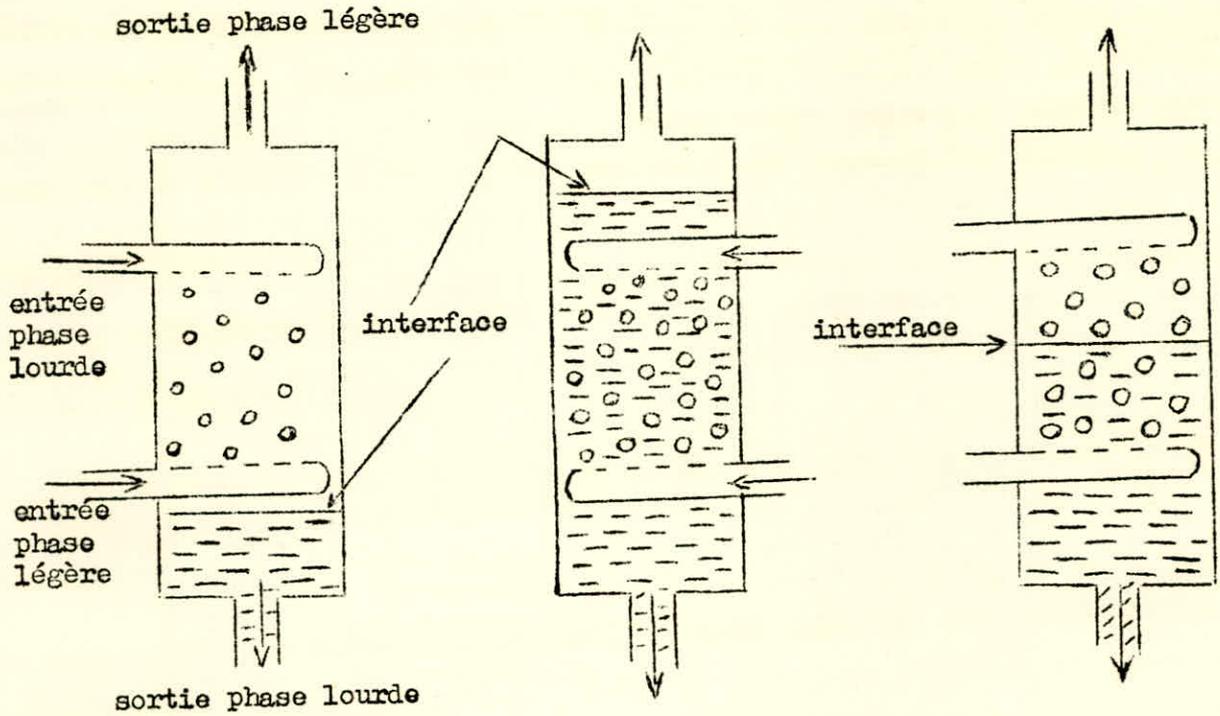
Mais la présence du garnissage, en réduisant l'espace disponible pour les liquides, réduit la capacité de ces colonnes par rapport aux précédentes. De plus, elles sont inadéquates pour les liquides contenant des suspensions.

3.1.4. Colonnes à plateaux perforés

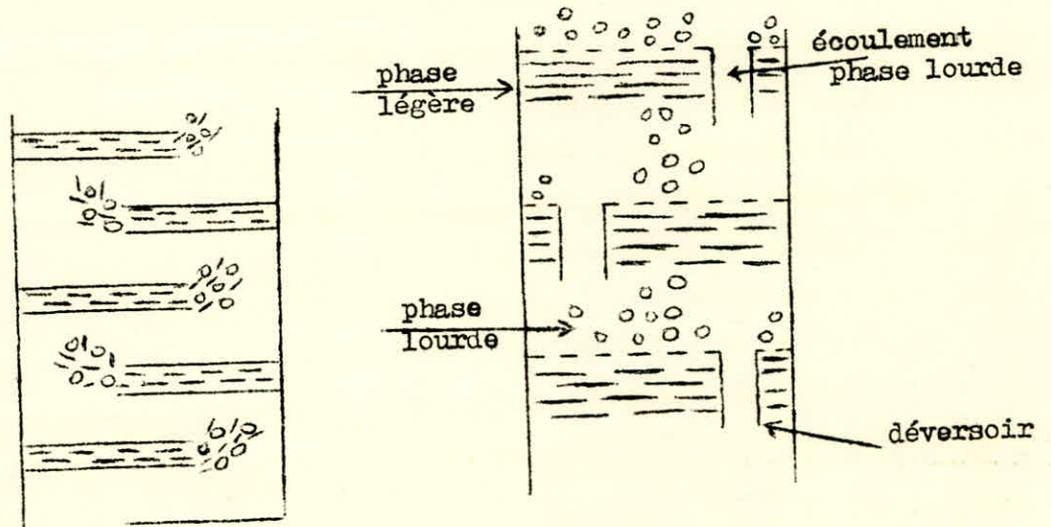
Dans ce type de colonnes, un des liquides est dispersé puis recombinaé à plusieurs reprises en s'écoulant à travers des plateaux garnis d'un grand nombre de petits trous et munis de déversoirs pour faciliter l'écoulement [12] de la phase continue (fig.3.1.c).

Les avantages, les plus importants, offerts par ces colonnes sont: l'augmentation de la vitesse d'extraction par répétition de la dispersion, et l'élimination de la diffusion partielle verticale. Elles sont très employées industriellement pour leur bonne efficacité et forte capacité [10].

Fig. 3.1.



(a) Colonnes à pulvérisation.



(b) Colonnes à chicanes
" side to side " .

(c) Colonnes à plateaux
perforés.

3.2. Séparation des phases par gravité avec apport d'énergie externe

Afin de maintenir la dispersion et permettre la redistribution de la phase dispersée, on utilise souvent une agitation mécanique.

Les appareils agités sont actuellement très utilisés à cause de leur efficacité élevée, et sont nécessaires lorsque la tension interfaciale est élevée et qu'on cherche à avoir de fortes H.E.T, ce qui n'est pas possible par les extracteurs simples précédents. En effet pour les systèmes à haute tension interfaciale, et où les différences de densités sont de l'ordre du dixième, la dispersion adéquate ne peut pas avoir lieu sans application d'une énergie additionnelle [10]-[12].

3.2.1. Mélangeurs-Décanteurs

Suivant que le processus est discontinu ou continu, le mélange et la décantation des phases sont effectués dans le même appareil ou dans deux séparément.

Les inconvénients majeurs de ces appareils sont l'encombrement et le volume mort élevé qu'ils présentent.

3.2.2. Colonnes à agitateurs rotatifs

L'agitation est assurée par un rotor central, sur lequel sont montés des disques ou des agitateurs à pales (fig.3.2.a).

Les avantages de ces appareils sont qu'ils permettent d'avoir un nombre élevé d'étages théoriques pour une même colonne, et limitent le mélange axial grâce à la restriction séparant les cellules de mélange [12].

Les deux types d'appareils les plus utilisés sont le R.D.C (Rotating Disc Contactor), et une variante l'A.R.D.C (Asymmetric Rotating Disc Contactor) qui de plus limite l'entraînement mutuel des phases par décantation partielle à chaque étage.

3.2.3. Colonnes à pulsations

Le rôle des pulsations est de créer un écoulement sinusoïdal supplémentaire dans la colonne, ce qui permet une augmentation [12] de la turbulence des liquides (fig.3.2.b).

Les principaux avantages présentés par ces colonnes sont: la haute efficacité, la grande souplesse d'utilisation et la grande simplicité mécanique. Les inconvénients sont: la capacité limitée, les effets de mélange axial

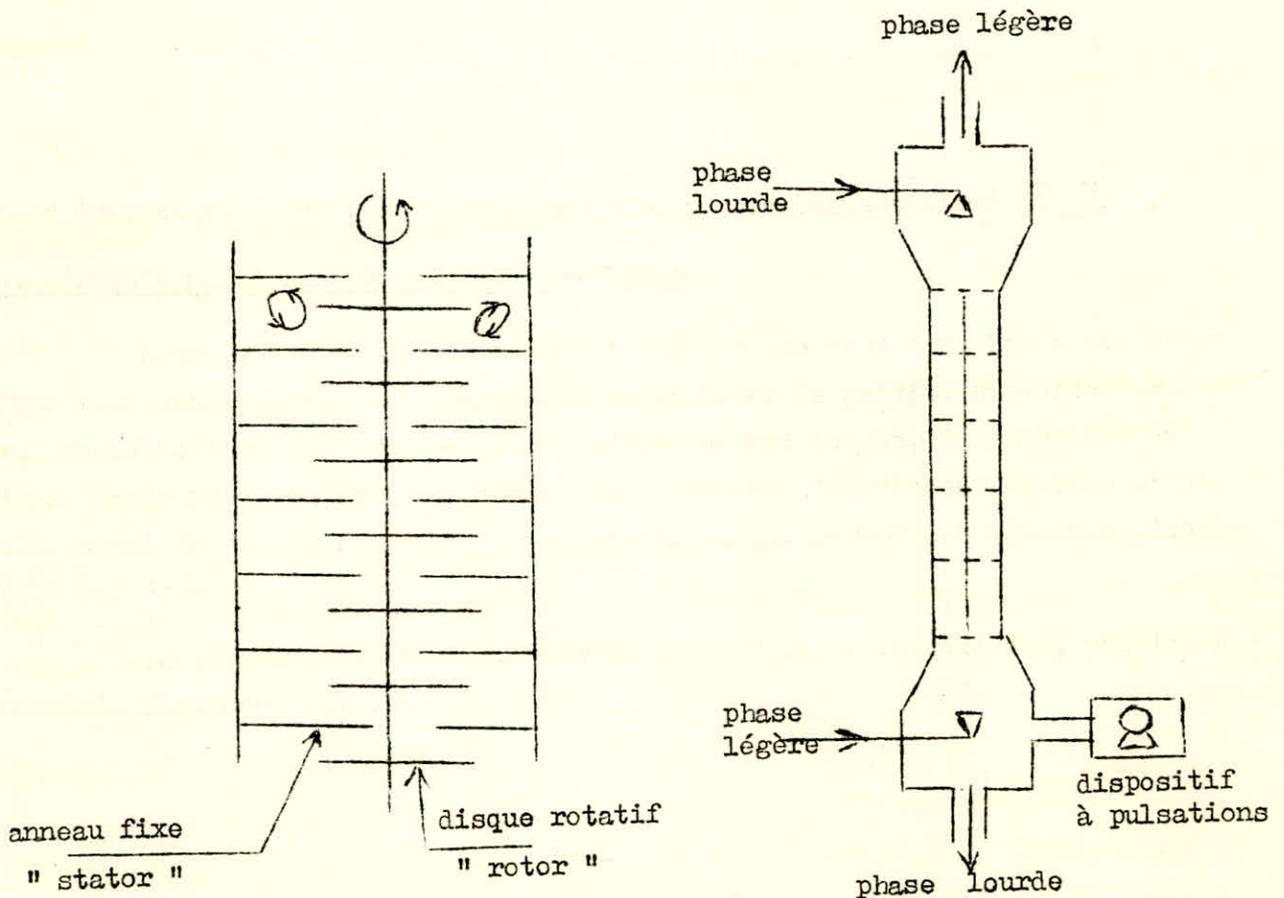
assez importants et un coût de fonctionnement relativement élevé [12].

3.3. Séparation des phases par force centrifuge

Nous avons vu que l'écoulement à contre-courant dans les extracteurs ordinaires était, néanmoins, maintenu par la force de gravité produite par la différence de densité. Lorsque cette différence est faible, la substitution d'une grande force centrifuge produit des vitesses d'écoulement élevées et parallèlement de petits volumes d'extracteurs, ce qui permet des réserves d'espace et des économies de solvant [10].

Le plus important est l'extracteur centrifuge Podbielniak, utilisé en industrie pharmaceutique.

Fig.3.2.



(a) Contacteur à disques rotatifs.

(b) Colonnes à pulsations.

CALCUL DES EQUATIONS DES DROITES K_1 PAR LA METHODE DES MOYENNES

La méthode la plus précise et plus rigoureuse est celle des moindres carrés, utilisant des sous-programmes standards sur ordinateurs. Mais à défaut de ce dernier, pour les calculs à la main on utilise celle dite des moyennes qui est assez simple et assez rapide, et permet de positionner la droite par rapport aux points expérimentaux en minimisant plus ou moins les écarts.

Elle consiste à partager les i points donnés en deux groupes égaux à un point près. Puis de sommer ces deux groupes séparément pour la fonction et la variable. Ensuite d'annuler les deux sommes obtenues séparément.

Exemple:

Soit la fonction $y = ax + b$, et que nous avons 12 points expérimentaux.

On calcule les sommes:

$$\sum_{i=1}^6 ax_i, \quad \sum_{i=7}^{12} ax_i, \quad \sum_{i=1}^6 y_i \quad \text{et} \quad \sum_{i=7}^{12} y_i$$

on obtient alors le système de deux équations à deux inconnues suivant, rapidement résolvable par la méthode de Cramer.

$$\left\{ \begin{array}{l} a \sum_{i=1}^6 x_i + 6b - \sum_{i=1}^6 y_i = 0 \\ a \sum_{i=7}^{12} x_i + 6b - \sum_{i=7}^{12} y_i = 0 \end{array} \right.$$

qui s'écrit encore:

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^6 x_i \\ \sum_{i=7}^{12} x_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 6 \\ 6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^6 y_i \\ \sum_{i=7}^{12} y_i \end{bmatrix}$$

B I B L I O G R A P H I E

- [1] Revue Technique Moderne N°2, chimie et pétrochimie, fevrier 1975, p:28-31
- [2] Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole N°224, les techniques de production des aromatiques, mars-avril 1974, p: 45-81.
- [3] X.NORMAND, leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole T₁, Technip 1965, p: 231-259.
- [4] X.NORMAND, leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole T₂, Technip 1970, p: 273-291.
- [5] I.F.P, colloques et séminaires sur le pétrole et la pétrochimie N°15, Technip 1970, p: 9-30.
- [6] J.M.BRABAND, A.O.BRAUN, benzene production from ALBERTA feedstocks, U.O.P Process Division U.S.A, juin 1976.
- [7] P.LEPRINCE, J.P.CATRY, L.CASTEX et A.CHAUVEL, procédés de pétrochimie, Technip 1971, p: 139-152.
- [8] M.A.BORHAN, cours de pétrochimie, E.N.P.A 1973.
- [9] E.VELLINGER, Industrie du pétrole, Dunod Paris 1970, p: 3-5.
- [10] TREYBAL, liquid extraction, Mac Graw-Hill, 2ème édition, New York 1963.
- [11] P.WUITHIER, le pétrole: Raffinage et Génie-chimique T₁, Technip 1972, p: 566-596, 679-713, 715-720.
- [12] P.WUITHIER, le pétrole: Raffinage et Génie-chimique T₂, Technip 1972, p: 1257-1270.
- [13] J.H.PERRY, Chemical Engineers' Handbook, 2ème édition, Mac Graw-Hill, New York 1963, p: 14-40 à 14-69.
- [14] Y.YOUSFI, cours de transfert de matière, E.N.P.Alger 1975.
- [15] G.COINET, cours de transfert de matière, E.N.P.Alger 1969.
- [16] R.L.DAVIDSON, Petroleum Processing Handbook, Mac Graw-Hill, New York 1967.
- [17] X.JOULIA, cours de distillation, E.N.P.Alger 1975.
- [18] Revue de chimie de l'Académie de la République Populaire Roumaine, T₁, 1962, p: 356-358.

