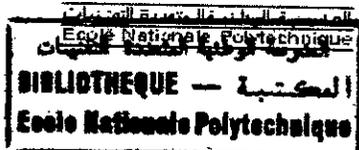


10/99

République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Laboratoire des biotechnologies

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement

Thème

**REGENERATION D'UNE AMINE PAR UN
PROCEDE D'ELECTRODIALYSE**

Proposé par
N.Mameri
H.Grib

Dirigé par :
H.Grib
S.Ousseddik

Etudié par :
S.Mokrane

Soutenu le 11 novembre 1999 devant le Jury

Mme Chérid
Mr Grib
Mr Ousseddik
Mr Abdessmed
Mr Chergui
Mr Lounici

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

-Promotion 98/99-

ENP 10, Avenue Hassen BADI, EL-HARRACH ALGER

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Dédicaces

*A la mémoire de Grand-mère (Mani) ;
A mes parents, frère et sœurs ;
A Katia et Lylià ;
Et à tous mes amis.*

Demicha

Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, je leur exprime ma profonde reconnaissance

Bouazizah surtout, Fatim, Xensa et Sid Ali, compréhension, mon frère, mes sœurs et mes cousins de Belcourt et Je tiens à remercier aussi, mes parents pour leur amour et

de moi.
encouragements et surtout l'ambiance chaleureuse qu'ils ont crée autour
géné de l'environnement pour leurs précieuses aides, leurs
Mahdi, Mahindou ainsi que toute la promotion du département
Doubila et sans oublier mes chers amis de l'ANP : Kada,
Je remercie vivement mes fidèles amis : Hocine, Radia et

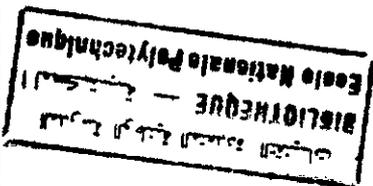
l'honneur d'accepter de juger ce travail.
- Mr Abdessmed, Mr Cherqui et Mr Soumici qui m'ont fait
- Mme Héréd qui a accepté de présider le jury de soutenance.

Mes remerciements vont également à :
leur soutien et leur aide tout au long de ce travail

Je tiens également à remercier vivement mes promoteurs
Dr. Grib et Dr. Ousselle pour avoir accepté de me diriger, pour
ici toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur
Dr. Mameri pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire des
biotechnologies de l'École Nationale Polytechnique. Qu'il trouve

Remerciements



Sommaire



INTRODUCTION.....1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE :

Chapitre I : Généralité sur le pétrole

I.1- Origine du pétrole.....2
I.2- Principaux produits pétroliers.....2

Chapitre II : Présence du soufre dans les produits pétroliers

II.1- Le soufre.....4
II.2- Les composés du soufre dans le pétrole.....5
II.3- Effets du soufre.....5
 II.3.1- Conséquences sur les installations.....5
 II.3.2- Autres conséquences.....6
II.4- Méthodes d'analyse du soufre dans le pétrole.....8
 II.4.1- Méthode de combustion Wickbold (NA 2809 : 1992).....8
 II.4.2- Méthode à l'acétate de plomb (ISO 8819 : 1993).....9
 II.4.3- Méthode à la lampe (NF M07-03 : 1965).....9
 II.4.4- Méthode par spectromètre de fluorescence X dispersive en énergie (ISO 8754 : 1992).....9

Chapitre III : Les méthodes de désulfuration

III.1- Désulfuration catalytique.....10
 III.1.1- Hydrodésulfuration (HDS).....10
 III.1.2- Désulfuration biocatalytique (BDS).....11
 III.1.3- Oxydation catalytique des SO₂ contenus dans les gaz de combustion.....12
III.2- Désulfuration par absorption.....12
 III.2.1- Absorption des gaz acides.....12
 III.2.2- Traitement caustique.....13
III.3- Désulfuration par adsorption.....13
 III.3.1- Désulfuration d'effluents gazeux de raffinerie au moyen de masses régénérables.....13
 III.3.2- Adsorption sur tamis moléculaire.....14

Chapitre IV : Généralités sur les membranes

IV.1- Introduction.....	15
IV.2- Définition.....	15
IV.3- Les membranes d'électrodialyse.....	15
IV.3.1- Les types de membranes selon leurs modes de fonctionnement.....	16
IV.3.2- Les types de membranes selon leurs modes de fabrication.....	18
IV.4- Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions.....	19
IV.4.1- Propriétés structurales.....	19
IV.4.2- Propriétés mécaniques.....	19
VI.4.3- Propriétés physico-chimiques.....	19
IV.5- Les principales techniques membranaires et leurs applications.....	21
IV.5.1- Procédé de dialyse.....	21
IV.5.2- Procédé de filtration.....	21
IV.5.3- Procédé de perméation.....	22

Chapitre V : Electro dialyse

V.1- Introduction.....	23
V.2- Principe de l'électrodialyseur.....	24
V.3- Les limites de l'électrodialyseur.....	25
V.3.1- Polarisation primaire.....	25
V.3.2- Courant limite.....	27
V.3.3- Dénaturation des membranes.....	28
V.3.4- Le transport d'eau à travers les membranes.....	29
V.4- Domaines d'application de l'électrodialyseur.....	29
V.4.1- Extraction et concentration d'électrolyte de valeur.....	29
V.4.2- Elimination de l'électrolyte gênant.....	29
V.4.3- Traitement des effluents industriels.....	30

Chapitre VI : Les éthylamines

VI.1- Introduction.....	31
VI.2- Propriétés Physico-chimiques.....	31
VI.3- Toxicité.....	31
VI.4- Principales utilisations.....	32

PARTIE EXPERIMENTALE :

Chapitre I : Appareillage et méthodes

I.1- Introduction.....	33
I.2- Module d'électrodialyse.....	33
I.3- Matériels et méthodes.....	34
I.3.1- Matériels.....	34
I.3.2- Méthodes.....	35

Chapitre II : Système sans couplage

II.1- Limites de l'électrodialyseur.....	36
II.2- Optimisation du courant appliqué.....	37
II.2.1- Evolution des ions thiosulfates.....	38
II.2.2- Evolution des ions sodium.....	40
II.2.3- Evolution du pH et de la Conductivité.....	43
II.2.4- Calcul du rendement d'extraction.....	46
II.2.5- Calcul du rendement faradique.....	47

Chapitre III : Système avec couplage

III.1- Résine aminée.....	49
III.2- Résine en diéthylamine.....	50
III.3- Régénération de la diéthylamine.....	50
III.3.1- Evolution des ions sulfures dans le Diluât.....	51
III.3.2- Evolution de la conductivité dans le Diluât.....	52
III.3.3- Evolution des ions sulfures dans le Concentrât.....	53
III.3.4- Evolution du pH en fonction du temps.....	54
III.3.5- Comparaison entre les systèmes avec et sans couplage.....	55

CONCLUSION.....	57
-----------------	----

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

Résumé :

Pour prévenir la pollution atmosphérique par les rejets d'oxydes de soufre (SO_x) et d'hydrogène sulfureux (H_2S) dégagés lors de la combustion des produits pétroliers au sein des raffineries, il serait impératif de les traiter par différents procédés de désulfuration.

Notre étude, réalisée au laboratoire des biotechnologies de l'ENP, s'est basée sur la régénération de la diéthylamine adsorbée sur charbon actif et saturée en hydrogène sulfureux par un procédé d'électrodialyse.

Au cours de ce travail, nous avons suivi l'évolution de différents paramètres notamment l'intensité de courant appliquée, le pH et la conductivité.

Mots clés : Electrodialyse, sulfure, désulfuration, amine et régénération.

Abstract:

The flue gas must be treated by different process of desulphurization in order to protect the environment against the discharge of sulphur oxides (SO_x) and hydrogen sulphid (H_2S) released by combustion of petroleum products in the refineries.

Our study, which realized at the ENP's biotechnologies laboratory, consisted in a regeneration of diethylamine adsorbed on activated coal and saturated in hydrogen sulphide, by electrodyalisis process.

Also, during our labor, we control the evolution current, pH and conductivity.

Keywords: Electrodialysis, sulphur, desulphurization, amine and regeneration.

ملخص:

للقاية من تلوث الجو بطرح غازات أكسيد الكبريت (SO_x) والهيدروجين الكبريتي (H_2S)، المٌطلقة عند احتراق المواد البترولية من معمل التكرير. فمن الضروري أن تكون معالجتها عن طريق عمليات نزع (إزالة) الكبريتات المختلفة.

دراستنا هاته، المُنجزة في مخبر البيوتقنيات ل م. و. م. ت، تركزت على تجديد ثاني إيثيل الأميني المُستجذبة في فحم نشيط والمُشبعة في الهيدروجين الكبريتي عن طريق عملية الإليكترودياليز. أثناء هذا العمل، تابعنا تطور مختلف الثوابت خاصة شدة التيار المُطبقة ودرجة الحموضة وقابلية النقل.

الكلمات الجوهرية: إليكترودياليز، سلفور الكربون، عملية نزع (إزالة) الكبريتات، أميني و التجديد.

Liste des abréviations

MEI : Membrane échangeuse d'ions.

MEA : Membrane échangeuse d'anions.

MEC : Membrane échangeuse de cations.

MBP : Membrane bipolaire.

F : Nombre de Faraday.

D : Compartiment Diluât.

C : Compartiment Concentrât.

E : Compartiment Electrodes.

I : Intensité de courant.

U : Potentiel.

C_i : Concentration initiale de l'électrolyte.

C_f : Concentration finale de l'électrolyte.

V_i : Volume initial de l'électrolyte.

V_f : Volume final de l'électrolyte.

R_{ext} : Rendement d'extraction.

R_F : Rendement faradique.

ppm : Partie par million.

ppb : Partie par billion.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

Introduction

Le pétrole a été considéré depuis sa découverte et jusqu'à ce jour comme l'une des plus grandes richesses dans le monde et qui contribue ainsi directement au développement économique dans les pays les plus industrialisés. Son importance réside dans son utilisation diversifiée notamment dans le chauffage généralisé des habitations, le développement de l'automobile et la multiplication des installations industrielles etc....

Il n'en demeure pas moins que l'utilisation massive du pétrole et de ses dérivés a focalisé l'opinion sur les désastres écologiques et humains. En effet, les risques les plus importants commencent par le forage dont les conséquences sont nombreuses telles que l'éruption incontrôlée des puits, la contamination des eaux. Par ailleurs, les rejets d'oxydes de soufre (SO_x) et d'hydrogène sulfureux (H_2S) dégagés par combustion des fuels lourds dans les raffineries constituent la principale source de pollution de l'air et sont à l'origine de la formation des pluies acides causant des nuisances inhérentes à la santé de l'homme et son environnement. Afin de lutter contre ce type de pollution, un durcissement sensible des normes relatives à la teneur en soufre des combustibles de chauffage et des essences ainsi qu'un renforcement de la réglementation relative aux émissions de fumées des installations industrielles ont été imposées depuis ces vingt dernières années, et à l'avenir, ces contraintes seront de plus en plus sévères.

La présence du soufre dans le pétrole ou ses produits nécessite donc une désulfuration poussée. Elle peut être obtenue par hydrogénation sous pression, par procédés biocatalytique ou par fixation des gaz sulfureux formés dès la combustion soit en les absorbant dans l'éthylamine ou en injectant dans le foyer de combustion du calcaire ou de la chaux.

A cet effet et dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à la régénération par électrodialyse de la diéthylamine saturée en hydrogène sulfureux.

Et pour que notre étude soit bien structurée, nous avons consacré la première partie de notre travail au rappel théorique des généralités concernant l'origine du pétrole et la présence du soufre dans les produits pétroliers ainsi que des notions élémentaires sur les techniques membranaires et en particulier l'électrodialyse.

Quant à la seconde partie, qui est la partie expérimentale, nous l'avons effectuée en deux étapes. Dans la première étape, nous avons essayé de désulfurer une solution de thiosulfate de sodium par électrodialyse dont le but principal est l'optimisation des paramètres de l'électrodialyseur.

Et enfin, dans la seconde étape, nous avons réalisé le couplage d'une colonne contenant de la diéthylamine adsorbée sur charbon actif et saturée en hydrogène sulfureux à l'électrodialyseur tout en suivant l'évolution des ions sulfures, du pH et de la conductivité en fonction du temps d'électrodialyse.

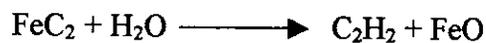
Partie bibliographique

Chapitre I: Généralités sur le pétrole

I.1- Origine du pétrole

L'hypothèse sur l'origine du pétrole a constitué à la fin du siècle dernier un véritable débat entre les partisans de l'origine minérale et de l'origine organique qui est la plus retenue.

L'hypothèse de l'origine minérale stipule que l'action de la vapeur d'eau sur les carbures métalliques permet la formation de l'éthylène, selon la réaction suivante: [1]



L'hypothèse de l'origine organique quant à elle repose sur des fondements plus solides : le pétrole serait le résultat de la décomposition de la faune et la flore marines au cours des âges, sous l'action de la température (+1 °C tous les 30m de profondeur), de la pression (+1 kg/cm² tous les 10m) et des bactéries anaérobies.

Le produit initial formé est le Kérogène qui se transforme peu à peu en un mélange d'hydrocarbures appelé pétrole qui est né dans la roche-mère généralement constituée de sable et de roches poreuses.

Il migre ensuite vers son lieu définitif appelé roche réservoir ou magasin où il se trouve entouré d'un matériau imperméable (argile).

D'autres critères militent en faveur de cette hypothèse, parmi lesquels : [1]

- L'existence lors du forage de coquillages recueillis pendant l'opération de carottage.
- Le pétrole fait dévier la lumière polarisée. Cette propriété est spécifique aux matières organiques issues de substances vivantes.
- L'existence d'eau salée accompagnant le pétrole prouve son origine marine.
- La distillation de certaines graisses de poisson donne un produit analogue au pétrole.

I.2- Principaux produits pétroliers

Le but de l'industrie du raffinage est de transformer les divers pétroles bruts traités en produits commerciaux conformes aux spécifications.

La classification de ces composés en fonction du poids moléculaire des hydrocarbures intervenant dans leur composition peut se faire comme suit : [2]

1. Gaz : hydrogène et hydrocarbures légers (gaz industriel et pétrochimie).
2. Gaz liquéfiés : propane et butane commerciaux pour usages domestiques et industriels.
3. Carburants : pour moteurs automobiles et aviation.
4. Essences spéciales et solvants : poêles catalytiques, détachants, solvants pour peintures, solvants industriels (extraction des graisses, des parfums, ...)
5. Carburateurs : pour avions à réaction, turbines à gaz ou fusées.

6. Kérosène ou pétrole lampant : pour éclairage, chauffage ou signalisation.
7. Gasoil : carburant pour moteur diesel rapide.
8. Fuel-oil domestique : combustible pour installation de chauffage domestique ou installation industrielle à faible puissance.
9. Huiles légères : bases lubrifiantes entrant dans la composition des huiles moteur ou encore huiles de graissage pour petite mécanique.
10. Huiles lourdes : bases visqueuses entrant dans la composition des huiles moteur.
11. Huiles cylindre : pour machine à vapeur et usages grossiers.
12. Paraffines et cires : protection en alimentation, isolation électrique.
13. Fuel-oils lourds : combustibles pour installation de chauffage de grande puissance pour les centrales électriques, ou carburants pour les gros diesel fixes ou marins.
14. Asphaltes : bitume routier, étanchéité en construction, emballage et moulage.
15. Coke : combustible industriel ou fabrication d'électrodes.

Chapitre II:
Présence du soufre
dans les produits pétroliers

II.1- Le soufre

La connaissance du pourcentage du soufre dans un produit pétrolier est indispensable. En effet, le soufre est le paramètre qui fait qu'un produit soit plus cher qu'un autre, moins lourd et surtout plus maniable. [3]

On peut le définir comme étant un métalloïde solide de couleur jaune citron, de symbole chimique (S), de masse atomique 32.06 et de densité voisine de 2. Ses points de fusion et d'ébullition sont respectivement : 115°C et 444.6°C. [3]

Le soufre est inodore et insipide, il se dissout dans le benzène et le sulfure de carbone, c'est un mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. [3]

Sa teneur moyenne dans l'écorce terrestre est de 600 ppm. Il est très répandu dans la nature, on l'obtient par purification du gaz naturel, par désulfuration des pétroles bruts dans les raffineries ou par grillage des minerais de cuivre, blendes, galènes et pyrites. [4]

On peut aussi le trouver à l'état natif près des anciens volcans. [4]

La production mondiale en 1993 est illustrée dans le tableau suivant :

Tableau n°1 : Production mondiale du soufre [4]

Pays	Production en millions de tonnes
Etats-Unis	12.5
Canada	8.2
Ex URSS	6.4
Chine	6.4
Japon	2.9
Pologne	2.1
Allemagne	1.8
Arabie Saoudite	1.6
Mexique	1.2

Le soufre trouve son utilisation dans plusieurs secteurs parmi lesquels nous citerons : [4]

- L'agriculture : il est utilisé sous forme triturée en viticulture et arboriculture car il est non seulement réducteur mais aussi un très bon antiseptique.
- L'industrie du textile : il est utilisé pour la fabrication du sulfure de carbone qui est un bon solvant de la cellulose.

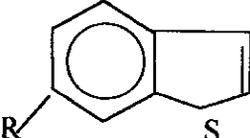
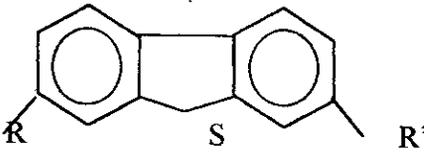
- La papeterie : il est utilisé pour la fabrication du bisulfite pour en faire de la pâte à papier.
- La pharmacie : on l'utilise sous forme d'une poudre jaune comme laxatif et antiseptique intestinal et sous forme de pommade ou de lotion en dermatologie en particulier dans les dermatoses du cuir chevelu.

Il est utilisé également pour la fabrication du tripolyphosphate comme détergent et de l'acide sulfurique. Il permet aussi de conserver l'élasticité à froid et à chaud du caoutchouc.

II.2- Les composés du soufre dans le pétrole

Les formes du soufre présent dans les fractions pétrolières sont portées dans le tableau n°2.

Tableau n°2: Les composés du soufre dans le pétrole[5]

H_2S Hydrogène sulfureux	S_8 Soufre élémentaire	$R-SH$ Mercaptans
$R-S-R'$ Sulfures	$R-S-S-R'$ Disulfures	 S Tétrahydrothiophène
 R S Benzothiophène		 R S R' Dibenzothiophène

II.3- Effets du soufre

Les composés du soufre présents dans les produits pétroliers doivent être éliminés car ils provoquent les effets suivants :

II.3.1- Conséquences sur les installations :

- Le soufre est oxydé pendant la combustion et en présence de l'eau formée, il finit par se transformer en acide sulfurique dilué qui corrode les cheminées des installations de chauffage, les tuyaux d'échappement des moteurs et le moteur lui-même à l'arrêt. [6]

- Le soufre présente de mauvaises odeurs et peut provoquer la corrosion du matériel de stockage.
- Il est un poison pour les catalyseurs. [6]

II.3.2- Autres conséquences :

Nous allons nous intéresser aux émissions de SO₂ et H₂S car ce sont les plus dangereux.

1. Dioxyde de soufre (SO₂):

La teneur de l'atmosphère en SO₂ varie de 0.03 ppb à 50 ppm à proximité des sites industriels polluants.

Les émissions totales dans le monde en SO₂ sont annuellement de 150 à 200 millions de tonnes dont 100 à 130 millions de tonnes sont causées par les émissions anthropogéniques.

Les émissions naturelles sont dues aux volcans tel que celui du Pinatubo (Philippines) en Juin 1992 dont l'émission dans l'atmosphère a été estimée à 20 millions de tonnes et aux eaux côtières par l'oxydation du diméthyl-sulfure produit par les bactéries. Quant aux émissions humaines, les causes sont diverses, à savoir l'utilisation de combustibles contenant du soufre et lors du traitement de minerais sulfurés. [7]

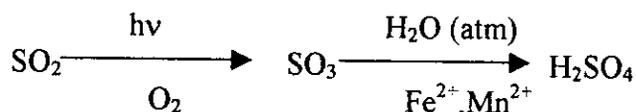
Exemples :

- L'usine de traitement de minerais de cuivre et de nickel, du Sudbury en Ontario au Canada a rejeté en 1978 environ 1% du total des émissions dans le monde.
- Pour l'Europe, les quantités de SO₂ émises par les activités humaines sont données dans le tableau n°3, dont la moitié provient des transformations et utilisations du pétrole

Tableau n°3 : Les quantités d'émission en SO₂ en Europe[7]

Pays	Emissions		
	en 10 ³ t	en kg/hab	en t/km ²
Royaume Uni	3680	64.9	15.0
Espagne	3162	82.1	6.2
Italie	2504	43.9	8.3
Ex Allemagne de l'Ouest	2444	33.5	8.2
France	1520	27.4	2.8
Belgique	488	49.8	16.0
Pays Bas	282	19.5	7.6

- Conséquences sur la santé humaine :
La présence simultanée du SO₂ et de fines particules en suspension dans l'air à des teneurs supérieures à 500 mg/m³ peut causer des troubles graves de la respiration, des irritations des yeux et de la peau.
L'intoxication par des doses plus faibles peut se manifester par des bronchites et des pneumopathies aiguës qui s'observent le plus souvent par temps de brouillard chargé de gaz sulfureux. [7]
L'OMS (l'Organisation Mondiale de la Santé) recommande les teneurs suivantes :
 - Pour SO₂ seul et pendant une durée d'exposition de 10 à 15 mn, la teneur doit être inférieure à 500 mg/ m³.
 - Pour SO₂ associé à de fines particules en suspension et ce lors d'expositions permanentes, la teneur doit être inférieure à 50 mg/ m³.
- Conséquences sur l'atmosphère :
 - Pluies et dépôts acides : la pluie et la neige sont naturellement acides (pH = 5.6) par dissolution du CO₂ de l'atmosphère mais la présence du SO₂ et des oxydes d'azote NO_x contribue à l'acidification des pluies c'est à dire rendre leur pH inférieur à 5.6 par formation des acides sulfuriques et nitriques selon la réaction [7]



où Fe²⁺ et Mn²⁺ jouent le rôle de catalyseur.

Cette acidité est en moyenne due à 65% à SO₂, 30% à NO_x et à un moindre degré aux acides chlorhydrique et fluorhydrique.

En Californie, un pH de 1.69 a été atteint en 1983 dans un brouillard.

Aux Pays Bas à De Bier, un pH annuel moyen de 3.78 a été enregistré en 1967.

Dans les Vosges en France, le pH est compris entre 3.6 et 4.8.

Outre leur présence dans la pluie, SO₂ et NO_x peuvent être fixés par les particules solides présentes dans l'atmosphère, on parlera dans ce cas de dépôts acides.

- Acidification des lacs : les précipitations acides sur les lacs d'eau douce à soubassement rocheux très silicieux (cas fréquent au Canada et en Scandinavie) ayant un faible pouvoir tampon peuvent entraîner une diminution du pH.
Lorsque le pH devient inférieur à 5, les populations de poissons diminuent considérablement ou disparaissent. Il a été calculé qu'une eau contenant 1.7 mg/l de Ca²⁺ et de pH égal à 6.5 voit ses poissons disparaître lorsque la moyenne à long terme du pH des précipitations est inférieure à 4.3. [7]
- Dépérissement des forêts : les pluies acides participent au dépérissement des forêts en rendant plus fragiles les arbres affaiblis ou en entraînant les ions Mg²⁺ et K⁺ du sol. Cela a été le cas dans les Monts Métallifères à la frontière Allemagne de l'Est -

Tchécoslovaquie où plusieurs centaines de milliers d'hectares ont été détruits par la pollution due à la combustion dans des centrales thermiques de lignite riche en soufre. [7]

- Détérioration des bâtiments : les pluies acides participent à la détérioration du calcaire des bâtiments et statues en pierres ainsi que l'acier avec formation de sulfate de fer soluble dans l'eau. [8]

2. L'hydrogène sulfureux (H_2S) :

L'hydrogène sulfureux est un gaz acide rejeté dans l'atmosphère par des industries diverses liées par exemple au pétrole et au charbon. Il est incolore, inflammable et d'une odeur similaire à celle des œufs pourris. Ce gaz présente un goût sucré. [5]

C'est un gaz extrêmement toxique puisque son inhalation peut provoquer une mort presque immédiate. En cas d'une concentration moyenne de ce gaz, on observe une dyspnée par œdème du poumon, des troubles de l'équilibre ou coma, des irritations oculaires, nausées, toux et vision de halos autour des lumières. [9]

Le traitement d'une telle intoxication comporte le repos et l'oxygénation.

Selon les spécifications américaines, la teneur en H_2S dans l'air ne doit pas dépasser 10 ppm en volume, ce qui correspond donc à 15 mg/m^3 d'air pour une durée d'exposition inférieure à 8 heures/jour. [5]

En général, on recommande une teneur inférieure à 20 ppm. [9]

II.4- Méthodes d'analyse du soufre dans le pétrole

Les essais de teneur en soufre intéressent non seulement l'utilisateur mais également les raffineurs. Ils leur permettent de déceler l'impact des composés sulfurés vis-à-vis des réservoirs ou récipients qui les renferment, des catalyseurs utilisés en raffinerie, et surtout, par suite de leur combustion, le problème de la pollution atmosphérique engendré et la formation des pluies acides.

Nous allons, dans ce qui suit, donner le principe et le domaine d'application de certaines méthodes standardisées. [10]

II.4.1- Méthode de combustion Wickbold (NA 2809 : 1992) :

Elle consiste à faire passer des produits gazeux ou liquides dans une flamme oxydrique d'un brûleur à aspiration où ils sont brûlés avec un large excès d'oxygène. Les prises d'essai des produits visqueux ou solides sont de préférence dissoutes dans un mélange essence légère/toluène et traitées ensuite comme prises d'essai de produits liquides. Elles peuvent également être brûlées dans un courant d'oxygène ou dans une nacelle à combustion. Les oxydes de soufre obtenus sont transformés en acide sulfurique par absorption dans une solution de peroxyde d'hydrogène.

En fonction de la quantité de soufre dans la prise d'essai, les ions sulfates de la solution d'absorption sont dosés soit par : conductimétrie, turbidimétrie, néphélométrie ou par indicateurs colorés. Cette méthode est utilisée pour la détermination de la teneur en soufre total des gaz naturels, des gaz de raffinerie et des produits pétroliers présents à l'état liquide. [10]

Les teneurs faisant l'objet de ce procédé peuvent aller de 1 à 10 000 mg/kg. Elle peut aussi doser les distillats dont la teneur en soufre est inférieure à 300 mg/kg.

II.4.2- Méthode à l'acétate de plomb (ISO 8819 : 1993) :

L'échantillon vaporisé passe à travers un papier imprégné d'acétate de plomb dans des conditions déterminées. L'acide sulfhydrique réagit avec l'acétate de plomb qui provoque une coloration du papier réactif variant du jaune au noir, en fonction de la qualité d'acide sulfhydrique présent. [10]

Dans le cas de coloration distincte, il faut attendre 5 min, puis comparer à nouveau les deux bandes de papier et noter les résultats d'essai :

- Si la coloration persiste, noter: acide sulfhydrique positif.
- Si la coloration jaune initiale disparaît dans les 5 mn, noter : présence de méthylmercaptan.

Cette méthode permet le dosage de l'acide sulfhydrique contenu dans les gaz de pétrole liquéfié. Le seuil de détectabilité est de 4 mg d'acide sulfhydrique dans 1 m³ de gaz de pétrole liquéfié. [10]

II.4.3- Méthode à la lampe (NF M07-03 : 1965) :

Une prise d'essai passée et brûlée dans un système clos en utilisant une lampe convenable et une atmosphère artificielle composée d'anhydride carbonique et d'oxygène, les oxydes de soufre résultants sont absorbés dans une solution d'eau oxygénée neutre à 1.5%, qui oxyde l'anhydride sulfureux. [10]

Après avoir entraîné par l'air l'anhydride carbonique absorbé par l'eau oxygénée, l'acidité est dosée au moyen d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium en présence de rouge de méthyle comme indicateur.

Ce procédé est applicable pour l'analyse de produits tels que : l'essence, le pétrole lampant, l'essence lourde, les hydrocarbures aromatiques industriels et autres produits pétroliers liquides qui peuvent être entièrement brûlés dans une lampe dont la teneur en soufre total est supérieure à 0.01% en masse. [10]

II.4.4- Méthode par spectromètre de fluorescence X dispersive en énergie (ISO 8754 : 1992) :

L'échantillon est placé dans le rayonnement émis par une source radioactive à faible énergie appliquée. Le rayonnement X caractéristique qui en résulte est mesuré et le comptage cumulé est comparé avec des étalons préalablement préparés afin d'obtenir la concentration en soufre en % massique.

Cette méthode est applicable pour les hydrocarbures tels que : naphthas, distillats, fuels-oils, résidus, huiles de base uniquement pour lubrifiants, carburants sans plomb et leurs constituants. Elle convient aux produits ayant des teneurs en soufre de 0.01% à 5% en masse. [10]

Chapitre III:

Les méthodes de désulfuration

La désulfuration consiste à éliminer le soufre ou ses composés contenus soit dans les produits pétroliers ou dans les gaz de purge.

Les procédés de désulfuration peuvent être classés en trois catégories :

- Désulfuration catalytique.
- Désulfuration par absorption.
- Désulfuration par adsorption.

III.1- Désulfuration catalytique

III.1.1- Hydrodésulfuration (HDS) :

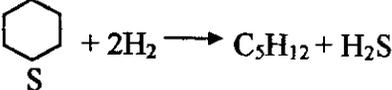
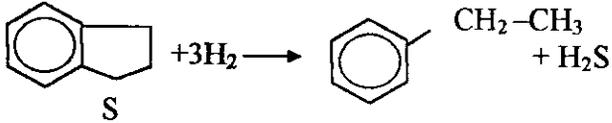
Dans ce procédé le soufre est éliminé sous forme de H_2S qui sera récupéré par diverses méthodes. L'opération s'effectue, en général, entre 350-400 °C, sous des pressions allant de 25 à 40 atm et ce en présence de catalyseurs (tableau n°4) :

Tableau n°4: Les différents catalyseurs utilisés en hydrodésulfuration [5]

	CoMo	NiMo	NiCoMo	NiW
Cobalt (% massique)	2.5	–	1.5	–
Nickel (% massique)	–	2.5	2.3	4.0
Molybdate (% massique)	10.0	10.0	11.0	–
Tungstène (% massique)	–	–	–	16.0

Les molécules soufrées sont détruites dans l'ordre suivant : mercaptans et sulfures, polysulfures et composés thiophéniques légers (tableau n°5)

Tableau n°5: Les principales réactions. [5]

Composé sulfuré	Réaction de désulfuration
- H ₂ S	- Elimination par absorption ou extraction
- Mercaptans	- $R-SH + 2H_2 \longrightarrow R-H + H_2S$
- Sulfures	- $R-S-R' + 2H_2 \longrightarrow R-H + R'-H + H_2S$
- Disulfures	- $R-S-S-R' + 3H_2 \longrightarrow R-H + R'-H + 2H_2S$
- Sulfure cyclique	- 
- Benzothiophène	- 

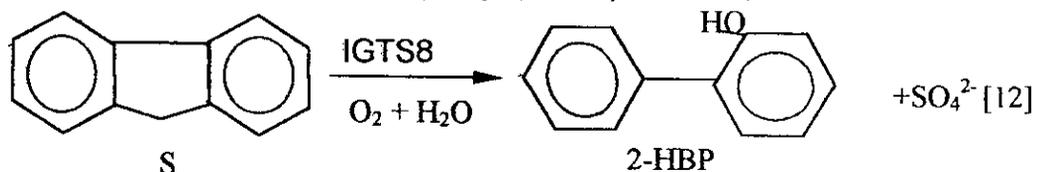
Cependant, cette technique présente quelques inconvénients, à savoir :

- Elle s'effectue à de très hautes températures et pressions.
- Elle est applicable pour l'élimination des composés sulfurés légers tels que : mercaptans et thiophènes, mais ne l'est pas pour les composés lourds tels que : les dibenzothiophènes.
- Elle n'est pas sélective et peut modifier certaines caractéristiques.
- Elle est très onéreuse. En effet, pour traiter l'équivalent de 20000 barils/jour, il faut une unité de HDS coûtant 40 millions de dollars, sans compter le prix des installations pour l'hydrogène et la récupération d'anhydride sulfureux (H₂S). [11]

III.1.2- Désulfuration biocatalytique (BDS) :

Cette technique met en jeu une bactérie nommée IGTS8 qui n'est pas spécifique qu'aux composés sulfurés car elle peut détruire une bonne partie des hydrocarbures. Son rôle est d'attaquer les longues chaînes carbone-sulfure en les solubilisant et produire ainsi des composés organiques désulfurés. [12]

La bactérie IGTS8, en présence d'oxygène et d'eau, transforme le dibenzothiophène (DBT) en 2-hydroxybiphényl (2-HBP) et sulfate, selon la réaction :



Cette technique est surtout applicable pour les carburants diesel afin de pouvoir réduire leur teneur en soufre de 2000 ppm jusqu'à 500 ppm (selon les nouvelles spécifications).

Cette technique est surtout applicable pour les carburants diesel afin de pouvoir réduire leur teneur en soufre de 2000 ppm jusqu'à 500 ppm (selon les nouvelles spécifications).

Ce procédé nécessite : [12]

- Un biocatalyseur qui a pour rôle d'augmenter l'activité des cellules microbiennes et la sélectivité et d'assurer un temps de demi-vie égal à 20h au maximum.
- Un bioréacteur qui est composé de quatre principales phases : air, eau, micro-organismes et le produit à traiter. Le temps de séjour doit être inférieur à 1h.
- Un système de séparation qui permet d'une part d'obtenir un produit traité (désulfuré) et d'autre part de recycler l'eau et la biomasse.
- Un système de récupération des sulfates. Ces derniers sont introduits dans une solution contenant des cations, qui peuvent être soit des ions : sodium (Na^+), ammonium (NH_4^+) ou alors calcium (Ca^{2+}), pour produire soit des sulfates de sodium qui seront rejetés en mer, des sulfates d'ammonium qui sont de très bons fertilisants ou bien du gypse (CaSO_4).

III.1.3- Oxydation catalytique des SO_2 contenus dans les gaz de combustion :

L'opération consiste à oxyder les SO_2 contenus dans les gaz de combustion en SO_3 qui sera converti en H_2SO_4 dilué. [5]

L'effluent gazeux subit d'abord un dépoussiérage à chaud (918°C). Après lavage, les SO_2 sont oxydés en SO_3 dans un convertisseur en présence d'un catalyseur qui est le vanadium pentoxyde. Le gaz est ensuite refroidit jusqu'à 193°C dans une tour d'absorption qui permet de récupérer l'acide. [5]

Ce procédé est devenu opérationnel depuis 1967.

III.2- Désulfuration par absorption

III.2.1- Absorption des gaz acides :

Le traitement par l'amine est un procédé d'absorption largement utilisé pour l'élimination des H_2S , CO_2 et d'autres gaz acides. Pour cela, on utilise une amine organique (mono-, di- ou tri-éthyl-amine) qui absorbe H_2S à une température supérieure à 148°C . L'effluent gazeux non traité passe dans une colonne à contre-courant d'une solution d'amine à 68°C . [5]

D'autres procédés ont été développés mais en employant des réactifs différents, les plus utilisés sont : phosphate de potassium, acides aminés ou des carbonates de potassium. [13]

III.2.2- Traitement caustique :

Le traitement caustique est un procédé d'extraction basique permettant l'élimination des acides organiques, des mercaptans, H₂S et les composés phénoliques sulfureux des produits pétroliers. [5]

Cette technique est applicable pour les distillats légers avec des rendements très élevés.

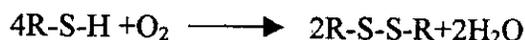
L'opération est réalisée par la mise en contact d'une solution caustique de 5 à 20% en poids avec le produit à traiter à contre-courant, dans une colonne.

Le composé, une fois traité, est évacué à une pression variant de 10 à 50lb/in.² et à une température entre 38 et 88°C. Le rapport produit/solution caustique peut varier de 1 à 10. [5]

La solution caustique est régénérée soit par contact avec une vapeur chaude ou avec de l'air. Mais, cette régénération ne peut atteindre les 100%, elle dépend de la concentration des impuretés contenues dans la solution caustique. [5]

Dans ce type de désulfuration, on utilise généralement des activateurs qui, une fois mélangés à la solution caustique, permettent d'améliorer la qualité des produits pétroliers ou l'élimination totale des mercaptans, parmi lesquels, nous citerons : méthanol, crésol, phénol, phénolate et le ferrocyanure. [5]

Ce procédé est parfois combiné à une oxydation du type : [5]



On remarque que cette réaction ne contribue pas à la diminution de la teneur en soufre, elle a pour but de transformer le mercaptan en un disulfide qui est moins dangereux vis-à-vis des catalyseurs à base de plomb.

III.3- Désulfuration par adsorption**III.3.1- Désulfuration d'effluents gazeux de raffinerie au moyen de masses régénérables :**

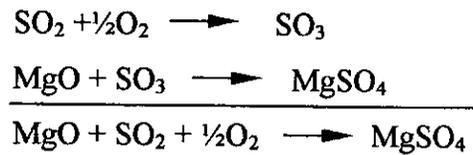
Ce procédé utilise une masse désulfurante régénérable à base de MgO (oxyde de magnésium) qui fixe les SO_x sous forme de sulfate de magnésium. Le solide est régénéré par réduction du sulfate au moyen de H₂S. [14]

L'intégration de ce procédé avec une unité Claus permet de transformer en soufre élémentaire, les SO_x récupérés, sans dépense d'énergie ni de réactifs coûteux.

L'opération s'effectue en deux étapes : [14]

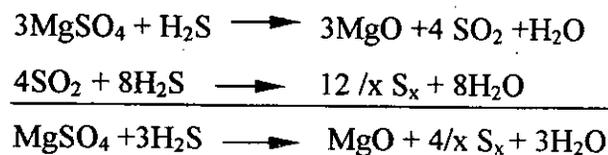
1^{ère} étape : La désulfuration

La désulfuration se fait comme suit :



2^{ème} étape : La régénération

Les réactions qui ont lieu sont :



III.3.2- Adsorption sur tamis moléculaire :

Cette technique est en général applicable pour l'adsorption sélective des composés sulfureux issus des hydrocarbures légers à savoir : LPG (liquefied petroleum gaz), propane, butane, pentane et oléfines légers. [5]

Par cette méthode, on peut éliminer le H₂S, les sulfides, les disulfides et les mercaptans

L'opération consiste en le passage du produit à traiter à travers le tamis moléculaire à température ambiante et à pression très élevée permettant ainsi la liquéfaction de l'hydrocarbure.

Il existe plusieurs types de tamis moléculaires : 4A, 5A et le 13X, tous fabriqués à base d'alcali métal -alumino- silicate ayant les mêmes propriétés que l'argile et le feldspath. [5]

Le 13X est le plus efficace car il possède une capacité d'adsorption plus grande et peut fixer de très fines particules tels que les aromatiques.

L'adsorption sur tamis moléculaire présente un très grand intérêt, elle est actuellement de plus en plus utilisée et surtout en industrie pétrolière ou pétrochimique.

Chapitre IV:

Généralités sur les membranes

IV.1- Introduction

La séparation des mélanges chimiques se fait par des techniques conventionnelles telles que : la distillation, la filtration ou l'extraction par solvant.

Actuellement, grâce au développement technologique, on a tendance à utiliser de plus en plus des procédés qui mettent en jeu des membranes disposées sur le trajet des mélanges permettant ainsi leur séparation.

Les techniques membranaires présentent un très grand intérêt dans plusieurs domaines, car elles sont plus rapides, plus efficaces et surtout plus économiques.

Elles s'effectuent la plus part du temps à température ambiante, elles permettent de traiter des constituants thermosensibles ou thermodégradables sans en altérer leurs qualités : physico-chimiques, biochimiques ou organiques.

Nous allons, dans ce qui suit, donner plus de détails concernant les caractéristiques de ces membranes ainsi que les principales techniques membranaires et leurs domaines d'application.

IV.2- Définition

Une membrane est définie comme étant un film de polymère permettant la séparation de deux milieux et le contrôle du transport des constituants d'une manière spécifique. [15]

IV.3- Les membranes d'électrodialyse

En électrodialyse, les membranes à exclusion ionique nommées membranes échangeuses d'ions (MEI) sont les plus utilisées. Elles se présentent sous forme de feuilles minces planes dont l'épaisseur est comprise entre 0.1 et 0.8 mm, et sont constituées d'un réseau tridimensionnel de chaînes macromoléculaires, sur lesquelles sont greffés des groupements fonctionnels ionisables.

Les ions ayant des signes opposés à celui des sites fixes appelés contre-ions, traversent la membrane, par contre les ions de même signe, appelés co-ions, se trouvent arrêtés par celle-ci (figure n°1).

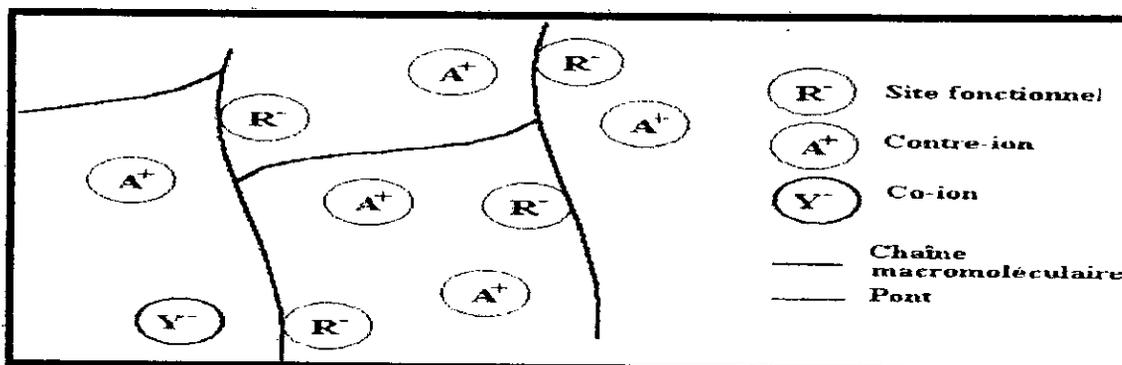


Figure n°1 : Représentation schématique d'un échangeur d'ions[16]

Il existe plusieurs types de MEI selon leurs modes de fonctionnement ou de fabrication :

IV.3.1- Les types de membranes selon leurs modes de fonctionnement :

Elles sont classées en deux catégories :

a. Membranes monofonctionnelles :

Elles sont caractérisées par des sites de même signe, il existe deux types :

- MEA : elles sont perméables aux anions, les groupements fonctionnels sont donc chargés positivement.
- MEC : dans ce cas les groupements sont chargés négativement ce qui permet le passage des cations (figure n°2). [16]

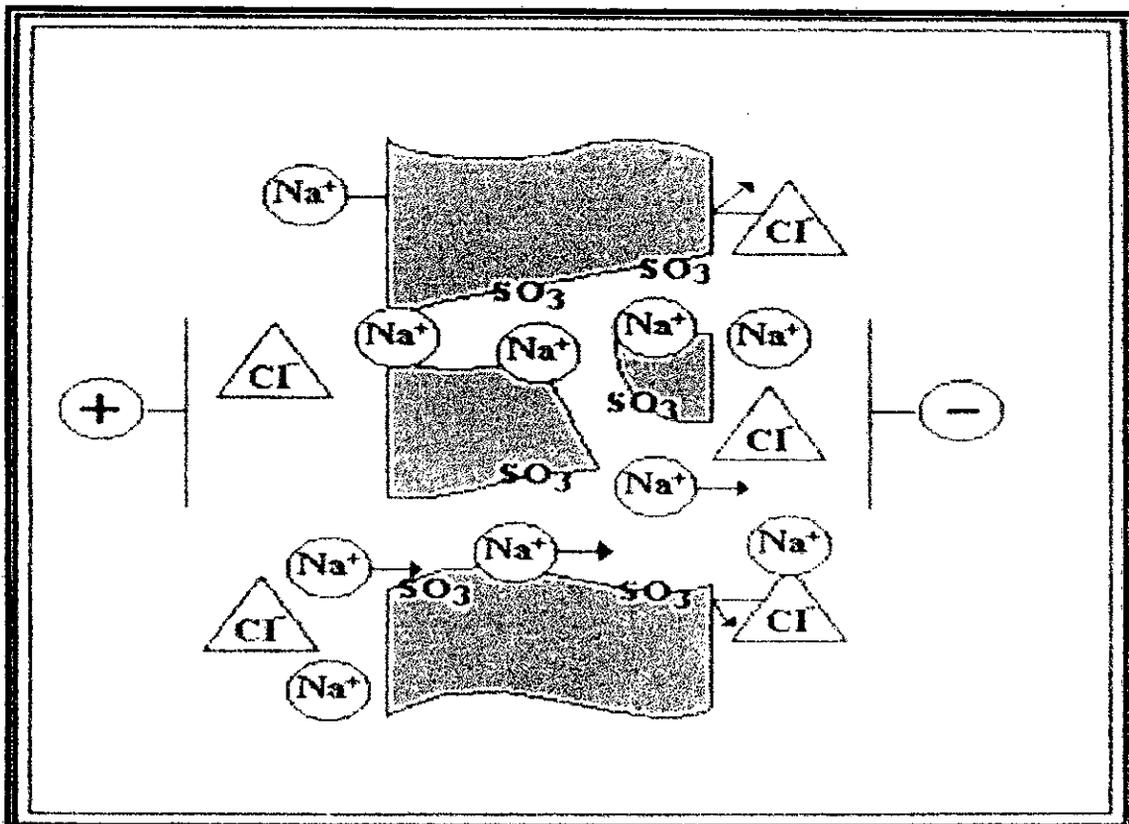


Figure n°2 : Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations.

Les principaux sites actifs dans les membranes échangeuses d'ions sont donnés dans le tableau n°6 :

Tableau n°6: Les principaux sites actifs. [16]

Type de membrane	Nature du groupement ionique		Caractère conféré à la membrane
MEC	-sulfonique	$-\text{SO}_3^-$	Acide fort
	-phosphorique	$-\text{PO}_3^{2-}$	Acide faible
	-carboxylique	$-\text{COO}^-$	Acide faible
	-arsénique	$-\text{AsO}_3^{2-}$	Acide faible
MEA	-Alkyl ammonium	$-\text{NR}^+$	Base forte
		$-\text{NHR}_2^{3+}$	Base faible
		$-\text{NH}_2\text{R}^+$	Base faible
	-Alkyl phosphonium	$-\text{PR}_3^+$	Base faible
	-Alkyl sulfonium	$-\text{SR}_2$	Base faible

b. Membranes bifonctionnelles :

Ces membranes portent à la fois des sites négatifs et positifs, parmi lesquelles nous citerons :

- Membranes amphotères :
Les groupements ionisables sont répartis de telle manière que la distance moyenne entre deux sites de signes contraires n'excède pas quelques dizaines d'Angström.
Selon que le pH de la solution qui la baigne, est supérieur ou inférieur au point isoélectrique, elles se comportent comme des MEC ou MEA.
- Membranes bipolaires :
Elles sont obtenues par la juxtaposition d'une membrane échangeuse d'anions et d'une membrane échangeuse de cations.
Ces membranes permettent la dissociation des molécules d'eau en OH^- et H^+ (figure n°3).
- Membranes mosaïques :
Elles sont constituées de fines tranches d'un milieu échangeur d'anions et d'un milieu échangeur de cations.

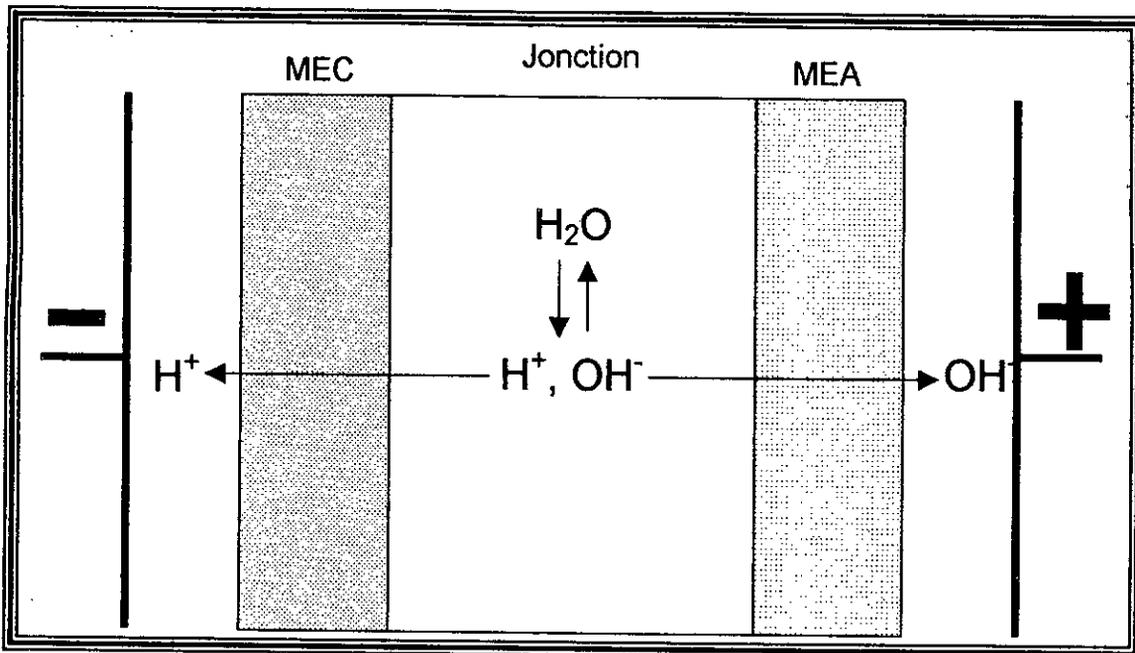


Figure n° 3: Principe de la membrane bipolaire.

IV.3.2- Les types de membranes selon leurs modes de fabrication :

Elles sont fabriquées suivant deux modes : [16]

- Membranes hétérogènes :
Elles sont préparées à partir de résines échangeuses d'ions de granulométrie très fine, mélangées à un liant (polychlorure de vinyle, polyéthylène,...). L'ensemble peut ensuite enduire une trame (tissu de polymère, de polyacrylonitrile,...). Ces membranes présentent une résistance électrique élevée, une faible tenue mécanique et un prix élevé. Il est préférable donc d'utiliser les membranes homogènes.
- Membranes homogènes :
Les groupements ionisables sont introduits par greffage (chimique ou radiochimique) sur le support inerte :
 - La méthode chimique :
Le greffage est réalisé sur un latex comportant des noyaux aromatiques tels que : le polystyrène réticulé par du vinyle benzène ou du butadiène. Le styrène peut être sulfoné pour obtenir des échangeuses de cations ou alors chlorométhylé puis quaterné pour obtenir des membranes échangeuses d'anions.
 - La méthode radiochimique :
Le greffage d'un composé aromatique tel que le styrène sur un support inerte est réalisé par rayonnement. L'étape de fonctionnalisation est semblable à la précédente.

IV.4- Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions présentent certaines caractéristiques, les plus importantes sont : [15]

IV.4.1- Propriétés structurales :

Parmi lesquelles, nous citerons :

- Le type de membrane associé à la nature du groupement fonctionnel.
- Sa texture (homogène ou hétérogène).
- La présence ou non d'une trame armant la membrane.
- La nature chimique de la matrice organique portant les groupements fonctionnels.

IV.4.2- Propriétés mécaniques :

Les membranes échangeuses d'ions doivent avoir une bonne tenue mécanique afin de pouvoir résister à l'éclatement et à la traction.

VI.4.3- Propriétés physico-chimiques :

Parmi les quelles nous citerons :

- La teneur en eau et le gonflement :
Les échangeurs d'ions sont constitués d'un réseau macromoléculaire réticulé et lacunaire, il permet au solvant, généralement l'eau, de pénétrer à l'intérieur, ce qui conduit au gonflement de la membrane. Ce phénomène est accentué, dans les conditions suivantes :
 - Un faible taux de réticulation.
 - Une forte densité des sites échangeurs.
 - Une importante solvatation du contre-ion.
 - Une faible concentration de la solution externe.
 - Une faible valence du contre-ion.
- La résistance électrique :
Elle doit être la plus faible possible afin de permettre un bon passage des contre-ions, donc une bonne conductivité, qui dépend de plusieurs paramètres : la structure de la membrane, la taille des contre-ions et leur covalence, de la température et de la concentration de l'électrolyte dans lequel elle est immergée.
- La capacité d'échange :
La capacité d'échange est le nombre de groupements fonctionnels que contient un volume donné de matériau membranaire. Cette valeur est exprimée en milliéquivalent par gramme de membranes sèches.

- Le taux de réticulation :
Il dépend de la proportion d'agents réticulants introduits au moment de la fabrication de la membrane.
- Le nombre de transport :
Le nombre de transport t' d'un ion dans la membrane mesure la fraction du courant électrique transportée par les ions de ce type. Une membrane idéale présenterait un nombre de transport égal à 1 pour les contre-ions et 0 pour les co-ions.
- La sélectivité :
Elle est définie à partir du nombre de transport du contre-ion. Plus la permselectivité se rapprochera de l'unité, meilleure sera la membrane pour l'échange ionique. L'expression de la permselectivité (P) est donnée par la relation suivante :

$$P = (t_m - t_0) / (1 - t_0) \quad \text{où :}$$

P : permselectivité

t_m : représente le nombre de transport du contre-ion dans la membrane.

t_0 : représente le nombre de transport dans la solution.

- Rendement Faradique :
Il représente la fraction du courant électrique utilisée pour transférer les ions du circuit dilué vers le circuit concentré. C'est-à-dire le rapport du nombre d'équivalents d'électrolyte transférés dans une cellule au nombre de Faraday qui la traverse.
Deux phénomènes contribuent à l'abaissement du rendement Faradique :
 - le shuntage du courant dans les circuits hydrauliques.
 - la permselectivité imparfaite des membranes.

L'expression du rendement Faradique est donnée par la relation :

$$R_f = \frac{(C_i V_i - C_f V_f) F}{I \cdot t \cdot n} \quad \text{où :}$$

C_i, C_f : concentration initiale et finale en mole/l.

V_i, V_f : volumes initial et final en l.

F : nombre de Faraday = 96500 coulombs.

I : intensité de courant en Ampère.

t : temps en seconde.

n : nombre de cellule.

IV.5- Les principales techniques membranaires et leurs applications

Les procédés membranaires les plus utilisées sont définis ci-dessous :

IV.5.1- Procédé de dialyse :

- 1- Dialyse : c'est un transfert moléculaire sous l'effet d'un gradient de concentration. L'hémodialyse constitue à l'heure actuelle l'application la plus importante de la dialyse, elle est destinée aux personnes atteintes d'insuffisance rénale partielle ou totale. [15]
- 2- Dialyse ionique : c'est une transformation d'ions à travers une membrane ionique sous un gradient de concentration. Elle est utilisée pour la séparation de petites molécules. [17]
- 3- Piésodialyse : c'est une dialyse sous l'effet d'une pression différentielle. [17]
- 4- Électrodialyse : c'est une technique similaire à la dialyse, mais sous l'effet d'un champ électrique additionnel. Sa principale application réside dans : le dessalement d'eaux saumâtre, la déminéralisation de solutions diverses ou alors la récupération de certains constituants ionisants. [15]
- 5- Electrométathèse : c'est une technique similaire à l'électrodialyse, mais conduisant à une synthèse chimique dans certaines cellules du module. Cette technique est utilisée pour la séparation de solutions salines ou pour la régénération d'acides. [17]
- 6- Electro-électrodialyse : c'est l'électrodialyse avec réaction d'oxydoréduction aux électrodes dont chaque cellule est équipée. Son domaine d'application réside dans la séparation des solutions salines et la régénération d'acides. [17]
- 7- Electrodécantation : la floculation est amorcée par l'action d'un champ électrique sur les particules colloïdales. [17]

IV.5.2- Procédé de filtration :

- 1- Microfiltration : c'est une filtration de particules de 0.05 à 3 micromètres sous gradient de pression. Les applications concernent la clarification et la stérilisation des eaux et des liquides alimentaires ou biologiques. [15]
- 2- Ultrafiltration : c'est une technique similaire à la microfiltration, mais avec une plage de taille des particules comprise entre 0.002 et 0.05 micromètres. Elle intervient dans différents domaines tels que les industries agro-alimentaires, textile, pharmaceutique, le traitement des eaux et des effluents.
- 3- Osmose inverse : c'est un transfert de solvant sous gradient de pression, du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, à travers une membrane qui retient les particules de la taille des ions. Ses applications concernent le traitement des eaux : [15]

- Production d'eau de consommation par dessalement d'eau de mer ou eau saumâtre.
- Production d'eau adoucie pour usage industriel.
- Production d'eau ultra-pure pour l'industrie électronique ou pharmaceutique.
- Concentration de lait, d'une solution de lactosérum et jus de fruits.

IV.5.3- Procédé de perméation :

- 1- Perméation liquide (pervaporation) : elle consiste à vaporiser partiellement un mélange au travers d'une membrane, dont la face avale est maintenue sous vide partiel, pour assurer le transfert de matière. Sa première application était pour l'obtention d'éthanol absolu à partir d'une distillation contenant 10 à 20% d'eau. [17]
- 2- Perméation gazeuse : c'est une séparation de phases gazeuses par différence de vitesses de passage à travers une membrane sous pression différentielle. Ces applications concernent essentiellement la récupération d'hydrogène des gaz de purge des usines d'ammoniac. [17]

Chapitre V: Electrodialyse

V.1- Introduction

L'électrodialyse est la technique séparative la plus répandue parmi celles qui mettent en jeu des membranes perméables aux ions dont la force de transfert est le champ électrique.

Depuis 1890 jusqu'aux années 90, les chercheurs ont réalisé des progrès remarquables surtout en ce qui concerne la fabrication des membranes d'électrodialyse permettant ainsi d'élargir son domaine d'application.

Le tableau suivant résume les différentes étapes de développement du procédé :

Tableau n°7: Historique de l'électrodialyse [15]

Année	Chercheurs	Principaux Travaux
1890	Oswald	<ul style="list-style-type: none"> - Etude des propriétés des membranes semi-perméables. - Constatation de l'existence du potentiel de membrane à la limite avec la solution et par conséquent une différence de concentration.
1911	Donnan	<ul style="list-style-type: none"> - Confirmation de la constatation d'Oswald. - Développement des équations mathématiques qui décrivent la concentration à l'équation libre.
1929	Ko Sollner	<ul style="list-style-type: none"> - Etude et synthèse des 1^{ières} membranes de nitro-cellulose.
1940	Meyer et Strauss	<ul style="list-style-type: none"> - Suggestion d'un procédé d'électrodialyse comportant plusieurs compartiments utilisant des MEC et MEA, répondant aux critères de sélectivité et de propriété électriques, cependant leurs propriétés mécaniques et leurs stabilité chimique étant restées insuffisantes.
Début des années 50	Kressmane et Tye	<ul style="list-style-type: none"> - Etude des phénomènes relatifs aux variations de points avec la MEA pour la destination des densités de courant limite.
	Giude et Mac Rae	<ul style="list-style-type: none"> - Description des membranes satisfaisant aux propriétés requises en électrodialyse
1953		<ul style="list-style-type: none"> - Mise sur le marché des 1^{ières} membranes industrialisées par la société américaine IONICS (Ionics Incorporated). - L'application de l'électrodialyse dans différents domaines.
1959	Lewis et Tye	<ul style="list-style-type: none"> - Etude des rendements du procédé électrodialyse dans le traitement de plusieurs types de solution de décapage.

1960	Helforch	– Etude de la sélectivité de nouvelles membranes synthétisées.
1963	Katz	– Publication des résultats obtenus lors du traitement par électrodialyse des eaux usées, ce qui a permis de déduire que ce procédé est efficace pour l'adoucissement de l'eau.
1964	Goldring	– Importance du flux trans-membranaire en fonction de la densité de courant.
1965	Astrichemical et Fobuyama	– Application industrielle de l'électrodialyse pour la production de sel au Japon puis en Corée au Koweït et à Formose.
1972	Trivedi, Prober et Tuwener	– Démonstration de l'intérêt technico-économique pour la récupération et le recyclage des sels de nickel et les cyanures d'argent et de cuivre de l'industrie de galvanoplastie.
1980		– Introduction d'un nouveau procédé pour la réduction du points de colmatage des membranes, c'est l'électrodialyse à l'inversion du courant.
Les années 90		– Fixation à la surface d'une membrane échangeuses de cations, d'un film mince échangeur d'anions.

V.2- Principe de l'électrodialyse

L'électrodialyse est la technique membranaire qui permet d'éliminer ou de concentrer des électrolytes d'un milieu donné.

Elle met en œuvre des membranes échangeuses d'ions par application d'un champ électrique.

L'électrodialyseur comporte plusieurs compartiments séparés par des membranes qui sont alternativement perméables aux anions et aux cations, les flasques externes constituent les électrodes.

Lorsqu'une différence de potentiel continue est établie, les anions migrent vers l'anode en traversant les membranes échangeuses d'anions (MEA) et les cations migrent vers la cathode traversant ainsi les membranes échangeuses de cations (MEC).

La solution contenue dans le compartiment de dilution s'appauvrit en ions : c'est le diluât (D), tandis que les deux compartiments contigus ou compartiments de concentration voient augmenter la teneur en ions de leur solution : c'est le concentrât (C).

La figure n°4 illustre le principe d'un électrodialyseur.

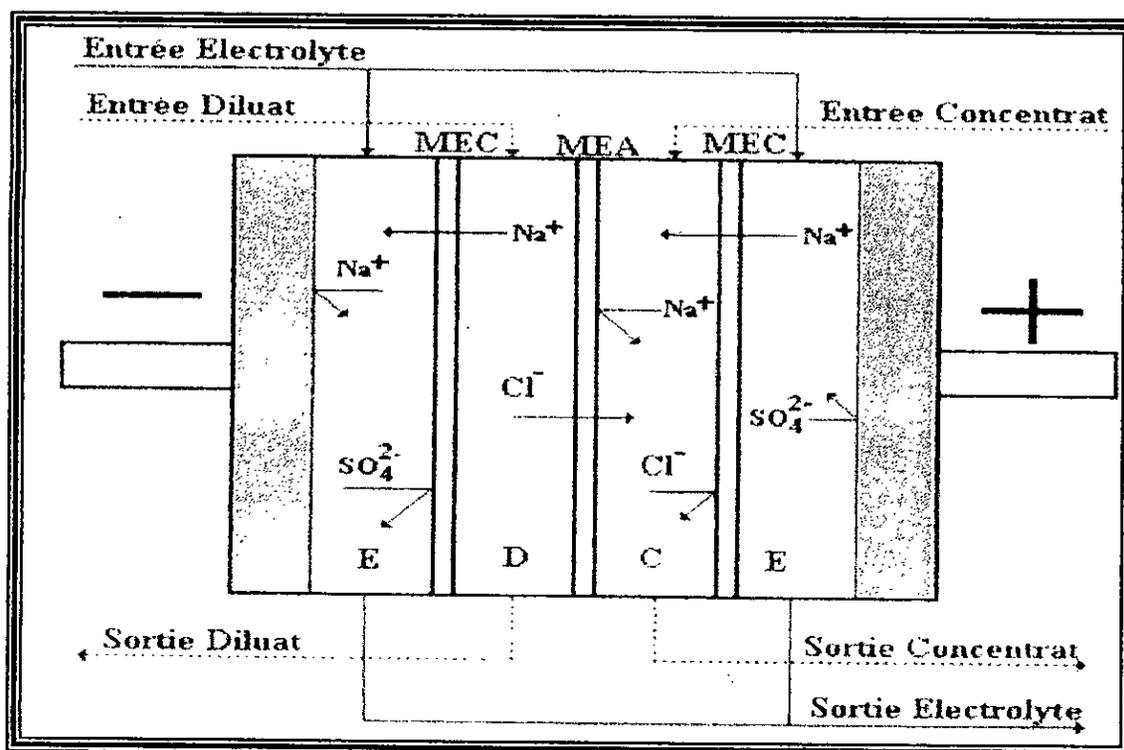


Figure n°4 : Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur[16]

V.3- Les limites de l'électrodialyse

Le transfert de matière au niveau des interfaces membrane-solution s'accompagne de certains phénomènes secondaires entraînant la diminution de l'efficacité de l'électrodialyseur, parmi lesquels nous citerons :

V.3.1- Polarisation primaire :

Ce phénomène apparaît au voisinage des membranes qui constituent une barrière pour les ions. L'étude de ce phénomène consiste à suivre l'évolution des profils de concentration de part et d'autre de la membrane au cours du passage du courant.

Dans le cas d'une membrane ionique, par suite de la présence de charges électroniques fixes, le nombre de transport des ions peut-être plus grand ou plus petit dans la membrane que dans la solution.

Nous distinguons trois cas :

1^{er} cas : en absence de courant.

Dans ce cas, la concentration dans les solutions est uniforme.

2^{ème} cas : application d'une tension.

Lorsqu'on applique une tension, le nombre de transport t_m de l'ion (i) dans la membrane est supérieur à t_s , nombre de transport de l'ion en solution.

Il se produit alors, au voisinage des interfaces, un abaissement de concentration en électrolyte du côté du diluât et une augmentation de la concentration du côté du concentrât.

3^{ème} cas : maintenance d'un courant stationnaire

Après un court régime transitoire, des gradients de concentration s'établissent dans les couches limites, où la diffusion constitue le seul mode de transport capable d'y fournir le flux complémentaire de cations nécessaires au maintien d'un courant stationnaire.

La figure suivante illustre le phénomène :

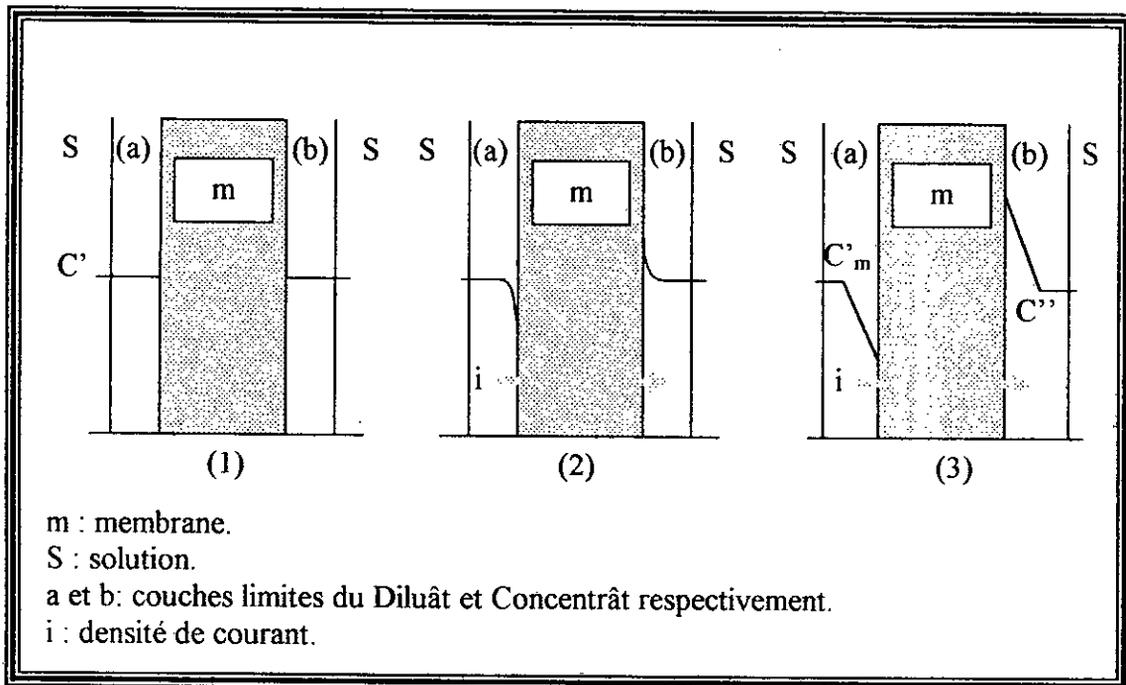


Figure n°5 : Profils des concentrations en électrodialyse[16]

déminéralisation et la désacidification de sous produits des industries laitières.

c. Industrie chimique :

L'électrodialyse est utilisée pour purifier des composés non ionisés par élimination d'électrolytes.

Une première installation industriellement mise en œuvre est le procédé Aqualyser qui fonctionne chez BASF à Ludwigshafen pour la purification des colorants.

V.4.3- Traitement des effluents industriels :

Certaines applications existent pour les eaux de rinçage de l'industrie des traitements de surfaces, pour les bains de cuivre cyanurés, de nickel cyanuré, d'argent cyanuré, de zinc, d'étain, de cadmium et de laiton. D'autres, sont en cours de développement, utilisant des membranes bipolaires. On peut citer :

- La régénération des bains de décapage d'acier inoxydable et, d'une manière générale, des bains de traitement de surfaces, bains cyanurés, de zinc, d'étain, de cadmium, de laiton.
- La récupération d'acide fluorhydrique et de soude à partir des résidus des industries d'Aluminium ou de fluorosilicate.
- La conversion du sulfate de sodium et le recyclage acide/base dans l'industrie chimique, dans le domaine du textile...
- Le recyclage de la soude dans l'industrie papetière.
- La désulfuration de gaz de combustion par absorption dans une solution alcaline et régénération de celle-ci.
- La production et récupération d'acides organiques.

Chapitre VI: Les éthylamines

VI.1- Introduction

Les éthylamines regroupent l'éthylamine(mono-éthylamine) $C_2H_5NH_2$, la diéthylamine $(C_2H_5)_2NH$ et la triéthylamine $(C_2H_5)_3N$. Elles sont obtenues par action de l'ammoniac sur l'éthanol, en présence d'hydrogène et un catalyseur, généralement à base de nickel ou de cuivre, selon un procédé opérant en continu et en phase gazeuse, à une température allant de 140 à 200°C et sous une pression comprise entre 3 et 20 bars. [18]

VI.2- Propriétés physico-chimiques

A la température ambiante et à la pression atmosphérique, la diéthylamine (DEA) et triéthylamine sont des liquides limpides et incolores, l'éthylamine est un gaz.

Toutes trois sont solubles dans l'éthanol, l'éther et la plupart des solvants organiques (hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, alcools, cétones, esters... etc.).

L'éthylamine et la DEA sont miscibles à toute proportion, tandis qu'au dessus de 18°C la triéthylamine ne l'est que partiellement.

Les autres propriétés sont résumées dans le Tableau n°8 :

Tableau n°8 : Propriétés des éthylamines [18]

Propriété	Ethylamine	Diéthylamine	Triéthylamine
Masse moléculaire.....	45.08	73.14	101.19
Température de fusion.....(°C)	-81.2	-49.8	-114.7
Température normale d'ébullition(°C)	16.6	55.5	89.5
Pression de vapeur à 20°C.... (mbar)	115.4	260	69
Masse volumique (g/cm ³)			
-du liquide à 15°C.....	0.689		
-du liquide à 20°C.....		0.7049	0.7277
Indice de réfraction n _D	1.381	1.3847	1.4003
	à 0°C	à 20°C	à 20°C

VI.3- Toxicité

Les vapeurs des éthylamines provoquent :

- Des irritations oculaires et respiratoires, pouvant aller jusqu'à l'œdème aigu aux fortes doses ;
- Une irritation de la peau en cas d'expositions prolongées.

Le contact cutané provoque une irritation, voire des brûlures. [18]

VI.4- Principales utilisations

- Applications phytosanitaires : [18]
 - Ethylamine : intermédiaire de synthèse d'herbicides.
 - Diéthylamine: intermédiaire de synthèse d'herbicides, d'insecticides et d'insectifuges.
 - Triéthylamine : agent de solubilisation de certains herbicides.

- En pharmacie : [18]
 - Diéthylamine: intermédiaire de synthèse de produits sédatifs, antibiotiques et anesthésiques.
 - Triéthylamine: agent d'extraction et de purification des antibiotiques.

- Industrie du caoutchouc : [18]
 - Diéthylamine: intermédiaire de synthèse d'accélérateurs de vulcanisation.

- Peintures et vernis : [18]
 - Diéthylamine et triéthylamine : neutralisation et solubilisation pour peintures hydrosolubles.

- Traitement des fumées : [18]
 - Diéthylamine : absorption des gaz acides tels que : H₂S et CO₂.

Partie expérimentale

Chapitre I: Appareillage et méthodes

I.1- Introduction

Dans l'industrie pétrochimique, de nombreux procédés de désulfuration sont utilisés et d'autres sont en cours de réalisation dont les méthodes électromembranaires.

L'avantage de ces techniques réside dans le fait que l'on puisse produire des ions hydroxydes nécessaires à la libération des groupements sulfates, sulfures, sulfites, thiosulfates... etc. pour ensuite les éliminer sans ajout de réactifs souvent onéreux.

Ainsi, nous avons réalisé à travers cette étude un système de couplage d'une résine aminée saturée en sulfure à l'électrodialyseur pour pouvoir la régénérer de nouveau et cela après avoir effectué des essais de déminéralisation (sans couplage) d'une solution de thiosulfate de sodium permettant l'optimisation du courant appliqué.

Dans un premier temps, il serait judicieux de présenter le schéma du module d'électrodialyse utilisé tout au long de notre étude.

I.2- Le module d'électrodialyse

Nous avons effectué les essais de désulfuration sur un module d'électrodialyse micro pilote conçu au laboratoire des biotechnologies de l'Ecole Nationale Polytechnique. [19]

La vue éclatée de ce module est représentée sur la figure n°7. [19]

L'empilement de l'électrodialyseur est schématisé sur la figure n°8. Il est constitué de deux membranes échangeuses d'ions l'une est cationique et l'autre anionique. La membrane bipolaire utilisée a pour but de générer, par dissociation des molécules d'eau, les ions OH^- et H^+ . Aux extrémités du dispositif, sont placées deux électrodes en titane platiné.

Par cette disposition nous avons trois compartiments : Diluât, Concentrât et Electrodes.

Après application du champ électrique, les anions et les cations migrent en sens opposé vers le Concentrât traversant ainsi les membranes anionique et cationique respectivement.

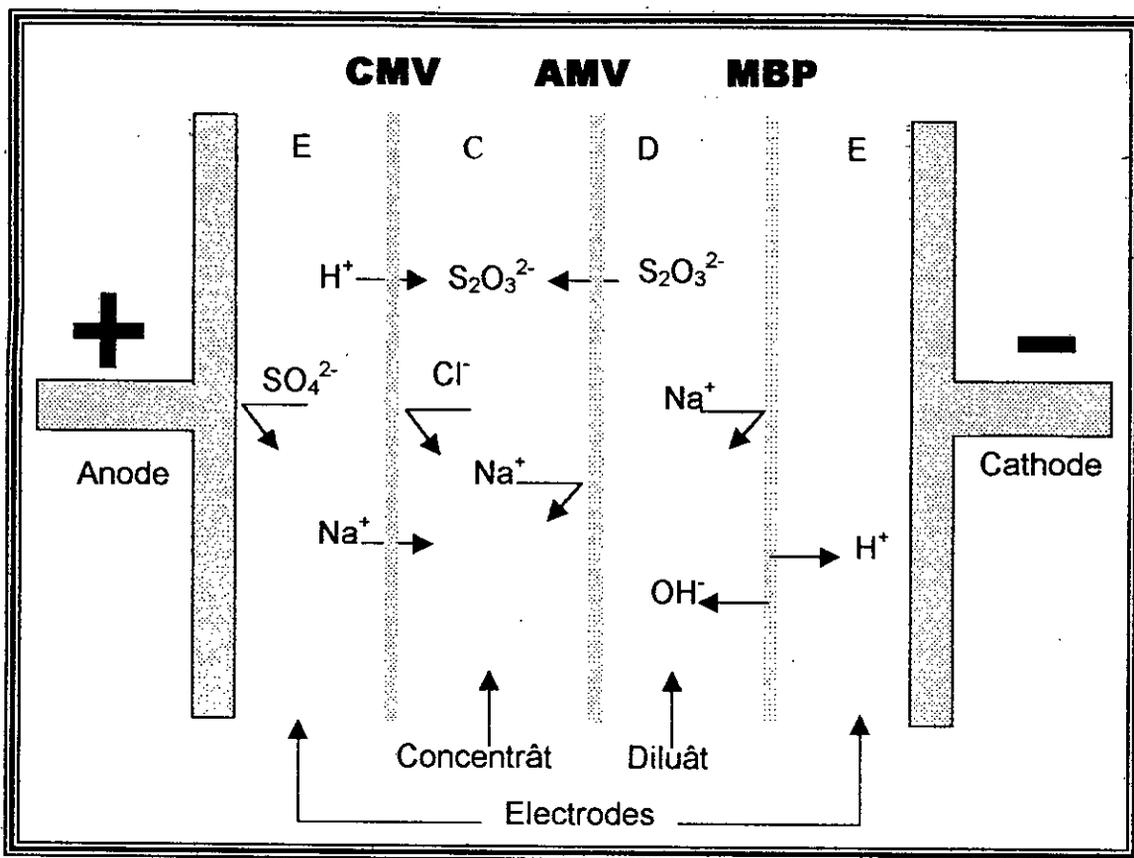


Figure n°8 : Montage de l'électrodialyseur .

I.3- Matériels et méthodes

I.3.1- Matériels :

Le tableau n°9 résume les différents matériels utilisés pour l'élaboration de cette étude.

Tableau n°9 : Matériels utilisés.

MATERIEL	TYPE
Membrane échangeuse de cations	CMV (surface spécifique=50cm ²)
Membrane échangeuse d'anions	AMV (surface spécifique=50cm ²)
Membrane bipolaire	MBP (surface spécifique=50cm ²)
2 électrodes	Titane platiné
3 pompes	SIEBEC-FRANCE ®
1 pompe	MKP 60

Générateur de courant	P.FONTAINE FRANCE ® MC 3030C (tension maximale=33V)
Colonne	Tube en acier inoxydable de Ø=8 mm et de l=85 cm
1 électrode de référence	XC 100 492734
1 électrode de mesure	Ag/S EA 306
Photomètre de flamme	SPECTRAA 620 ABQ
Agitateur	IKAMAG ® RH

I.3.2- Méthodes :

Le dosage des thiosulfates a été effectué par potentiométrie quant à celui des ions sodium, il a été réalisé par photométrie de flamme.

Le développement de ces méthodes est donné en annexe.

Chapitre II:

Systeme sans couplage

II.1- Limites de l'électrodialyseur

Lors du fonctionnement de l'électrodialyseur, les transferts d'ions dans les membranes et dans les solutions peuvent donner naissance à un phénomène de polarisation. De ce fait, il est nécessaire d'établir la courbe Intensité-tension pour la détermination du courant limite, de manière à prévenir et protéger les membranes d'un éventuel endommagement.

Pour se faire, nous avons relevé point par point la tension aux bornes de l'électrodialyseur lors d'un balayage de l'intensité de courant.

La courbe obtenue est représentée sur la figure n°9.

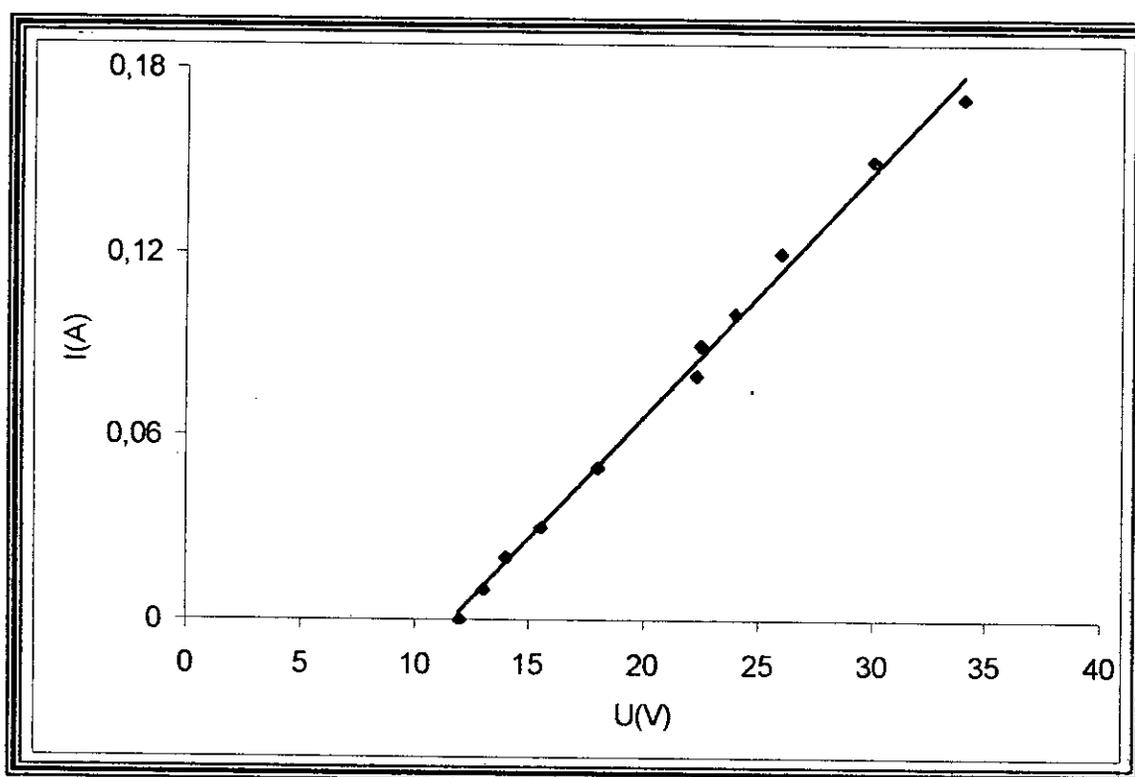


Figure n°9 : Détermination du courant limite.

Nous observons une linéarité de la courbe Intensité-tension traduisant le comportement quasi-ohmique de l'empilement. Nous pouvons ainsi travailler dans toute la gamme de tension délivrée par le générateur utilisé.

II.2- Optimisation du courant appliqué

Nos essais de désulfuration ont été réalisés selon les conditions opératoires résumées dans le tableau n°10.

Tableau n°10 : Conditions initiales.

Circuit	Solution	Concentration (mM)	Volume (ml)	Température (°C)
Diluât	Na ₂ S ₂ O ₃	200	400	25
Concentrât	NaCl	200	250	25
Electrodes	Na ₂ SO ₄	200	1000	25

Le sens de migration des ions présents dans les différents compartiments sont schématisés sur la figure n°8.

Les solutions se trouvant dans des béciers circulent à travers le module pendant 5 minutes avant l'application du champ électrique afin de les homogénéiser et d'atteindre un état d'équilibre des membranes.

Sous l'effet d'un champ électrique les compartiments Diluât et Electrodes libèrent respectivement les ions S₂O₃²⁻ et Na⁺ qui migrent en sens opposé vers le Concentrât en traversant respectivement les membranes anionique (MEA) et cationique (MEC).

La membrane bipolaire dissocie les molécules d'eau en H⁺ et OH⁻ qui migrent vers le compartiment Concentrât où ils se combinent respectivement avec les S₂O₃²⁻ et Na⁺.

Des échantillons de 1 ml sont prélevés à intervalles de temps réguliers dans les différents compartiments et l'évolution des paramètres ci-dessous est suivie en fonction du temps ou de l'intensité de courant appliquée : nombre de moles des ions thiosulfates et sodium, le pH et la conductivité.

II.2.1- Evolution des ions thiosulfates :

Pour constater l'influence du courant appliqué sur la désulfuration, nous avons effectué une série d'essais en appliquant trois différentes intensités de courant, à savoir, 20, 50 et 100mA tout en gardant les mêmes conditions opératoires citées précédemment.

Les figures n°10 et 11 représentent l'évolution du nombre de moles en thiosulfate dans les compartiments Diluât et Concentrât correspondant aux courants cités ci-dessus.

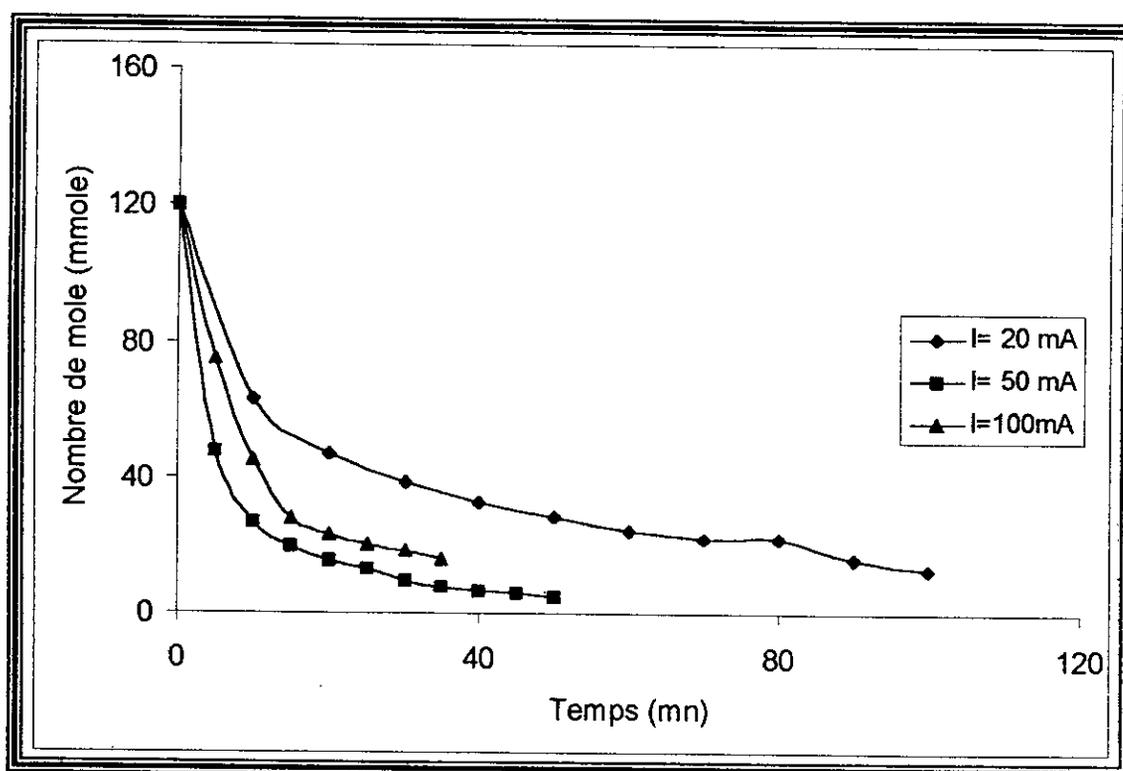


Figure n°10 : Influence du courant sur l'évolution des ions thiosulfates dans le compartiment Diluât

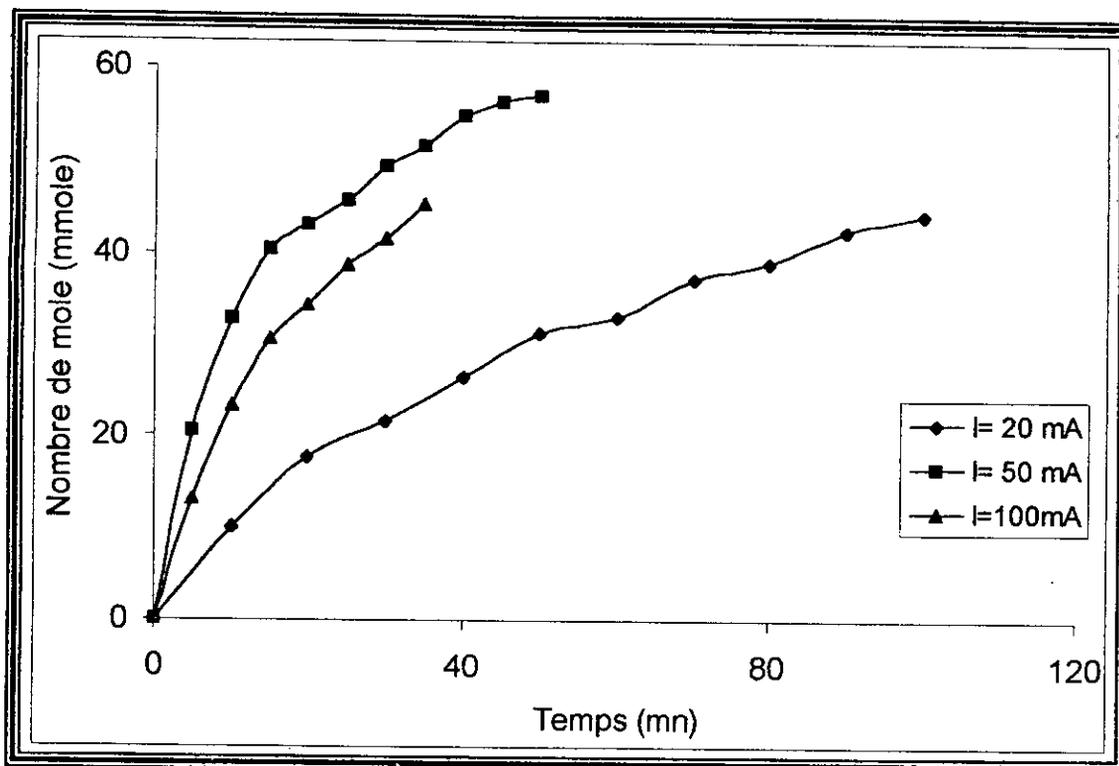


Figure n°10 : Influence du courant sur l'évolution des ions thiosulfates dans le compartiment Concentrât.

Nous remarquons que l'allure de la courbe pour $I=50\text{mA}$ (figure n°10) donne de meilleurs résultats. En effet, nous obtenons une concentration finale de 4.5mmoles après 50 minutes de travail, comparé à une concentration de 13mmoles avec un courant plus faible et un temps beaucoup plus long ou une concentration de 16mmoles avec un courant plus élevé au bout de 35min.

Nous pouvons expliquer cela par le fait qu'avec une faible Intensité, en l'occurrence 20mA, le passage des ions thiosulfates est très lent. Par contre avec un courant supérieur (100mA), la migration de ces ions se trouve en compétition avec celle des ions OH^- générés par la MBP et par conséquent passent moins bien à travers la MEA.

La chute de concentration des thiosulfates dans le Diluât a pour corollaire l'augmentation dans le compartiment Concentrât, comme c'est illustré sur la figure n°11.

On notera qu'un équilibre est atteint au bout de 30 min pour les trois intensités de courant appliquées.

Nous avons reporté sur la figure n°12, le nombre de moles des ions thiosulfates en fonction de l'intensité de courant et ce à $t = 30\text{min}$.

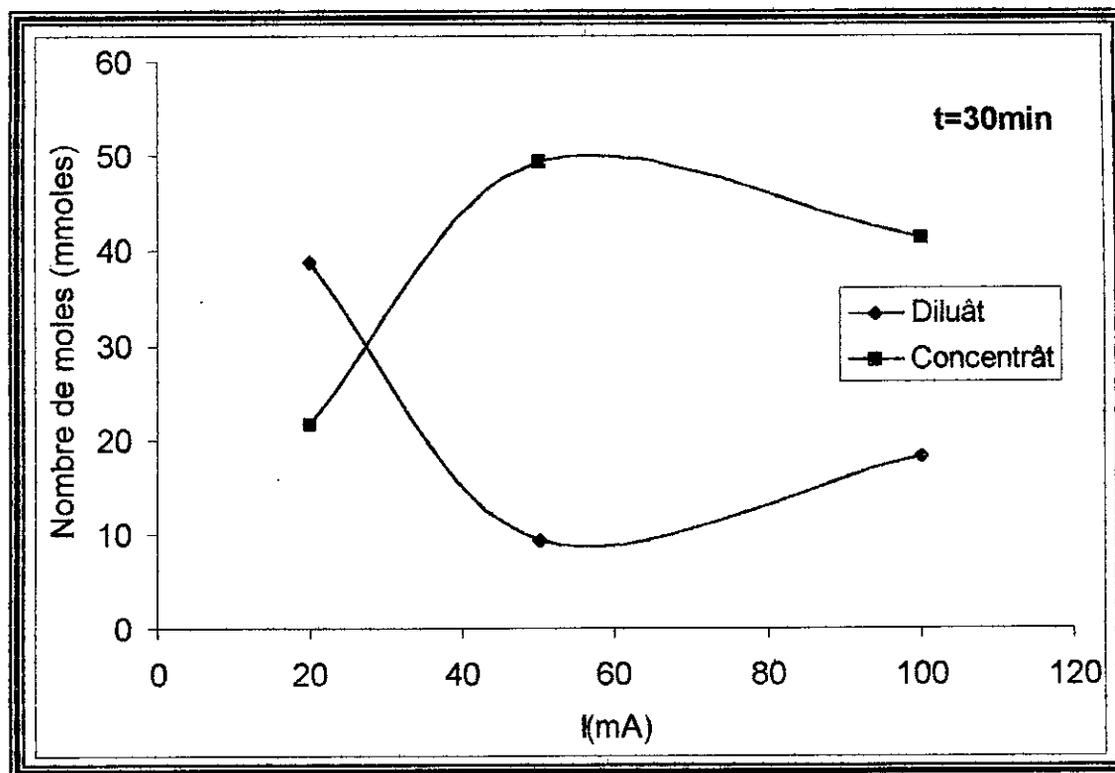


Figure n°12 : Influence de l'intensité de courant sur l'évolution des ions thiosulfates.

Cette figure montre nettement un optimum de désulfuration que ce soit dans le Diluât ou le Concentrât pour un courant de 50mA.

II.2.2- Evolution des ions sodium :

La migration des ions thiosulfates est toujours accompagnée par celle des ions sodium en sens opposé. Nous avons donc suivi l'évolution de ces derniers en fonction du temps dans les trois compartiments.

Les résultats sont reportés sur les figures n°13,14 et15.

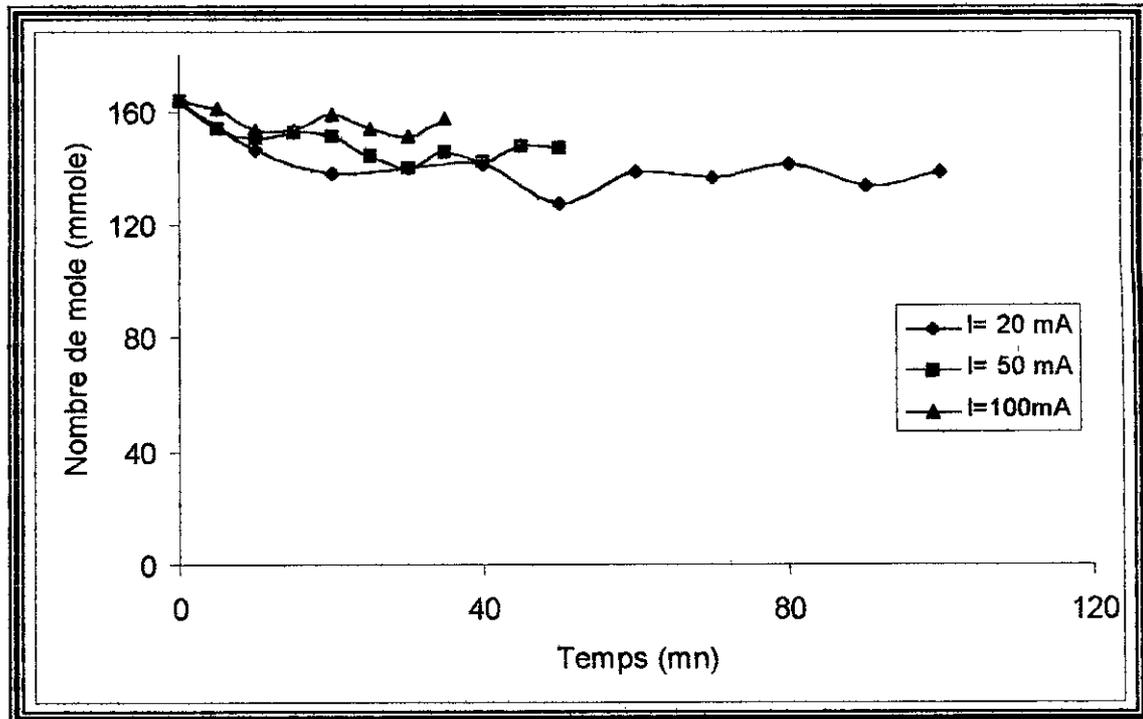


Figure n°13 : Evolution des ions sodium en fonction du temps dans le Diluât.

La figure n°13 montre clairement l'efficacité de la membrane bipolaire qui empêche le passage des ions sodium et cela quelque soit l'intensité appliquée. Ceci est confirmé par l'allure de la courbe représentant un pallier dès le début de l'essai.

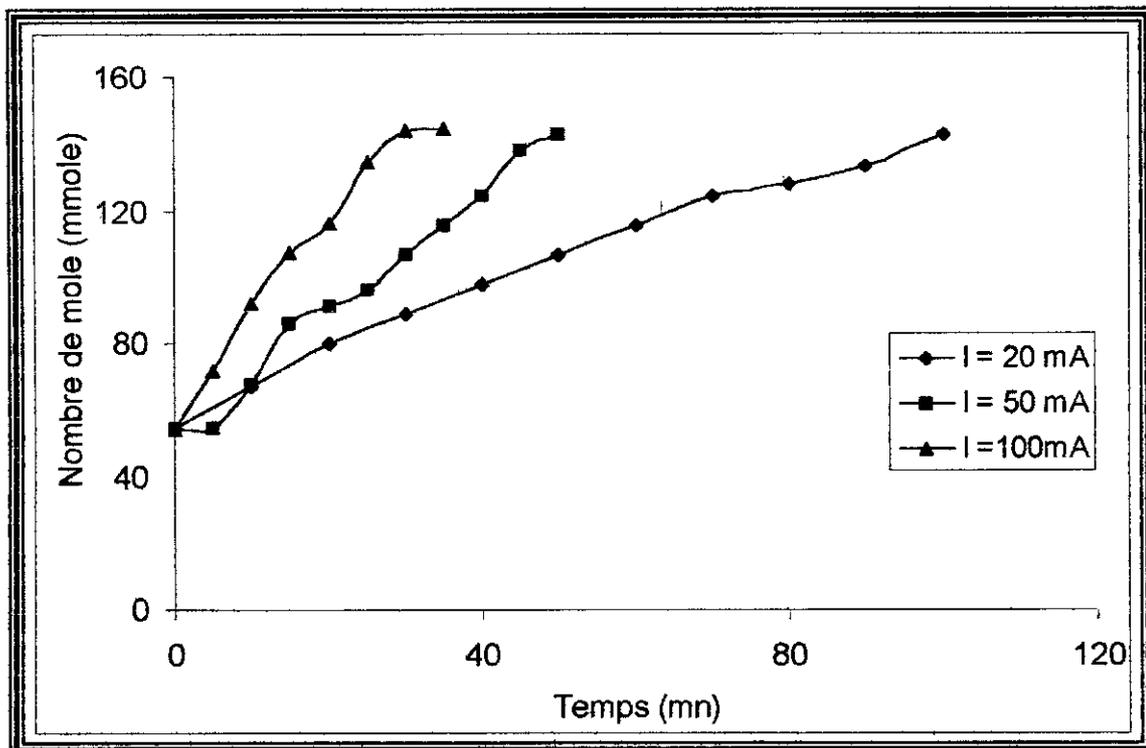


Figure n°14 : Evolution du nombre de mole des ions sodium dans le Concentrât.

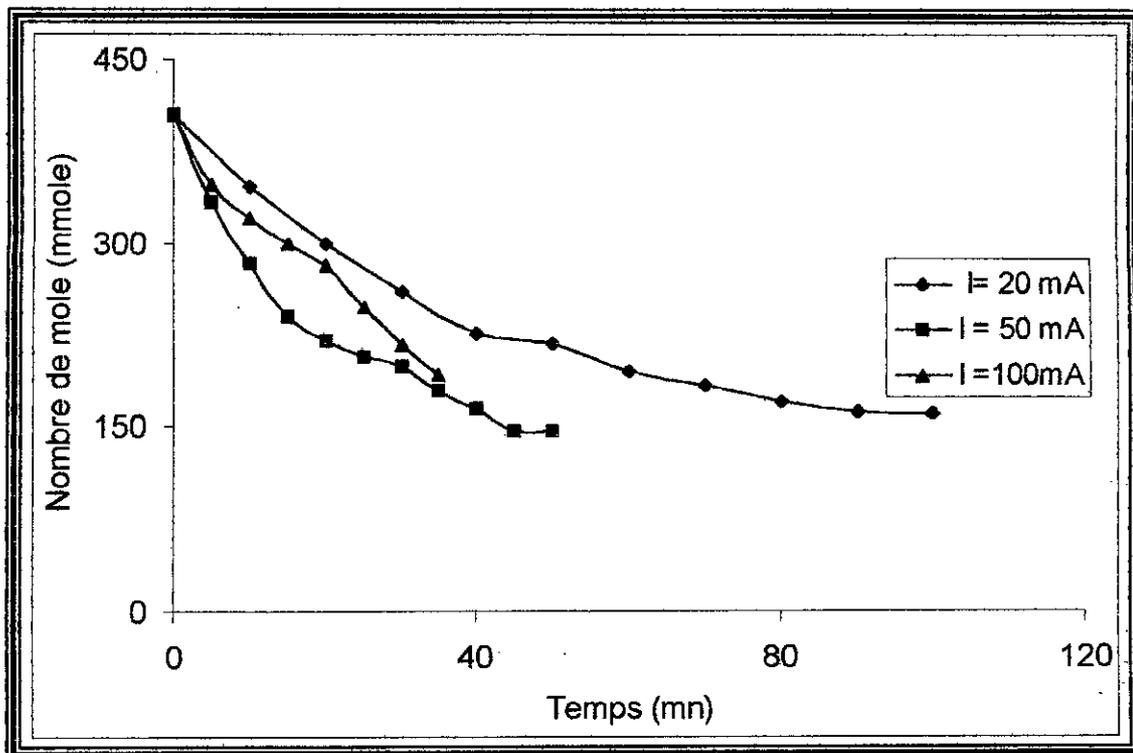


Figure n°15 : Evolution du nombre de mole des ions sodium dans le compartiment Electrodes .

La migration des ions Na^+ est illustrée sur les figures n°14 et 15 où nous constatons un passage de ces ions du compartiment Electrodes vers le Concentrât. Cependant, nous remarquons qu'avec un courant de 100mA, la diminution de ces derniers dans le compartiment Electrodes est très lente comparée à celle obtenue en appliquant un courant de 50 mA, ceci résulte de la dissociation des molécules d'eau qui génère, pour un courant plus élevé (100mA), une quantité très importante en ions H^+ . Etant très mobiles, ces derniers migrent en premier vers le Concentrât gênant ainsi le passage des ions Na^+ .

II.2.3 – Evolution du pH et de la conductivité :

Lors de ces essais, nous avons suivi l'évolution du pH et de la conductivité en fonction du temps pour les trois courants appliqués.

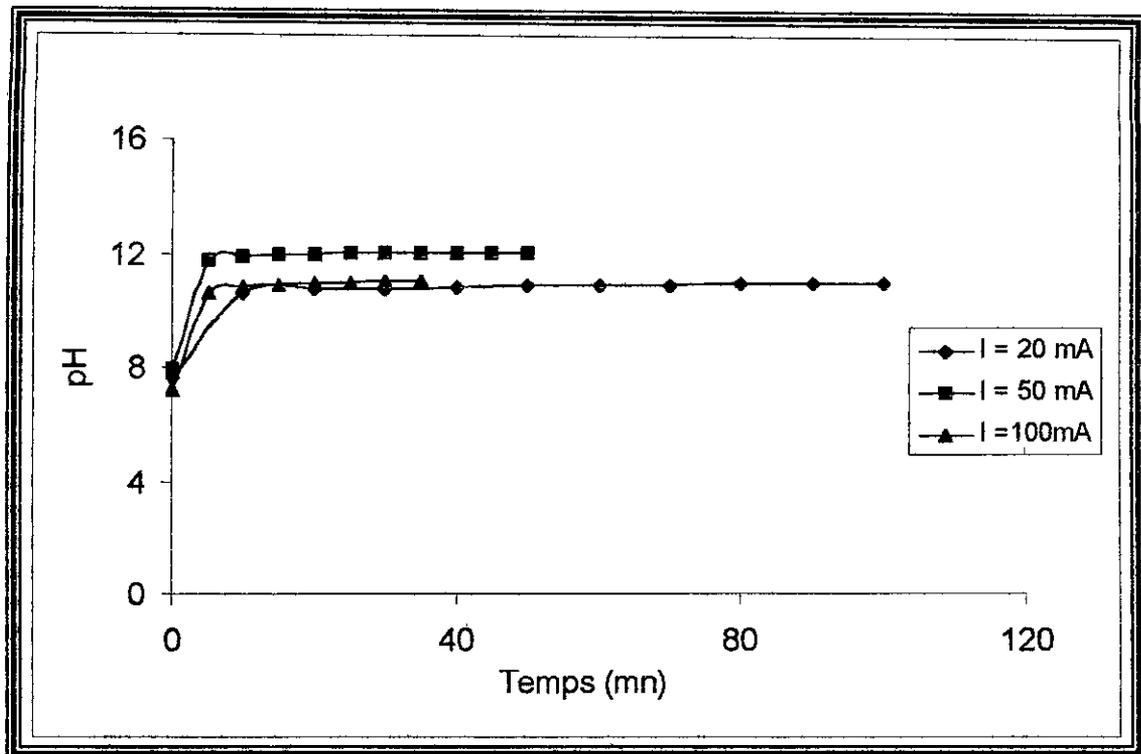


Figure n°16: Variation du pH en fonction du temps dans le compartiment Diluât.

Les courbes évolutives du pH représentées sur la figure n°16 montrent que les pH croient très rapidement de 8 à environ 12 pour les différentes intensités, ceci est dû à la libération des OH^- générés par la dissociation des molécules d'eau, et que des paliers sont obtenus au bout de 8 minutes d'électrodialyse. Néanmoins, le palier atteint pour $I=50\text{mA}$ est le plus élevé comparé à 20 ou 100mA. Ceci est très bien illustré sur la figure n°17 qui montre bien un optimum à 50mA.

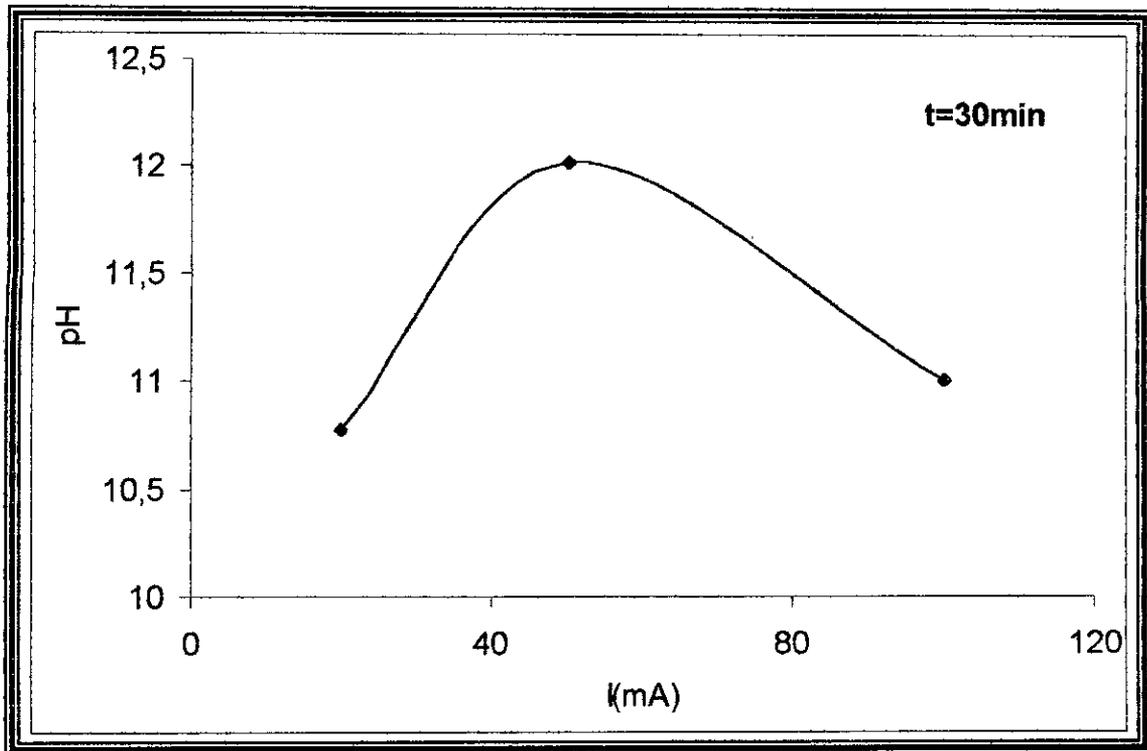


Figure n°17: Influence de l'intensité de courant sur l'évolution du pH

Cette même allure est observée pour la conductivité où nous avons une augmentation de celle-ci en fonction du temps pour les trois courants. Cependant, en reportant la variation de la conductivité en fonction de l'intensité appliquée (figure n°19), nous remarquons qu'à $I=50\text{mA}$, les valeurs de cette dernière sont les plus faibles à l'inverse du pH.

Nous pouvons expliquer cela par le fait que pour un courant de 50mA , le passage des thiosulfates est très important entraînant ainsi la diminution de la conductivité qui est donnée principalement par ces ions. Alors qu'en appliquant un courant plus élevé, en l'occurrence 100mA , les ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sont plus retenus car dans ce cas les ions hydroxyles sont non seulement générés en plus grand nombre mais aussi très mobiles et par conséquent migrent en premier, d'où la diminution du pH à ce courant.

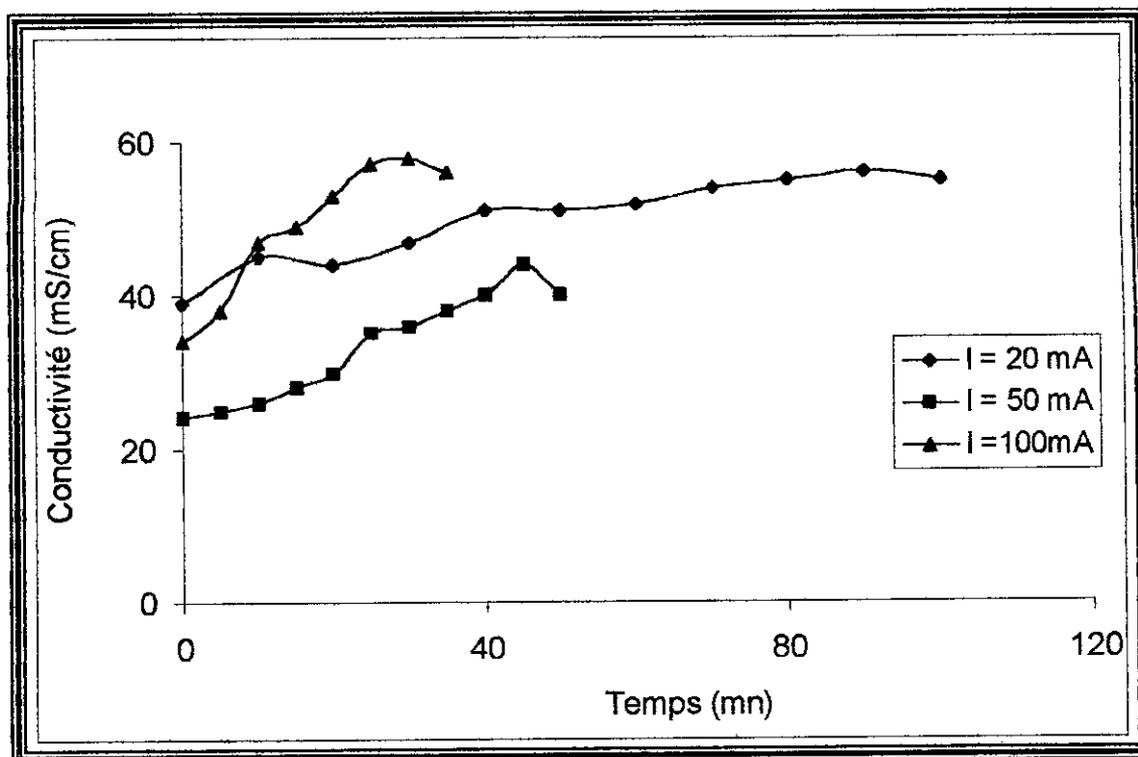


Figure n°18: Variation de la conductivité en fonction du temps pour les différentes intensités de courant.

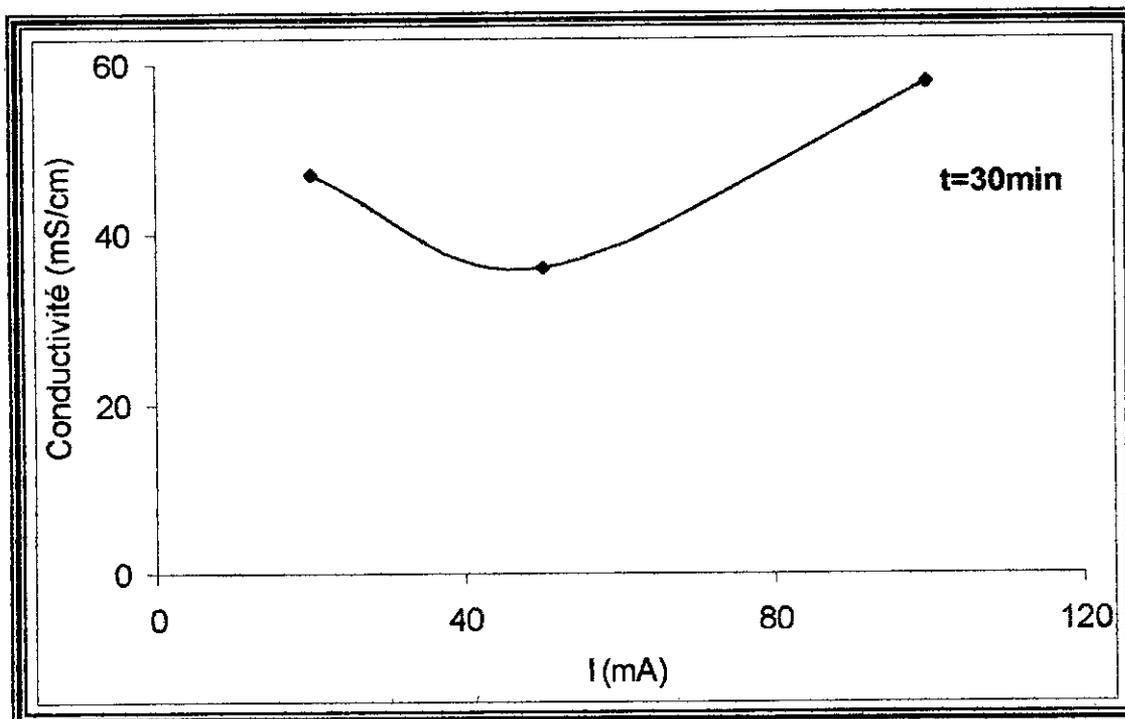


Figure n°19: Influence de l'intensité de courant sur l'évolution de la conductivité.

II.2.4 - Calcul du rendement d'extraction :

Nous avons déterminé le rendement d'extraction (R_{ext}), pour chaque intensité de courant appliquée, à l'aide de la formule suivante:

$$R_{ext} = \frac{n_i - n_f}{n_i} \times 100$$

n_i : nombre de mole initial dans le compartiment Diluât (en mmole).

n_f : nombre de mole final dans le compartiment Diluât (en mmole).

Nous avons reporté sur la figure n°20 les valeurs des rendements d'extraction du thiosulfate dans le compartiment Diluât en fonction du temps pour les différentes valeurs d'intensités appliquées.

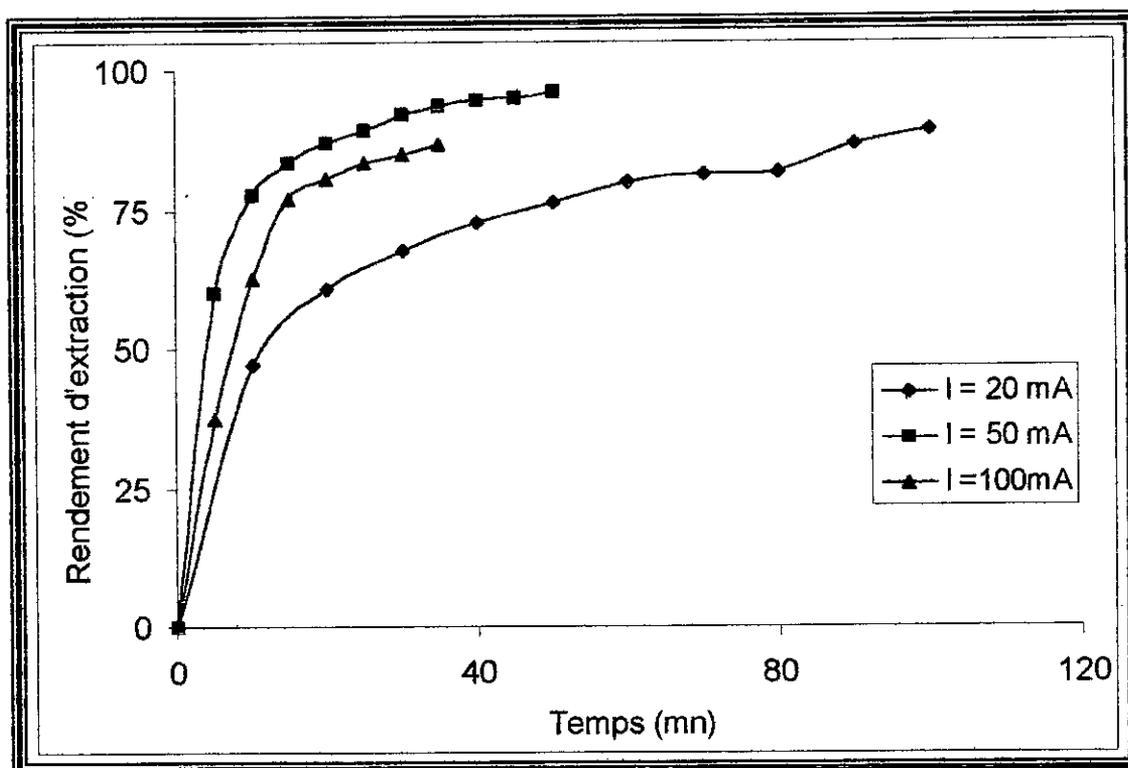


Figure n°20 : Calcul du R_{ext} pour différentes intensités de courant.

Nous remarquons qu'un même taux de 86% est atteint pour toutes les valeurs d'intensités appliquées.

Cependant, ce taux a été atteint au bout de 20mn seulement en appliquant un courant de 50 mA, et au bout de 35 mn pour un courant de 100 mA et plus longtemps à savoir 60 mn pour un courant de 20 mA. Par ailleurs, il est à noter qu'à $I = 50 \text{ mA}$ un taux de 96% de thiosulfate est possible à extraire.

II.2.5 - Calcul du rendement faradique:

Nous avons calculé le rendement faradique de la désulfuration pour les trois intensités de courant à partir de la formule suivante :

$$R_f = \frac{(C_i.V_i - C_f.V_f).F}{I.t.n} \quad \text{où :}$$

C_i, C_f : concentration initiale et finale en mole/l.

V_i, V_f : volumes initial et final en l.

F : nombre de Faraday = 96500 coulombs.

I : intensité de courant en Ampère.

t : temps en seconde.

n : nombre de cellule.

Remarque :

Dans notre cas le nombre de cellule est égale à 1.

Nous avons reporté les résultats obtenus sur la figure n°21

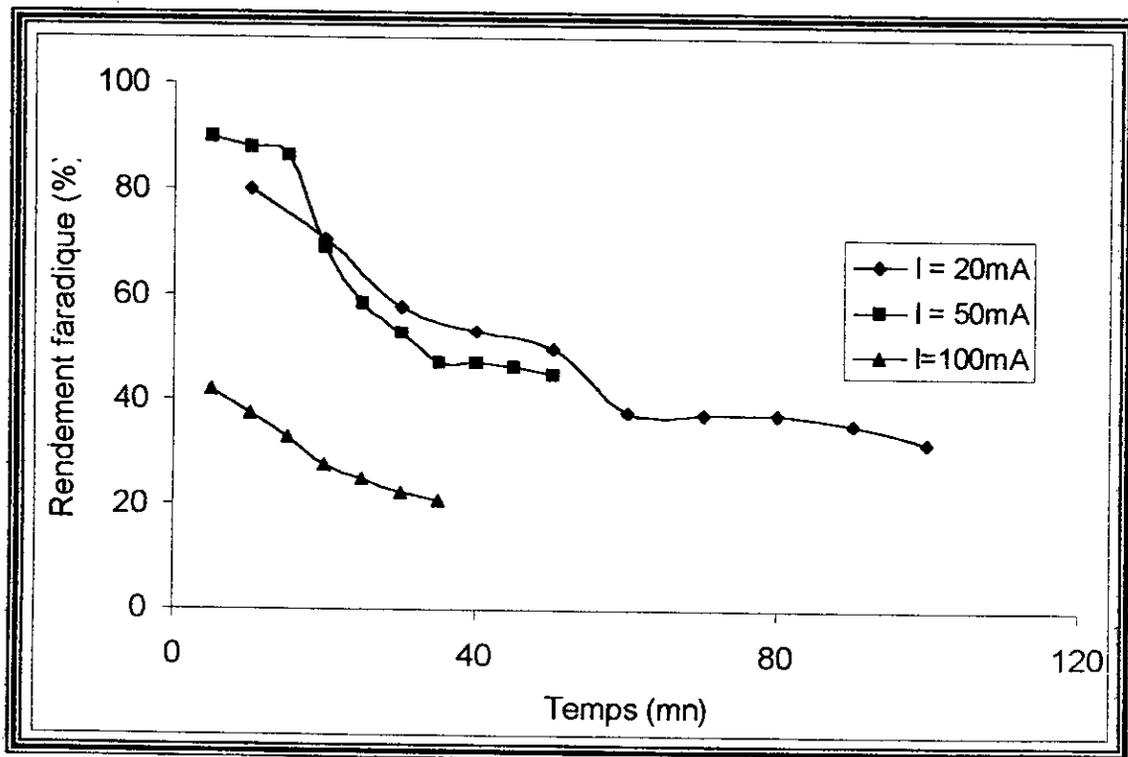


Figure n°21 : Calcul du rendement faradique.

Les résultats obtenus montrent que les rendements faradiques de la désulfuration sont de 40 à 90 %, cependant, nous constatons que les meilleurs rendements sont obtenus pour une intensité de courant de 50mA.

Les résultats obtenus démontrent clairement que la désulfuration est réalisable quelque soit l'intensité de courant appliquée.

Cependant, nous rappellerons que le but essentiel de ces différents essais est de déterminer le courant optimal permettant l'obtention de meilleurs rendements faradique et d'extraction dont la valeur est de 50 mA et qui fera l'objet de notre choix pour la suite des expériences.

Chapitre III:

Systeme avec couplage

Dans cette seconde partie, nous avons réalisé le couplage d'une résine aminée, préalablement saturée en sulfure, à l'électrodialyseur dans le but de la régénérer

Pour se faire, nous avons travaillé avec deux types de résines : une synthétisée au laboratoire et l'autre composée de diéthylamine adsorbée sur charbon actif, toutes deux saturées en hydrogène sulfureux.

III.1- Résine aminée

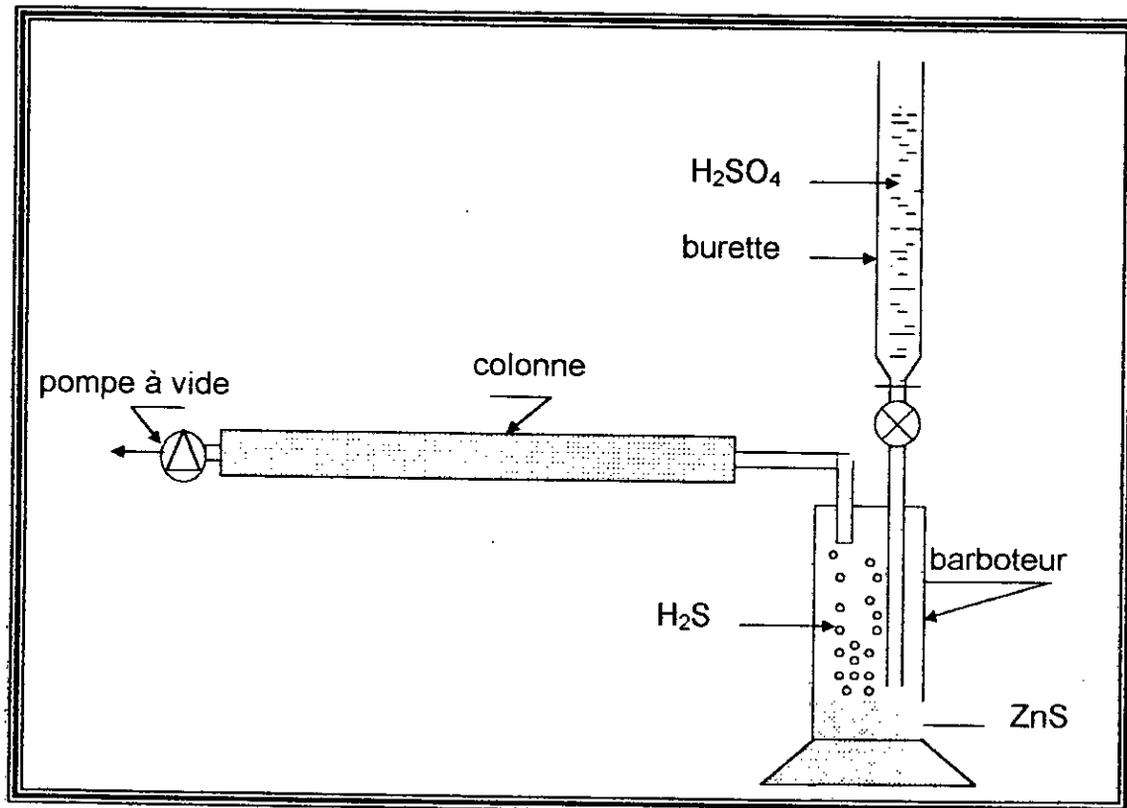
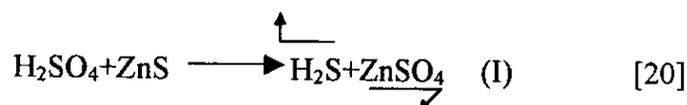
a. Synthèse de la résine aminée :

La résine que nous avons synthétisée est sous forme d'une poudre très fine utilisée comme échangeuse d'anions.

Elle est obtenue en mélangeant de l'aniline avec de l'acide chlorhydrique et de formol, selon le mode de préparation décrit en annexe.

b. Adsorption de l'hydrogène sulfureux sur la résine :

Nous avons adsorbé de l'hydrogène sulfureux (H_2S), obtenu selon la réaction (I), sur la résine aminée placée dans une colonne en acier inoxydable. Le gaz étant introduit directement après sa formation suivant le schéma décrit sur la figure n°22



Remarque: la réussite de cette expérience est confirmée par le dégagement de chaleur constaté au niveau de la colonne pendant l'adsorption de H_2S .

c. Couplage de la résine à l'électrodialyseur :

Durant ces essais, nous avons constaté qu'au contact de l'eau, la résine se transforme en une pâte et bloque ainsi le passage de l'électrolyte malgré l'utilisation de pompes de plus en plus puissantes.

Ce problème a donc entravé la poursuite de nos expériences. Néanmoins, des études sont en cours afin de trouver un support approprié permettant l'adsorption de cette résine.

III.2- Résine en diéthylamine

Comme il a été cité auparavant, nous avons adsorbé de la diéthylamine $((C_2H_5)_2NH)$ pure sur charbon actif, que nous avons ensuite saturée en hydrogène sulfureux, de la même manière qu'avec la résine aminée.

III.3- Régénération de la diéthylamine

Le système adopté est illustré sur la figure n°23

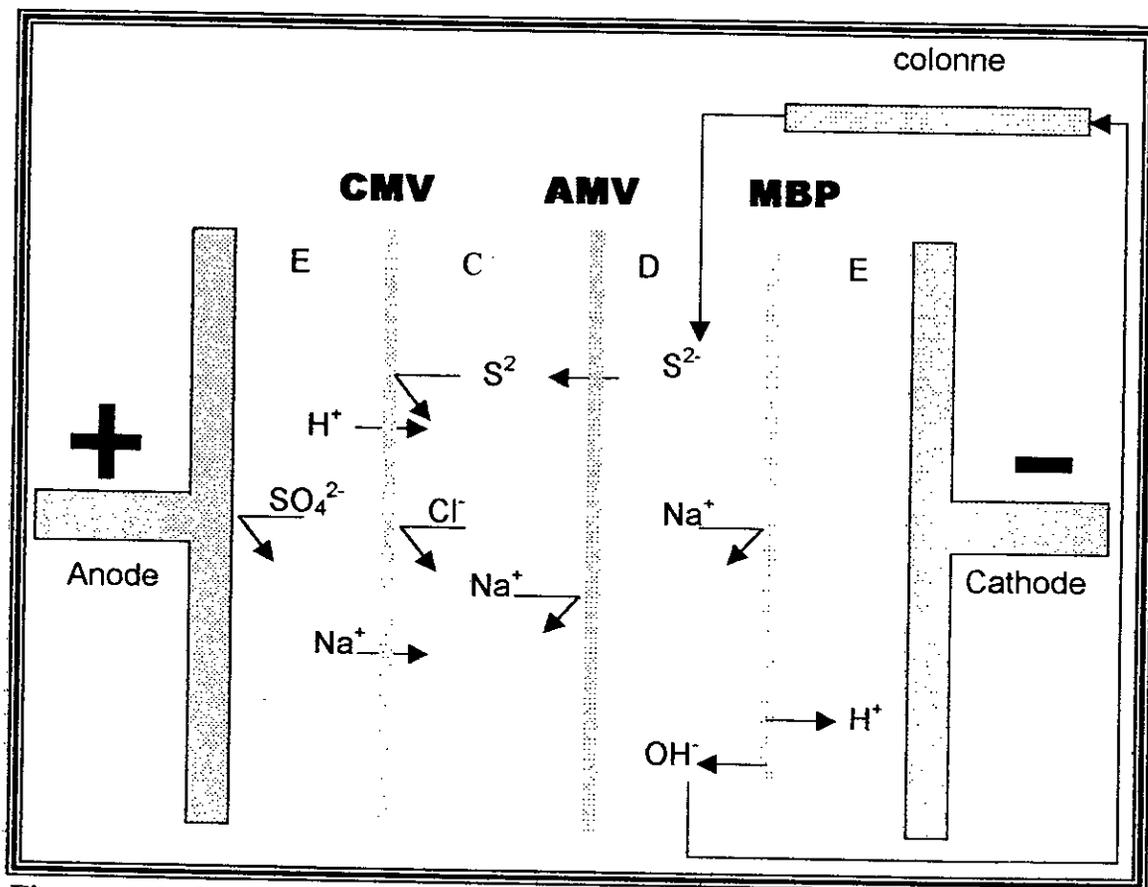


Figure n°23 : Montage de l'électrodialyseur dans le système avec couplage.

Les conditions expérimentales retenues pour l'ensemble des manipulations qui vont suivre sont décrites comme suit :

- Compartiment Diluât : 500 ml de solution de NaCl à 0.05M ;
- Compartiment Concentrât : 250 ml de solution de NaCl à 0.2M ;
- Compartiment Electrodes : 1000 ml de solution de Na₂SO₄ ;
- Les expériences se sont déroulées à I=50 mA.

III.3.1- Evolution des ions sulfures dans le Diluât :

L'évolution du nombre de moles des ions sulfures dans le compartiment Diluât en fonction du temps d'électrodialyse est représentée sur la figure n°24.

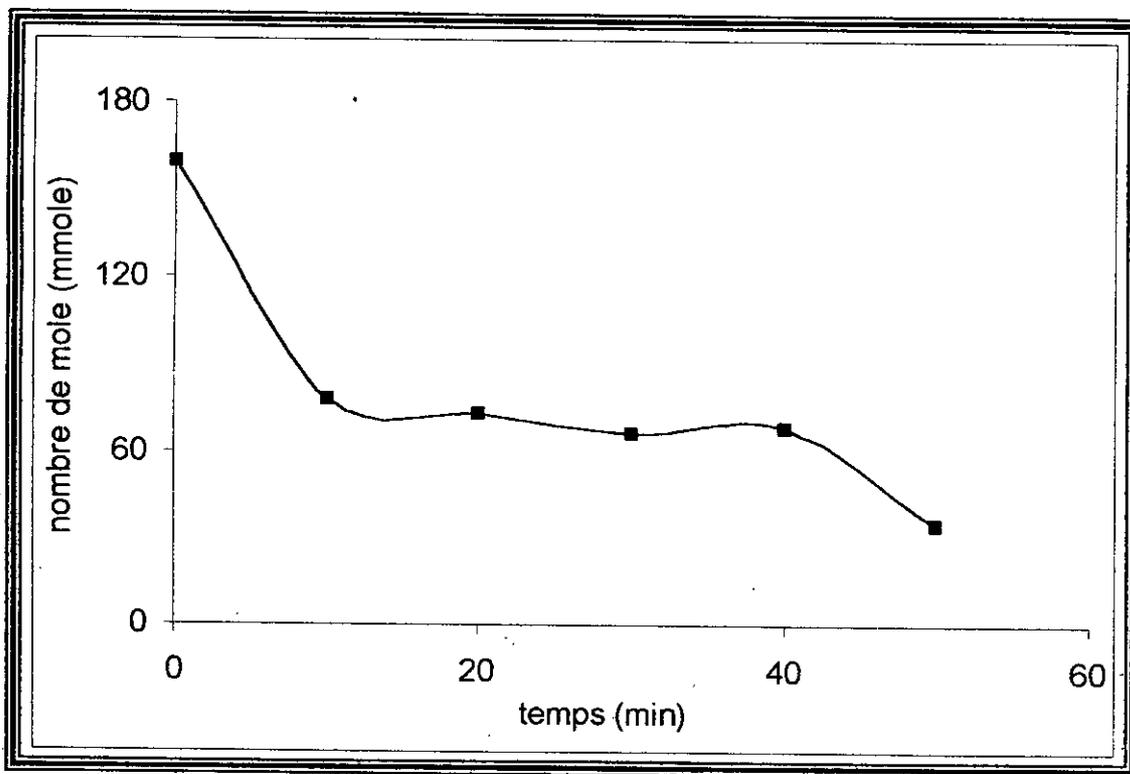


Figure n°24 : Evolution du nombre de mole des ions sulfures dans le Diluât.

Avant l'application du champ électrique, les ions chlorures contenus dans le Diluât traversent la colonne et libèrent ainsi les ions sulfures adsorbés sur l'amine, et c'est ainsi qu'une concentration initiale de 160mmoles est obtenue dans le Diluât (figure n°24).

Une fois le courant appliqué, nous obtenons une diminution significative des ions sulfures, qui est due à leur migration vers le Concentrât, pour atteindre 70mmoles après 15minutes de fonctionnement. A partir de ce temps, un équilibre est établi entre les ions S²⁻ libérés par échange d'ions avec les OH⁻ générés par la MBP et ceux qui migrent vers le Concentrât, ceci est observé par l'apparition d'un palier.

Au bout de 40 minutes d'électrodialyse, la courbe décroît de nouveau indiquant un appauvrissement en ions sulfures jusqu'à leur absence presque totale dans la résine.

III.3.2- Evolution de la conductivité dans le Diluât :

Nous avons relevé les valeurs de la conductivité dans le compartiment Diluât à chaque prise d'essai. La courbe correspondant à son évolution en fonction du temps est représentée sur la figure n°25.

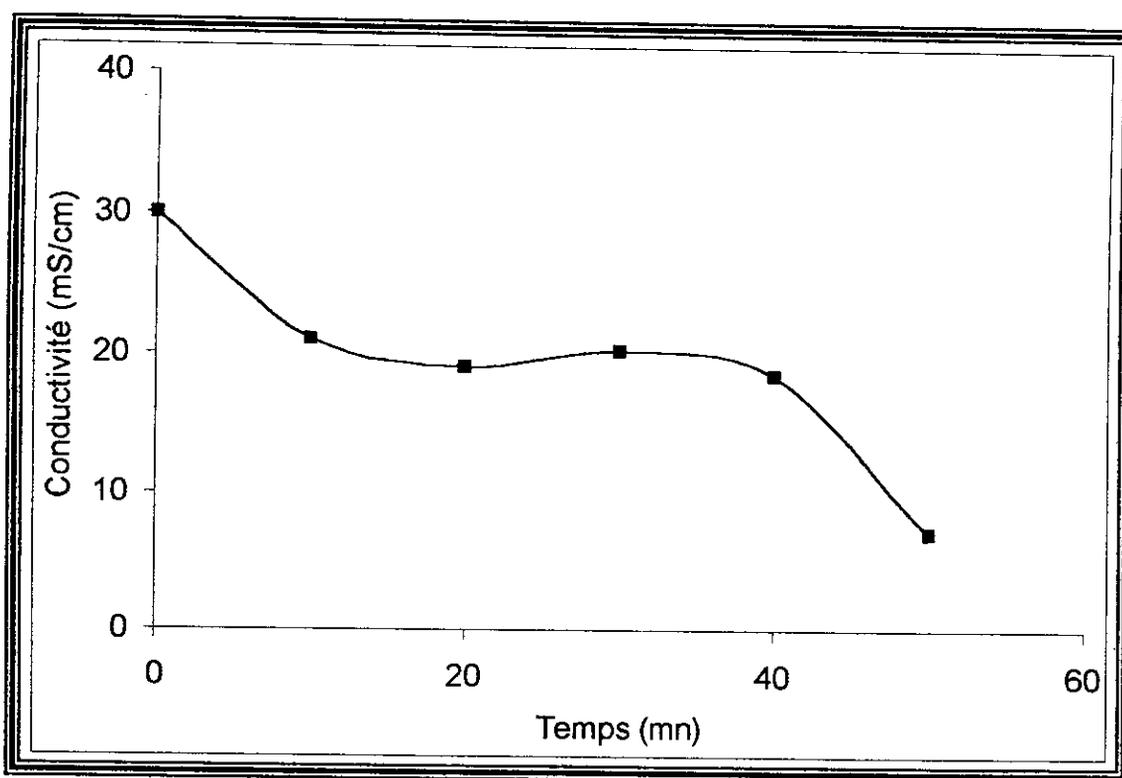


Figure n°25 : Evolution de la conductivité au cours du temps dans le Diluât.

Cette courbe a une allure similaire à celle illustrée sur la figure n°24 relative à la variation du nombre de moles des ions sulfures en fonction du temps dans le compartiment Diluât. Ceci nous démontre que nous pouvons suivre l'évolution des ions sulfures par le suivi de la conductivité.

III.3.3- Evolution des ions sulfures dans le Concentrât :

La figure n°26 représentant l'évolution du nombre de moles des ions sulfures dans le compartiment Concentrât montre une augmentation quasi linéaire pour atteindre un palier aux alentours de 40 mn de manipulation.

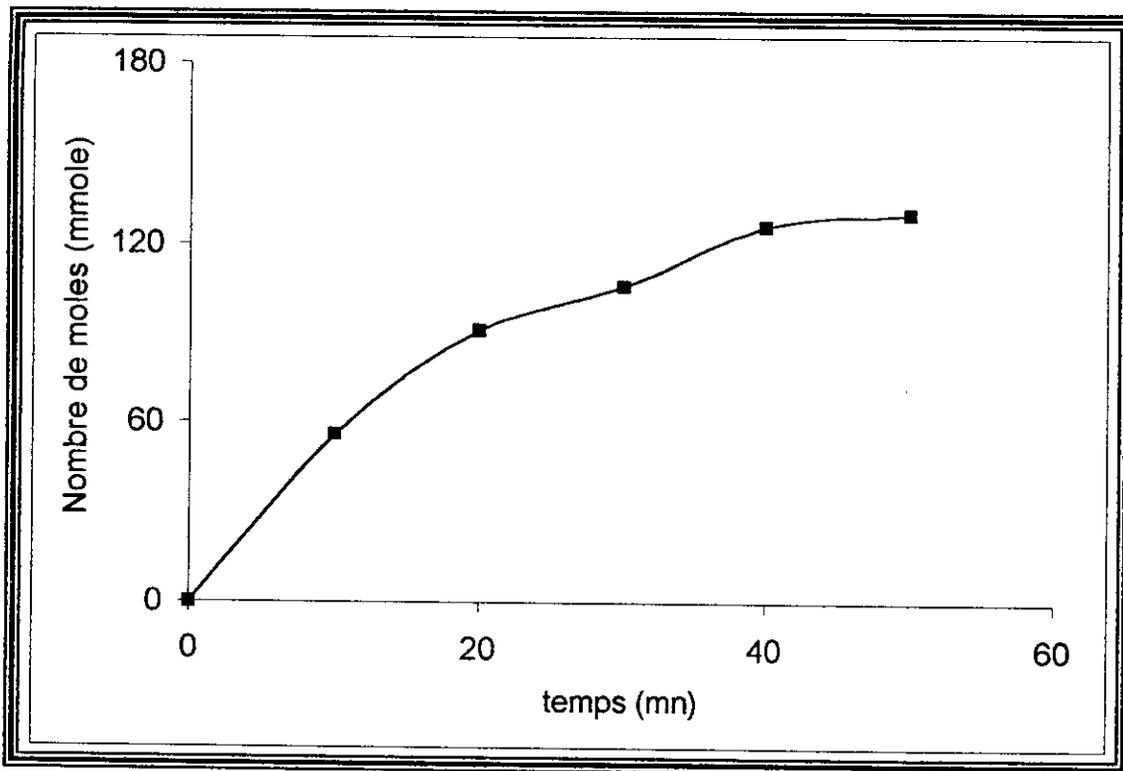


Figure n°26 : Evolution du nombre de mole des ions sulfures dans le Concentrât.

III.3.4- Evolution du pH en fonction du temps :

La figure n°27 représentant l'évolution du pH en fonction du temps montre une augmentation assez élevée du pH générée par la dissociation des molécules d'eau par la MBP, pour atteindre ensuite un régime stationnaire à un pH d'environ 11. L'allure de cette courbe suit celle des S^{2-} dans le Concentrat

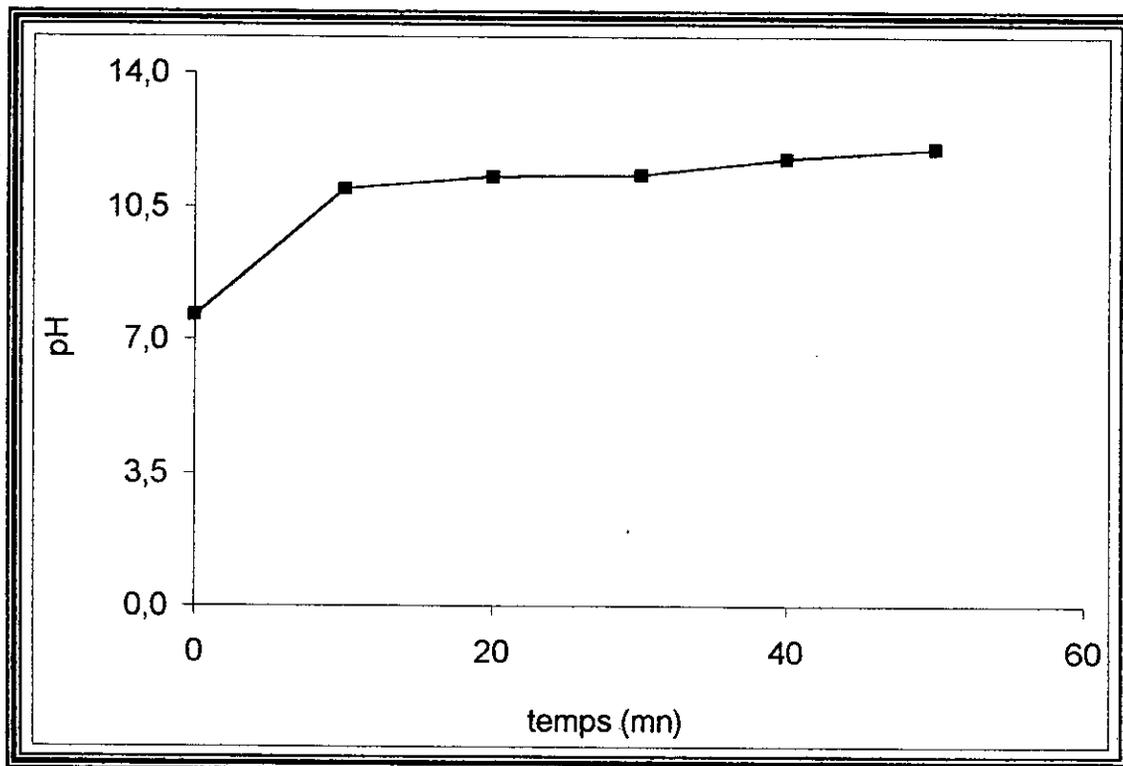


Figure n°27 : Evolution du pH au cours du temps dans le Diluât.

III.3.5- Comparaison entre les systèmes avec et sans couplage :

Les courbes représentant l'évolution des ions thiosulfates dans le système sans couplage et les ions sulfures après couplage (figure n°28) ont des allures différentes.

Le palier observé pour la courbe avec couplage montre bien un apport en ions S^{2-} provenant de leur libération par la résine en même temps que leur migration à travers la membrane anionique.

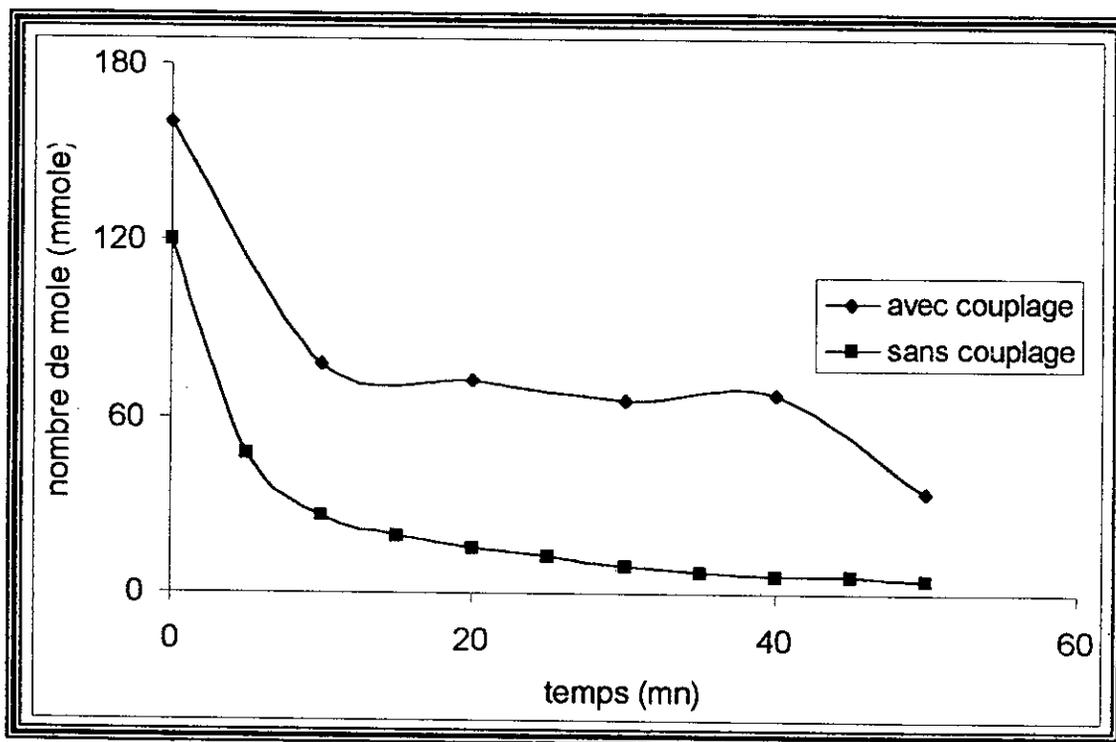


Figure n°28: Comparaison entre les systèmes avec et sans couplage (Diluât)

Conclusion

Conclusion

*N*otre travail, dans le cadre de ce projet de fin d'études avait pour but de trouver une nouvelle méthode permettant la régénération d'une amine saturée en sulfures et ce par un procédé d'électrodialyse.

*A*u cours de la première partie ; nous avons déterminé les performances de l'électrodialyseur par désulfuration d'une solution synthétique de thiosulfate de sodium. L'optimisation du courant nous a permis d'obtenir de meilleurs résultats avec un courant de 50mA, et pour lequel les rendements d'extraction sont de l'ordre de 90% et les rendements faradiques avoisinent les 90 %.

C'est ainsi, que notre choix a été porté sur l'utilisation de cette même valeur de courant pour la réalisation du couplage de la résine aminée à l'électrodialyseur. Dans cette partie, nous avons pu, à partir d'une concentration initiale de 160mmoles en sulfures libérés par échange d'ions dans la colonne avec les ions chlorures, atteindre une concentration finale de 30mmoles et ce dans le compartiment Diluât. Dans le Concentrât, une concentration de l'ordre de 120mmoles est obtenue après 50 minutes d'essai. Par ailleurs, nous avons constaté que l'évolution de la conductivité suit celle des ions sulfures ou thiosulfates, et ce, quelle que soit l'intensité de courant appliquée.

*E*nfin, l'objectif recherché a été plus ou moins atteint. Néanmoins, il serait intéressant d'envisager d'autres études permettant l'amélioration de ce travail, et voire même son extrapolation à une plus grande échelle.

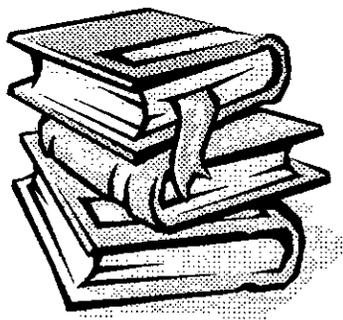
Bibliographie

Bibliographie

- [1] : M.BELGACEM, M.HEZIL, « Etude analytique des fractions pétrolières issues d'un pétrole brut HRS 162 », Projet de fin d'études, ENP, 1994.
- [2] : P.WUITHIER, « Raffinage et génie chimique », Tome II, édition Technip, 1972.
- [3] : Dictionnaire Encyclopédique Larousse, librairie Larousse 1980, page 865.
- [4] : <http://www.sfc.fr/vignes/vig3-s.htm>, « Soufre », pages 1-4.
- [5] : J.Mc KETTA et NY.M.DEKKER, « Encyclopedia of chemical processing and design », Tome 15, 1982, pages 216-246.
- [6]:J.PERET et P.WITHIER, «Pétrole brut et fractions pétrolières», édition Technip, September 1970, pages 37-38.
- [7] : <http://www.sfc.fr/vignes/vig3-so2.htm> , « Dioxyde de soufre », pages 1-6.
- [8] : <http://www.univers-nature.com/air.html> , « Pollution atmosphérique», pages 1-17.
- [9] : Nouveau Larousse Médical, librairie Larousse 1990, pages 948-949.
- [10] : Institut Algérien de Normalisation (IANOR). « Produits pétroliers-détermination de la teneur en soufre ».
- [11] : G.HEINRICH,S.KASZTELAN et L.KERDRAON, « Raffinage des gazoles : désulfuration profonde et réduction des aromatiques par hydrotraitement », Institut Français du Pétrole (IFP), vol.49.N°5, septembre-octobre 1994, pages 475-489.
- [12] : Johnson.S.W, « Achievement of biocatalyrique desulfurization », Society of Petroleum Engineers, octobre1995, pages 1-9.

Bibliographie

- [13] : <http://www.emsc.fr/environnement/fiches/1-8-5.html> , « Epuraton des effluents industriels, captation des gaz acides par les amines », pages 1-2
- [14] : A.DESCHAMPS, C.DEZAEL, Ph.COURTY, Y.BARTHEL et S.FRANCKOWIAK, « Désulfuration d'effluents gazeux de raffinerie au moyen de masses régénérables », Institut Français du Pétrole (IFP), vol.44.N°2, mars-avril 1989, pages 235-244.
- [15] : S.LADJAILIA, « Traitement d'un raffinat acide par électrodialyse », projet de fin d'études, université de Blida(1998), pages 3-23.
- [16] : A.CHAIB, « Dénitrification des eaux par électrodialyse », projet de fin d'études,, ENP (1998), pages 19-57.
- [17] : J.P.BRUN, « Procédés de séparation par membranes », édition Masson, Paris 1989.
- [18] : A.NALLET, « Ethylamines », techniques de l'ingénieur 3-1987 (J 6020), pages 1363-1366.
- [19] : N.ZEMMOURI, « Conception et réalisation d'un électrodialyseur », projet de fin d'études, ENP (1997).
- [20] : P.PSCAL, « Nouveau traité de chimie minérale », Tome XIII, édition Masson 1960, pages 954-1205.



Annece

Annexe

I. Dosage des thiosulfates et sulfures :

Le dosage des ions thiosulfates et sulfures a été effectué par méthode potentiométrique.

Réactifs :

- Solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à 0,1M.
- Solution de nitrate de potassium (KNO_3) à 1M.

Appareillage :

- Voltmètre
- Agitateur magnétique
- Electrode spécifique au soufre de type : Ag/S EA 306
- Electrode de référence de type : XC 100
492734
- Pont salin.

Mode opératoire :

- Remplir la burette avec la solution d' AgNO_3 à 0,1M.
- Placer l'électrode de référence dans un bécher rempli de la solution de KNO_3 .
- Placer l'électrode spécifique dans un bécher se trouvant sur la plaque d'agitation.
- Relier les deux béchers par le pont salin.
- Prendre 0.5ml de l'échantillon à analyser et lui ajouter 10ml d'eau déminéralisée.
- Allumer la plaque d'agitation et le voltmètre.
- Titrer avec la solution d' AgNO_3 jusqu'à diminution de la valeur du potentiel.
- Dans ce cas relever la valeur du volume d' AgNO_3 correspondante.

Expression des résultats :

Au point d'équivalence, nous avons :

$$N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = N(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = N(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) / V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \quad \text{avec:}$$

- $N(\text{AgNO}_3)$: normalité d' AgNO_3 .
- $N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$: normalité de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- $V(\text{AgNO}_3)$: volume d' AgNO_3 .
- $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$: volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

II. Dosage des ions sodium:

Le dosage du sodium a été effectué par photométrie de flamme.

Appareillage :

L'appareil utilisé est un spectromètre d'absorption atomique de type Spectra 620 ASQ.

Mode opératoire :

- Préparer une gamme d'étalonnage de sodium à partir de NaCl.
- Etalonner l'appareil avec de l'eau distillée et l'étalon de 20g/l pour le 0 et le 100%. Recommencer jusqu'à ce que l'étalonnage soit reproductible.
- Faire passer les étalons du moins concentré au plus concentré et tracer la courbe d'étalonnage en portant en abscisses les concentrations et en ordonnées les valeurs (en pourcentage) correspondantes.
- Détermination de la quantité de sodium contenue dans un échantillon en tirant sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage, en tenant compte des dilutions effectuées.

III. Synthèse de la résine aminée

La synthèse de la résine a été effectuée de la manière suivante :

Matériels utilisés :

Agitateur magnétique de type : IKAMAG ® RH

Produits :

- Solution de Formol à 37%.
- Aniline (pure).
- Acide chlorhydrique à 10%.

Mode opératoire :

- Verser dans un erlenmeyer 10cm³ d'aniline et 30cm³ d'une solution d'HCl à 10%.
- Ajouter ensuite 12cm³ de la solution de formol. Commencer à agiter doucement.
- Au bout de quelques minutes, le milieu réactionnel s'épaissit et prend en masse.
- Le gel orange obtenu est versé dans un buchner et placé dans une fiole à vide afin de l'expurger de son eau.
- La résine est ensuite placée à l'étuve (80 à 90°C) pendant au moins 1h.
- Une fois l'opération achevée, la résine est broyée.

IV. Nettoyage de l'électrodialyseur :

Après chaque manipulation nous devons procéder au lavage de l'électrodialyseur en remplissant les trois compartiments avec de l'eau déminéralisée qu'on fait circuler pendant 15 minutes ensuite on arrête les pompes et on vide l'appareil.

Liste des tableaux et figures

I. Liste des tableaux :

Tableau n°1 : Production mondiale du soufre.

Tableau n°2 : Les composés du soufre dans le pétrole.

Tableau n°3 : Les quantités d'émission en SO₂ en Europe.

Tableau n°4 : Les différents catalyseurs utilisés en hydrodésulfurisation.

Tableau n°5 : Les principales réactions.

Tableau n°6 : Les principaux sites actifs.

Tableau n°7 : Historique de l'électrodialyse.

Tableau n°8 : Propriétés des éthylamines.

Tableau n°9 : Matériels utilisés.

Tableau n°10 : Conditions initiales.

II. Liste des figures :

Figure n°1 : Représentation schématique d'un échangeur d'ions.

Figure n°2 : Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations.

Figure n°3 : Principe de la membrane bipolaire.

Figure n°4 : Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur.

Figure n°5 : Profils des concentrations en électrodialyse.

Figure n°6 : Courbe Intensité/Potentiel.

Figure n°7 : Vue éclatée du module d'électrodialyse.

Liste des tableaux et figures

Figure n°8 : Montage de l'électrodialyseur.

Figure n°9 : Détermination du courant limite.

Figure n°10 : Influence du courant sur l'évolution des ions thiosulfates dans le compartiment Diluât.

Figure n°11 : Influence du courant sur l'évolution des ions thiosulfates dans le compartiment Concentrât.

Figure n°12 : Influence de l'intensité de courant sur l'évolution des ions thiosulfates (t=30mn).

Figure n°13 : Evolution des ions sodium en fonction du temps dans le Diluât

Figure n°14 : Evolution des ions sodium en fonction du temps dans le Concentrât.

Figure n°15 : Evolution des ions sodium en fonction du temps dans l'Electrodes.

Figure n°16 : Variation du pH en fonction du temps dans le compartiment Diluât.

Figure n°17 : Influence de l'intensité de courant sur l'évolution du pH.

Figure n°18 : Variation de la conductivité en fonction du temps sur les différentes intensités de courant.

Figure n°19 : Influence de l'intensité de courant sur l'évolution de la conductivité.

Figure n°20 : Calcul du rendement d'extraction pour les différentes intensités de courant.

Figure n°21 : Calcul du rendement faradique.

Figure n°22 : Adsorption de l'hydrogène sulfureux.

Figure n°23 : Montage de l'électrodialyseur.

Figure n°24 : Evolution du nombre de moles des ions sulfures dans le Diluât.

Figure n°25 : Evolution de la conductivité au cours du temps dans le Diluât.

Figure n°26 : Evolution du nombre de moles des ions sulfures dans le Concentrât.

Figure n°27 : Evolution du pH au cours du temps dans le Diluât.

Figure n°28 : Comparaison entre les systèmes avec et sans couplage (Diluât).