



UNIVERSITE  
ABDELHAMID IBN BADIS  
DE MOSTAGANEM

بسم الله الرحمن الرحيم



UNIVERSITE  
ABDELHAMID IBN BADIS  
DE MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie des Procédés

## Mémoire

Présenté pour obtenir le  
DIPLOME DE MAGISTER  
Spécialité : Génie des Procédés  
OPTION : Traitement de Pétrole Et de Gaz  
Par

**Mr. CHEMRAK Mohammed Amin**

### Membres du jury :

Président : M. BENEDDRA Abdelkader

Examineur : M. BESTANI Benaouda

Examineur : M. FEDDAG Ahmed

Rapporteur : M. BENDERDOUCHE Nouredine

M.C.A. Université de Mostaganem

M.C.A. Université de Mostaganem

M.C.A. Université de Mostaganem

Pr. Université de Mostaganem

**ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2010-2011**



# Thème

Elimination du Mercure par  
Diverses Méthodes

# *Plan d'exposé*

- *Introduction*
- *Le Mercure*
- *Présence du mercure dans le GN*
- *Effets du mercure sur les alliages d'alumine*
- *Technique d'élimination du mercure dans les industries du pétrole et du gaz*

# *Plan d'exposé*

Plan d'exposé

- *Charbon actif*
- *L'adsorption*
- *La partie expérimentale*
  - *Préparation de l'adsorbant*
  - *Méthode d'imprégnation de l'adsorbant*
  - *Caractérisation des adsorbants*
  - *Etude d'adsorption du mercure*
- *Conclusion*



# *Introduction*

*Le gaz naturel est une importante source d'énergie dans l'Algérie et dans le monde, le gaz naturel est utilisé principalement comme combustible et comme matière première dans les industries.*

*Certaines substances métalliques existent à l'état de traces, dans les gaz naturels comme l'arsenic, le mercure, le sélénium et l'uranium. La teneur en mercure peut atteindre 0-2000  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , sa présence a été détecté dans le gisement de Hassi R'mel à des concentrations allant de 50 à 100  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ .*

*La présence de mercure, même a l'état de trace, entraîne des problèmes de corrosion, en particulier dans les Échangeurs en aluminium, utilisés dans les procédés de liquéfaction.*

# *Introduction*

*Le but de notre travail est de développer un adsorbant à base de charbon pour éliminer le mercure gazeux. Le charbon actif à base de noyaux d'olive (un déchet végétal local à valoriser) a une bonne résistance mécanique, à faible teneur en cendre et capacité d'adsorption élevée vis à vis des ions métalliques.*

*Le soufre est un matériau de réaction supérieure dans l'élimination du mercure et il a été généralement imprégné dans du charbon actif pour l'utilisation.*

# Le Mercure

*Le mercure est un élément chimique de symbole Hg et de numéro atomique 80. C'est un métal argenté brillant dont la particularité est de se présenter sous forme liquide ou gazeuse (vapeur) à température ambiante. Son symbole Hg provient du latin, il a été nommé par hydrargyrum qui signifie « argent liquide ».*

*Numéro Atomique: 80*

*Masse Atomique: 200,59*



# Présence du mercure dans le GN

*Le mercure existe dans plusieurs gisements de gaz naturel avec des teneurs différentes, les concentrations de mercure des têtes de puits ont été trouvés à varier dans la gamme de 0-2000  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Les concentrations typiques sont :*

Localisation	Hg ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ )
Algérie	50-100
Sumatra, Indonésie	200-300
Extrême-Orient	0,02-193
Moyen-Orient	1-9
Groningen, Pays-Bas	180
Nord de l'Allemagne	15-450
Sud de l'Allemagne	<0,1-0,3
Amérique du Sud	69-119
Amérique du Nord	0,005-40
Europe Orientale	1000-2000

# Effets du mercure sur les alliages d'alumine

• Les alliages d'aluminium qui constitue une bonne part des matériaux utilisés dans les étapes de liquéfaction du gaz naturel sont parmi les plus touchés par la corrosion du mercure. En fait, le mercure provoque la corrosion de l'aluminium et de ses alliages, un phénomène connu depuis 1/2 siècle.

A partir les réactions chimique suivantes :

Amalgamation de l'aluminium :  $\text{Al} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Al(Hg)}$ .

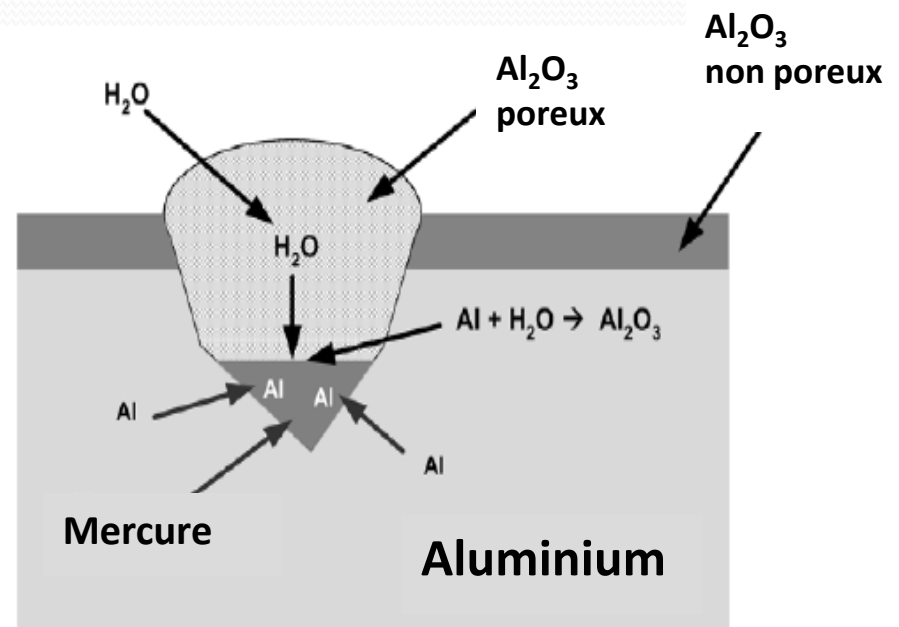
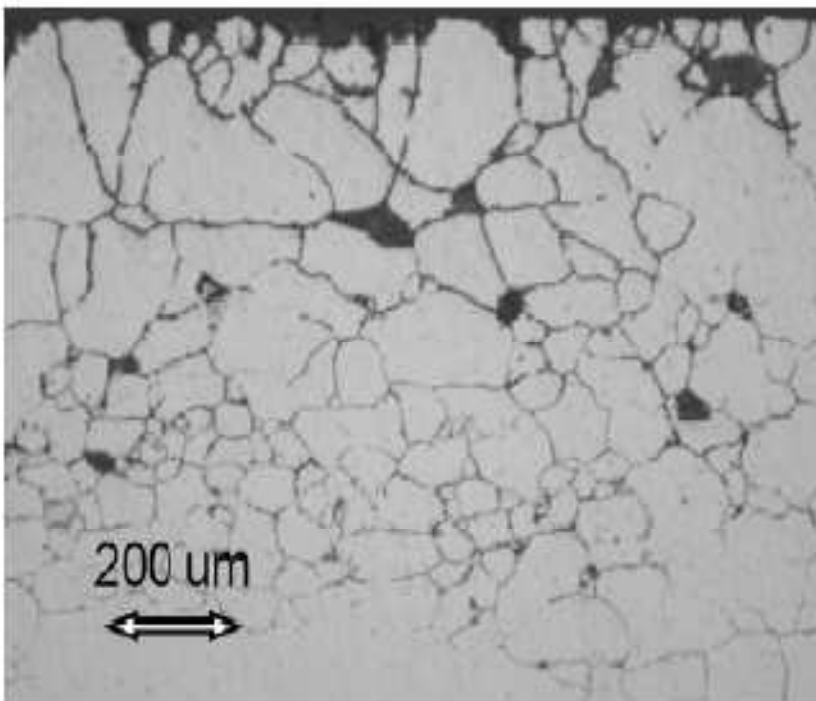
A l'air humide :  $2\text{Al(Hg)} + n\text{H}_2\text{O} + 3/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O} + 2\text{Hg}$

Dans l'eau :  $2\text{Al(Hg)} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Hg} + 3\text{H}_2$

# Effets du mercure sur les alliages d'alumine

## Exemple

Attaque inter granulaire d'Al



Piqûres provoquées par le mercure sur l'aluminium

# Technique d'élimination du mercure dans les industries du pétrole et du gaz

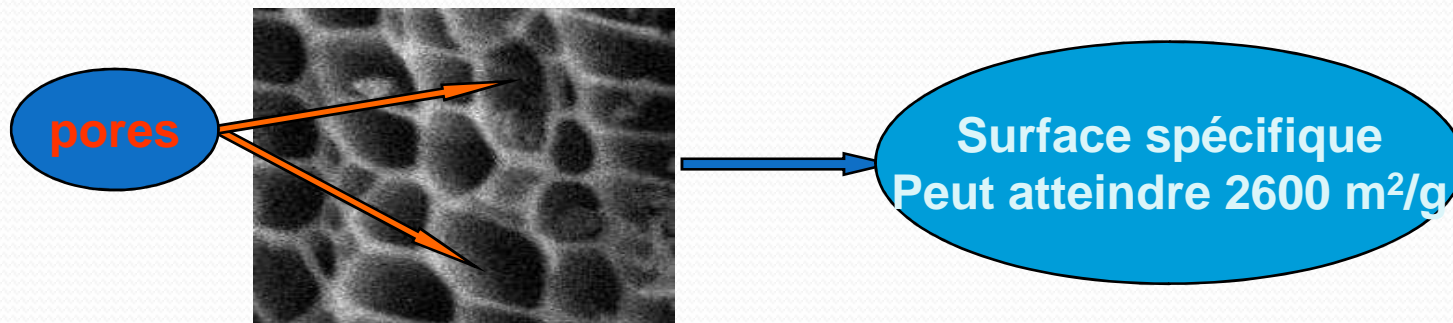
**Tableau.** Systèmes d'élimination de mercure dans les hydrocarbures.

Réactif	Substrat	Complexe formé	Application
Sulfure	Charbon Actif	HgS	Gaz
Sulfure métallier	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Charbon Actif	HgS	Gaz, Condensat
Iodure	Charbon Actif	HgI <sub>2</sub>	Condensat
Hydrogène, Sulfure métallier	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HgS	Condensat
Ag	Zéolite	Ag/Hg amalgame	Gaz, Condensat
Oxyde métallier	Oxyde métallier sulfuré	HgS	Gaz, Condensat



# Charbon actif

*Les charbons actifs sont des matériaux poreux  
dont la surface spécifique peut atteindre  $2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .  
Leurs volumes poreux varient de  $0,2$  à  $1,2 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$   
et leur masse volumique de  $0,2$  à  $0,6 \text{ g.cm}^{-3}$*







# Formes du charbon actif

Il peut se présenter sous deux formes : poudre et granulé.

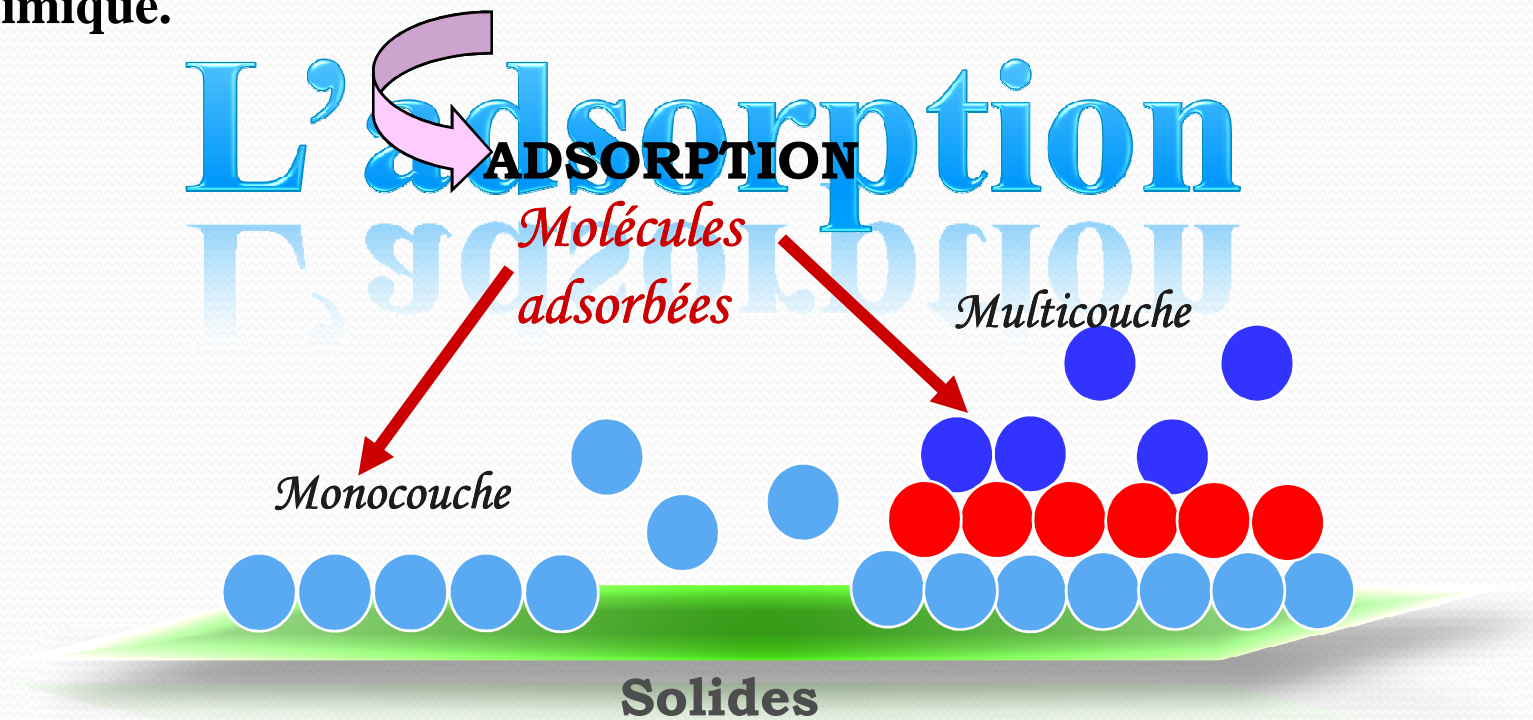
## **Charbon actif poudre (CAP)**

Il est généralement utilisé sous forme d'une suspension que l'on introduit dans l'eau

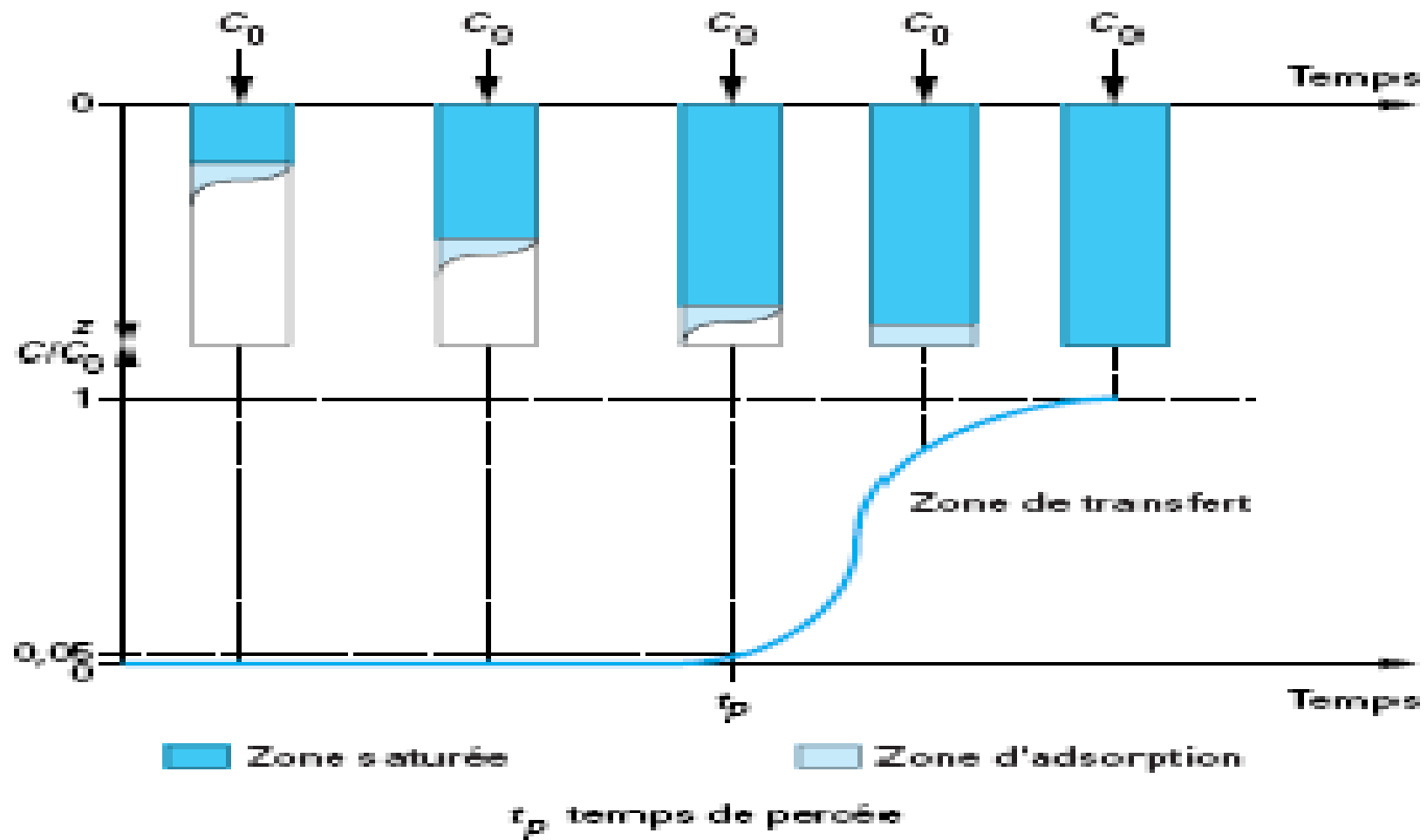
## **Charbon actif granulé (CAG)**

Il est utilisé sous forme du grain dans un lit fixe

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique.



# Courbes de percée





# La Partie Expérimentale

# Préparation de l'adsorbant

**Lavage du matériau (noyaux d'olive) + Concassage**



**Séchage à 110 °C pendant 24 heures**



**Action de l'acide phosphorique (50 %) à 170 °C pendant 2h30 ensuite chauffage à 750 °C pendant 3 heures.**



**Lavage par l'acide chlorhydrique 0,1N suivi de lavage avec l'eau chaude. Test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb**

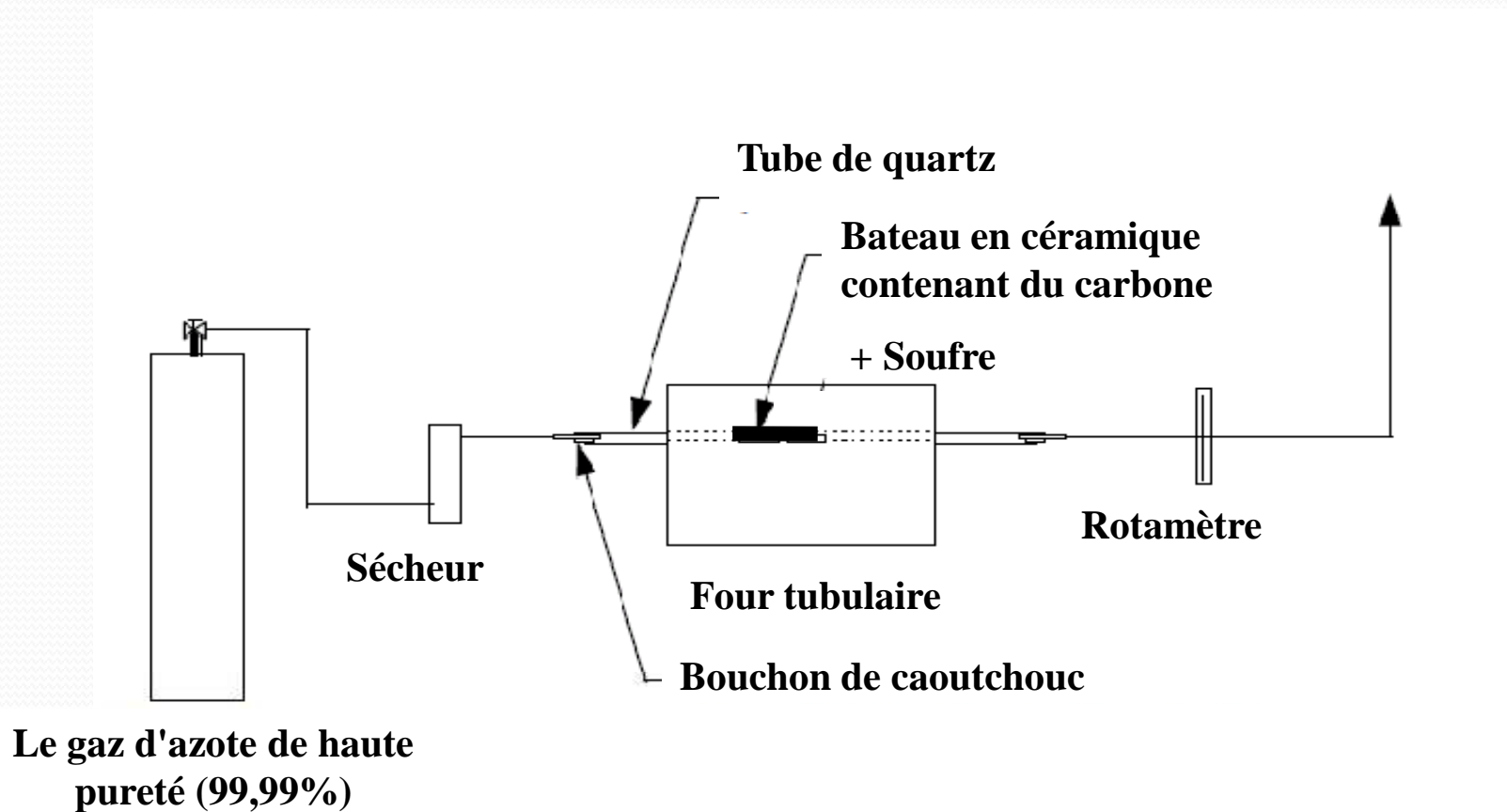


**Séchage pendant une nuit + Broyage**



**Tamisage avec une gamme de diamètre [0,5-1,6] mm**

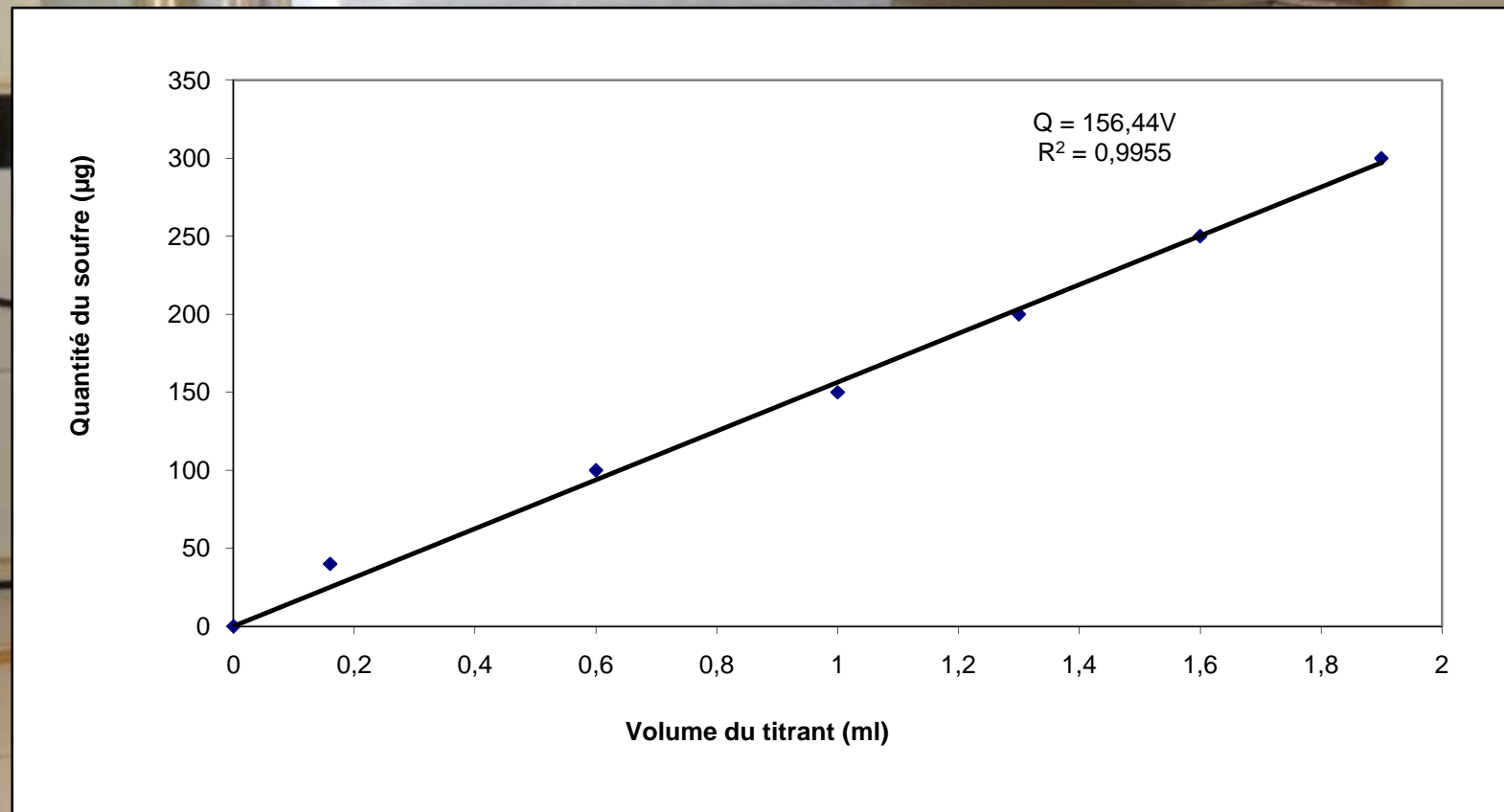
# Méthode d'imprégnation de l'adsorbant



# Caractérisation des adsorbants

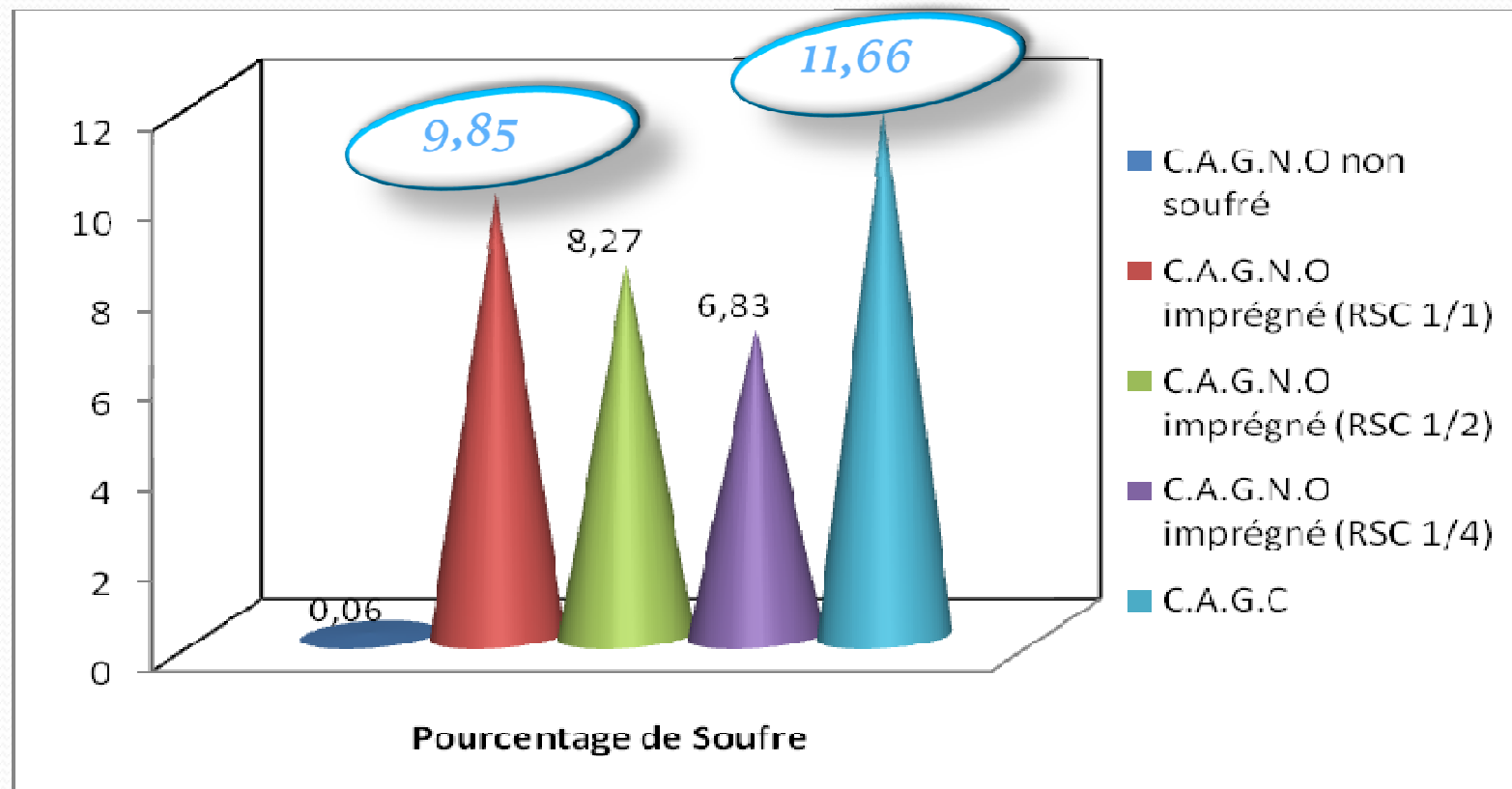
## ❖ Concentrations en soufre des différents charbons.

Etalonnage d'appareille



# Caractérisation des adsorbants

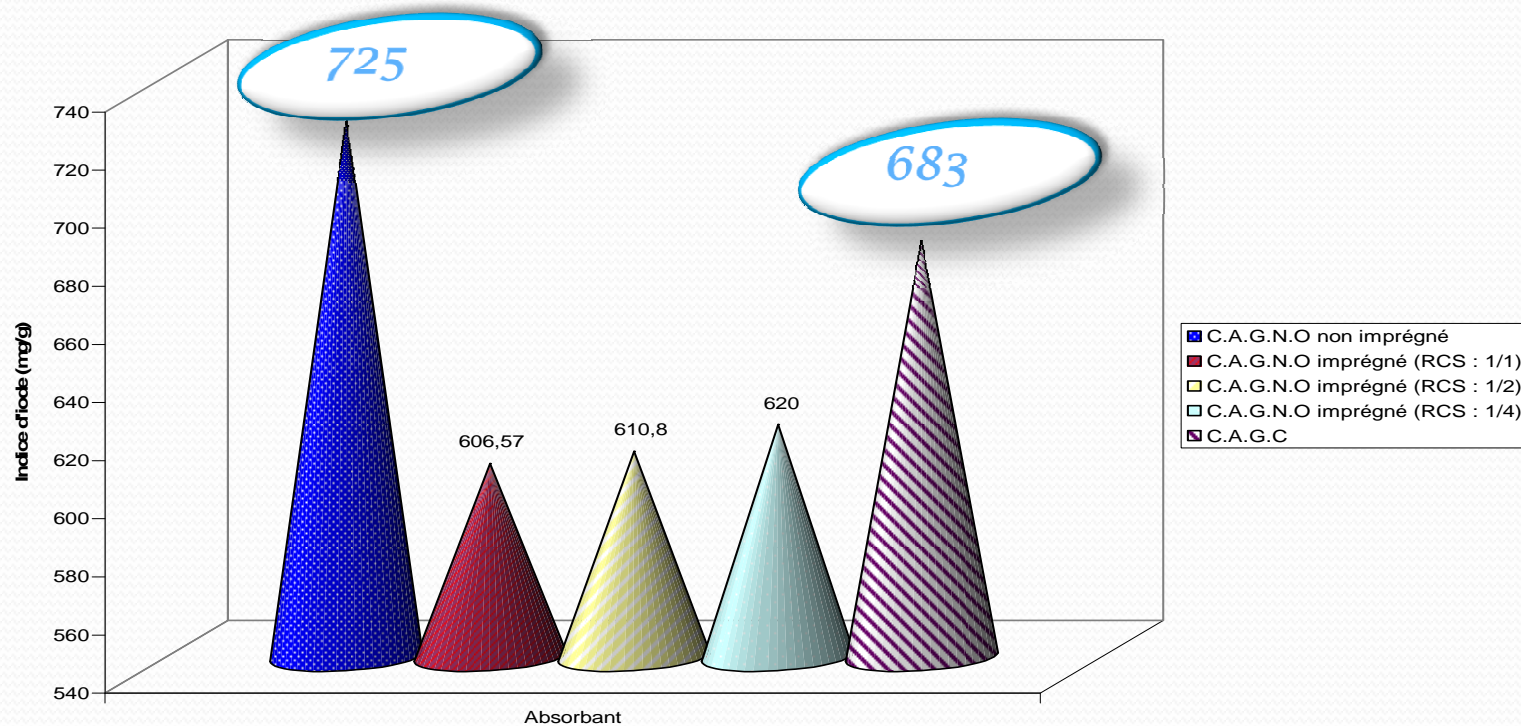
## ❖ Concentrations en soufre des différents charbons.





# Caractérisation des adsorbants

## ❖ Indice d'iode



# Caractérisation des adsorbants

## ❖ Indice de bleu de méthylène

### Spectrophotométrie

#### La loi de Beer- Lambert

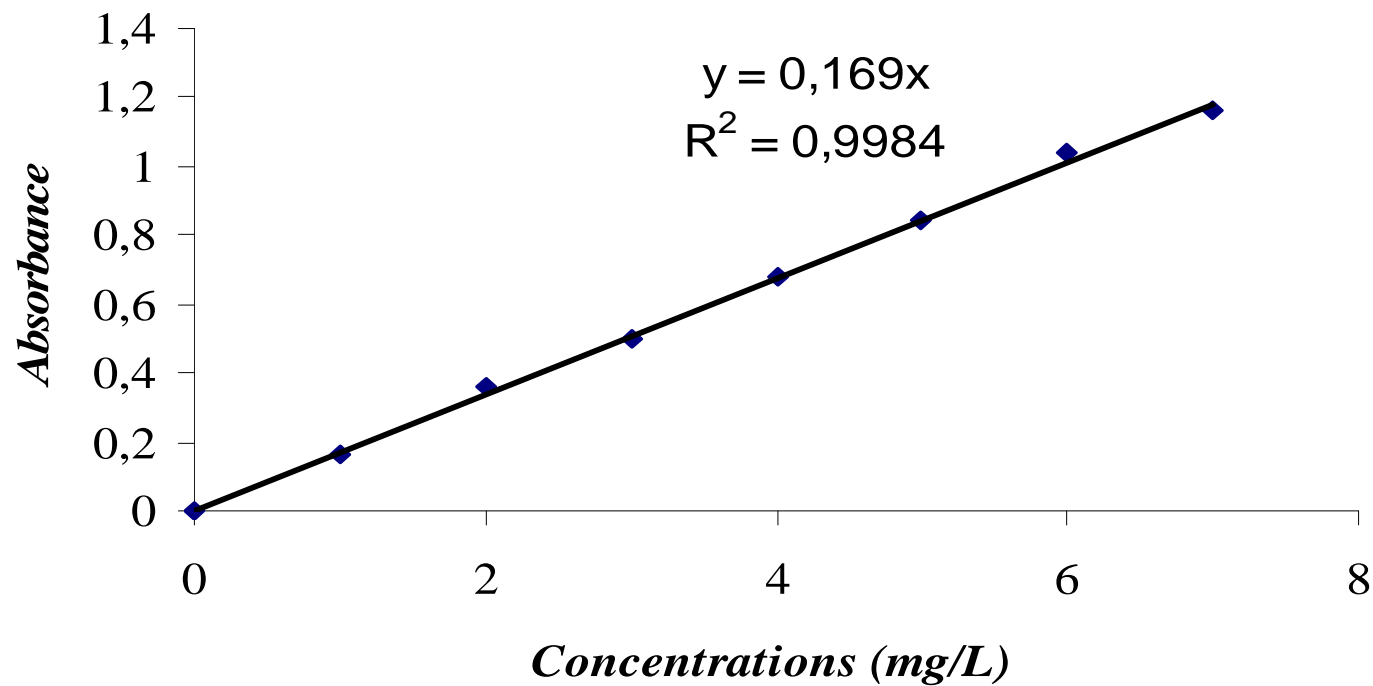
$$A_{\lambda} = \xi_{\lambda} \cdot L \cdot C$$

- **$A_{\lambda}$** : est l'absorbance de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$
- **$C$** : est la concentration de l'espèce absorbant. (en mol.l<sup>-1</sup>)
- **$L$** : la longueur du trajet optique. (en cm)
- **$\xi_{\lambda}$** : coefficient d'extinction molaire de l'espace absorbant en solution (en mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

# Caractérisation des adsorbants

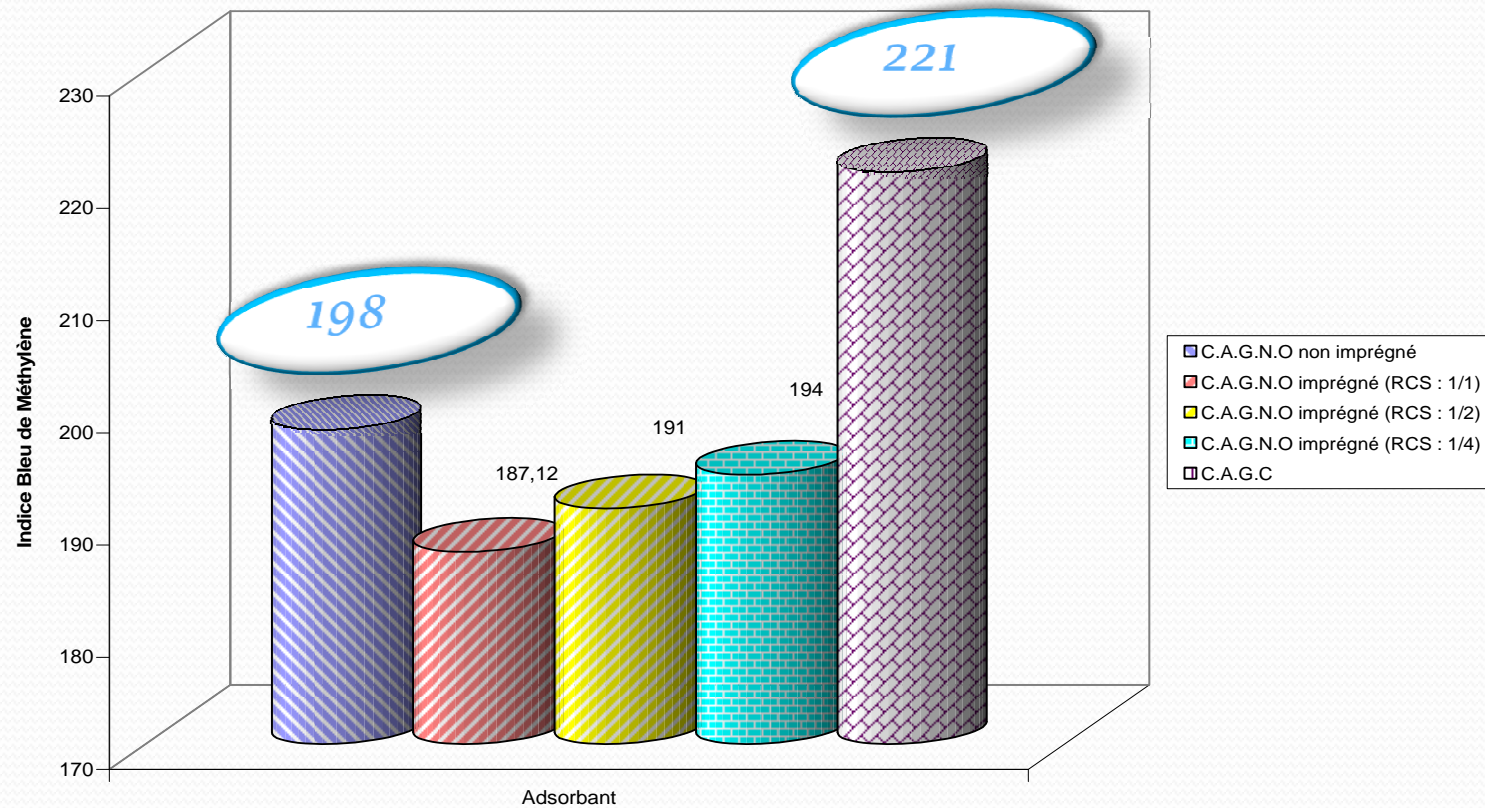
## ❖ Indice de bleu de méthylène

Etalonnage d'appareille



# Caractérisation des adsorbants

## ❖ Indice de bleu de méthylène



# Caractérisation des adsorbants

## ❖ Analyse IRTF

Adsorbants	CAG à base des noyaux d'olive	CAG à base des noyaux d'olive imprégné	CAG commercial
Groupements	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ O-H: pour les amines</li> <li>■ C=O: dans les amides</li> <li>■ C-O: des alcools ou des phénols</li> <li>■ C-X: (X= F, Cl, Br ou I)</li> <li>■ C-O-H: les acides carboxyliques</li> <li>■ N-H: pour les carbonyles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ O-H: pour les amines</li> <li>■ C=O: dans les amides</li> <li>■ C-O: des alcools ou des phénols</li> <li>■ C=S groupement soufrés</li> <li>■ C-X: (X= F, Cl, Br ou I)</li> <li>■ C-O-H: les acides carboxyliques</li> <li>■ N-H: pour les carbonyles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ O-H: pour les acides carboxyliques ou alcools</li> <li>■ O-H: pour les acides carboxyliques</li> <li>■ C-O: des alcools ou des phénols ou éthers</li> <li>■ N-H: pour les carbonyles</li> <li>■ C=O lactones et esters</li> </ul>

# Etude d'adsorption du mercure en mode continu

## Paramètres de fonctionnement d'une colonne d'adsorption

Charbon Actif Granulé	Noyau d'olive non imprégné	Noyau d'olive imprégné	Charbon actif commercial
Taille de particule (mm)	0.5 – 1.6	0.5 – 1.6	07-1.6
Température (°C)	21 - 25	21 - 25	21 - 25
Masse (g)	1, 2, 4	1, 2	1, 2
Débit (l/min)	5	5	5
densité du lit (g/mL)	0,465	0,474	0,578
Diamètre de la colonne (mm)	2	2	2
Concentration initiale $C_0$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	35.8	35.8	35.8

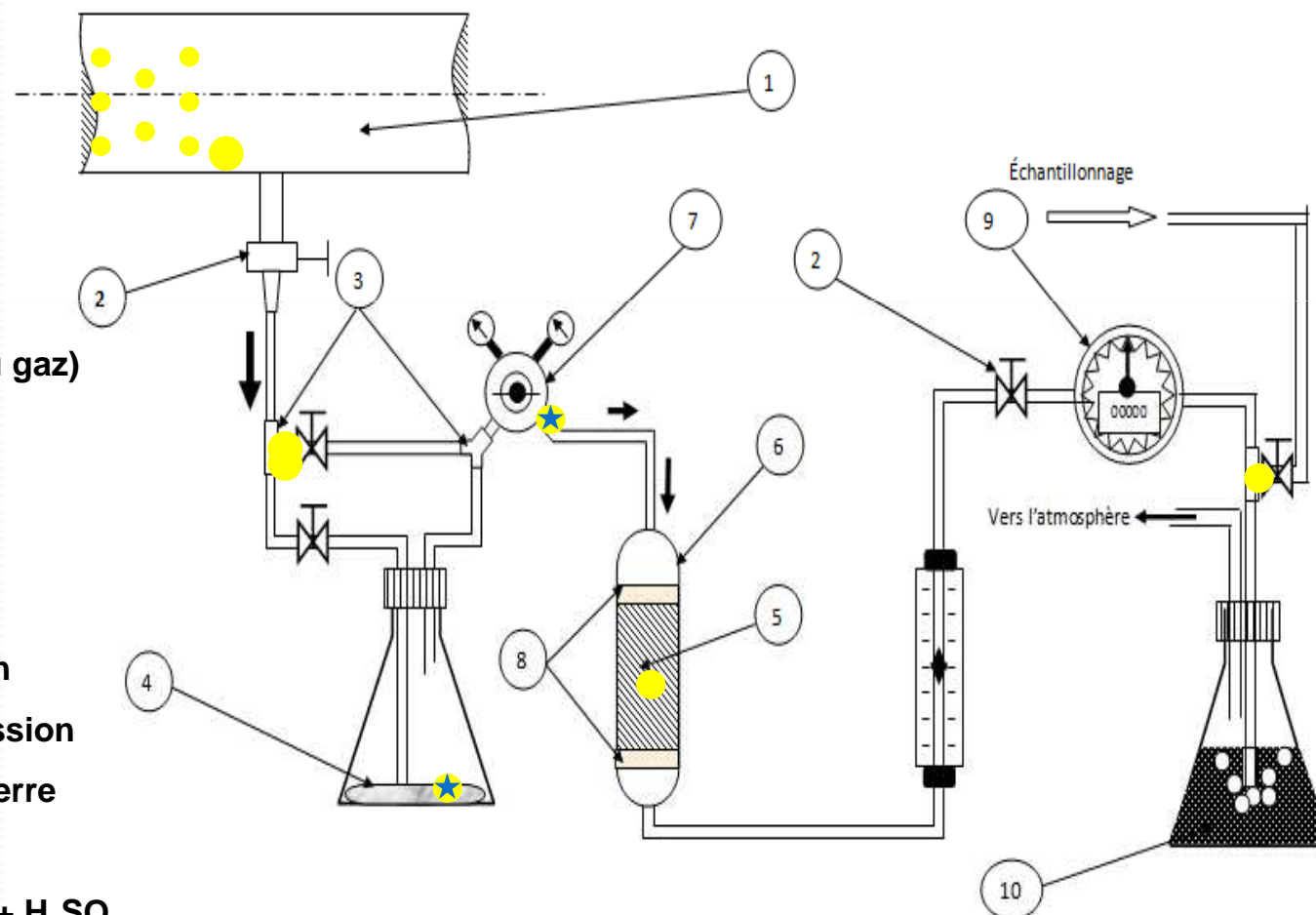


# Etude d'adsorption du mercure en mode continu

## Montage

Avec :

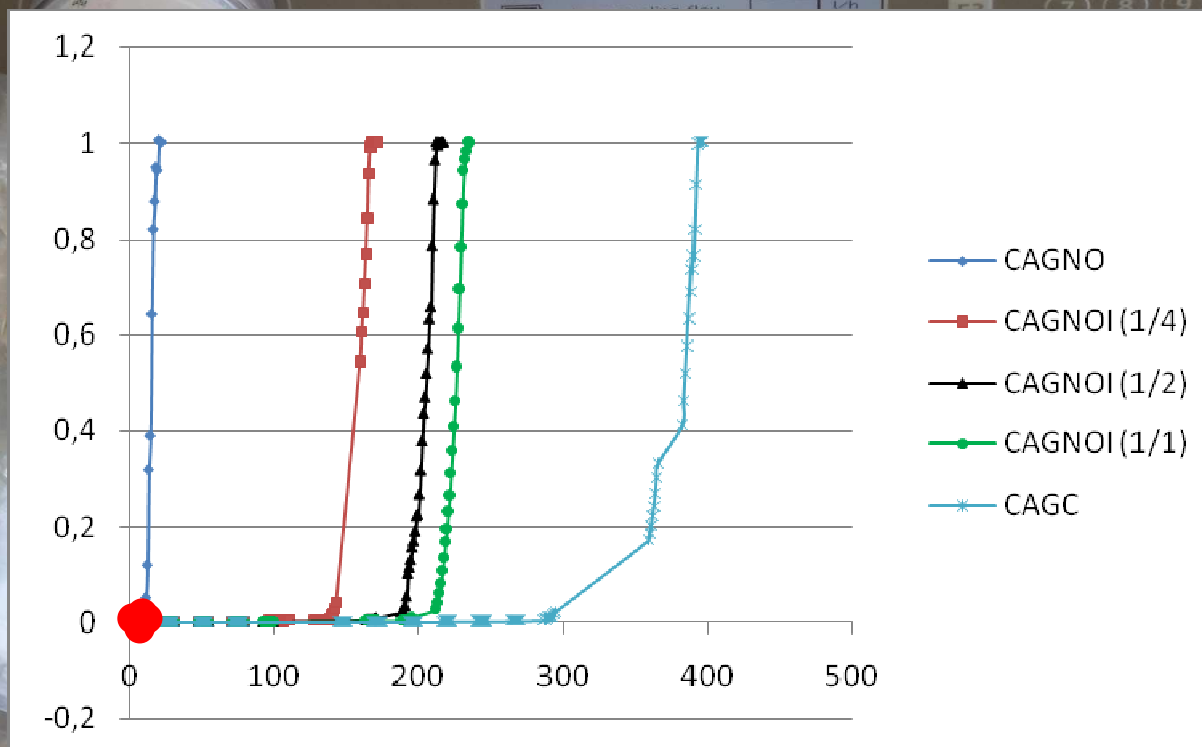
- 1 : pipe linge (source du gaz)
- 2 : les vannes
- 3 : T
- 4 : Mercure
- 5 : CAG (lit fixe)
- 6 : Colonne d'adsorption
- 7 : Régulateur de la pression
- 8 : couche de laine de verre
- 9 : Compteur à gaz
- 10 : solution du  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$



# Etude d'adsorption du mercure en mode continu

## Effet de pourcentage du soufre et nature du charbon

Courbe de percée pour les différents adsorbants avec  $m = 1g$ ,  
 $C_o = 3580 \text{ mg/m}^3$  et  $Q = 5 \text{ L/min}$

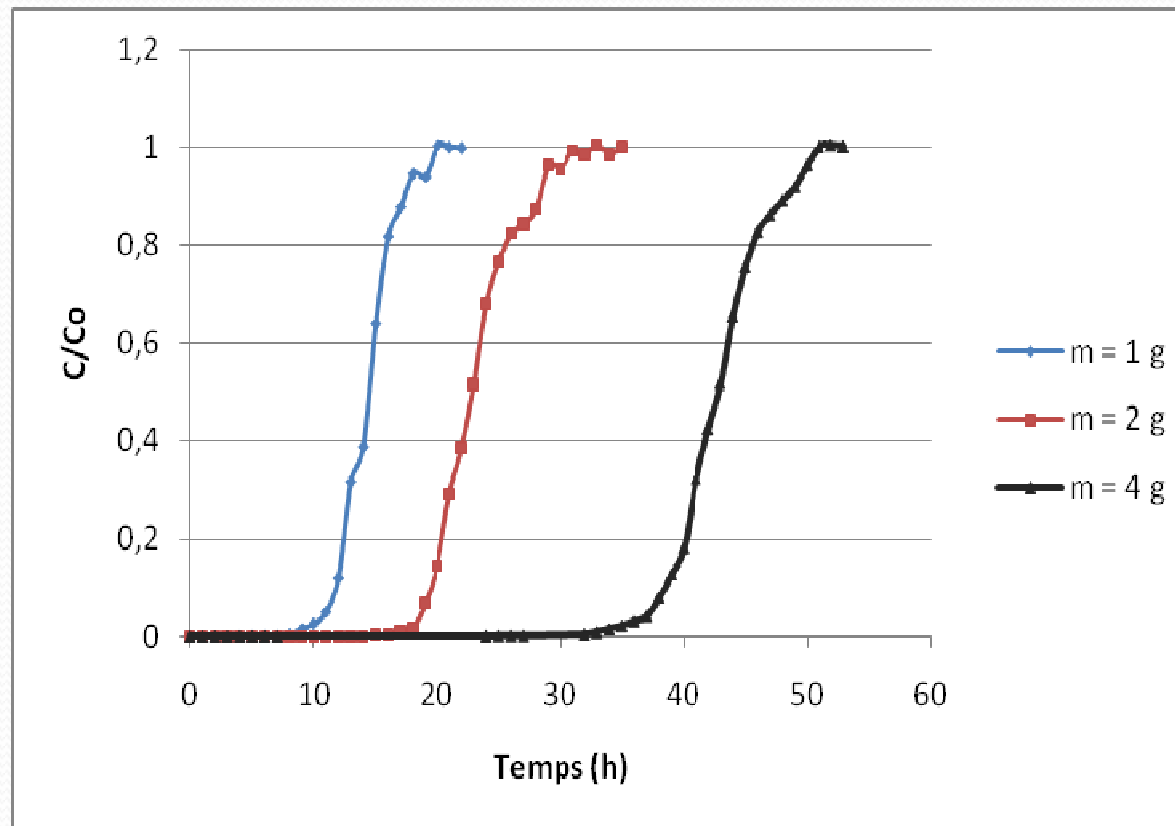




# Etude d'adsorption du mercure en mode continu

## Effet de la masse du charbon

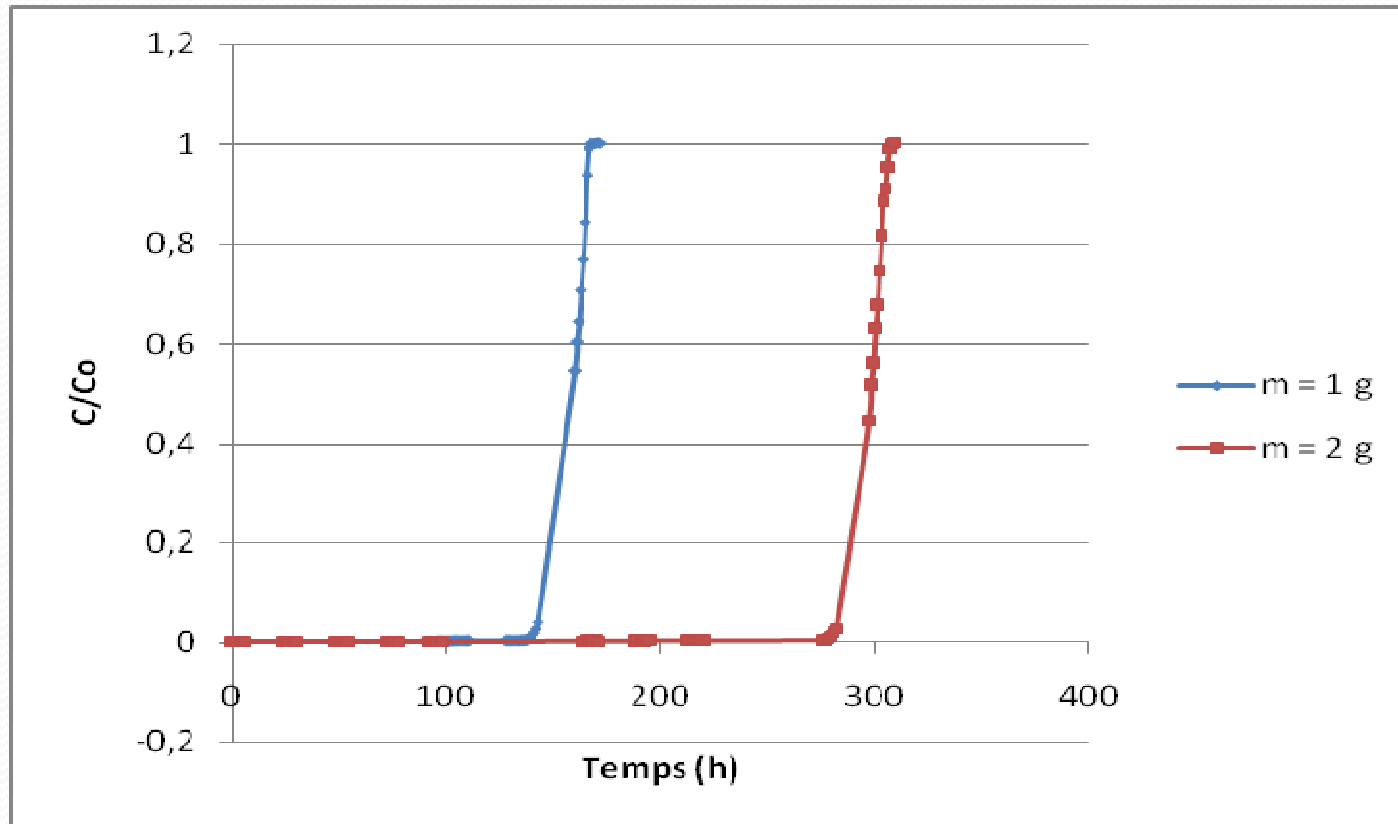
Courbe de percée pour le CAG des noyaux d'olive non imprégner avec  $C_0 = 3580 \text{ mg/m}^3$  et  $Q = 5 \text{ L/min}$



# Etude d'adsorption du mercure en mode continu

## Effet de la masse du charbon

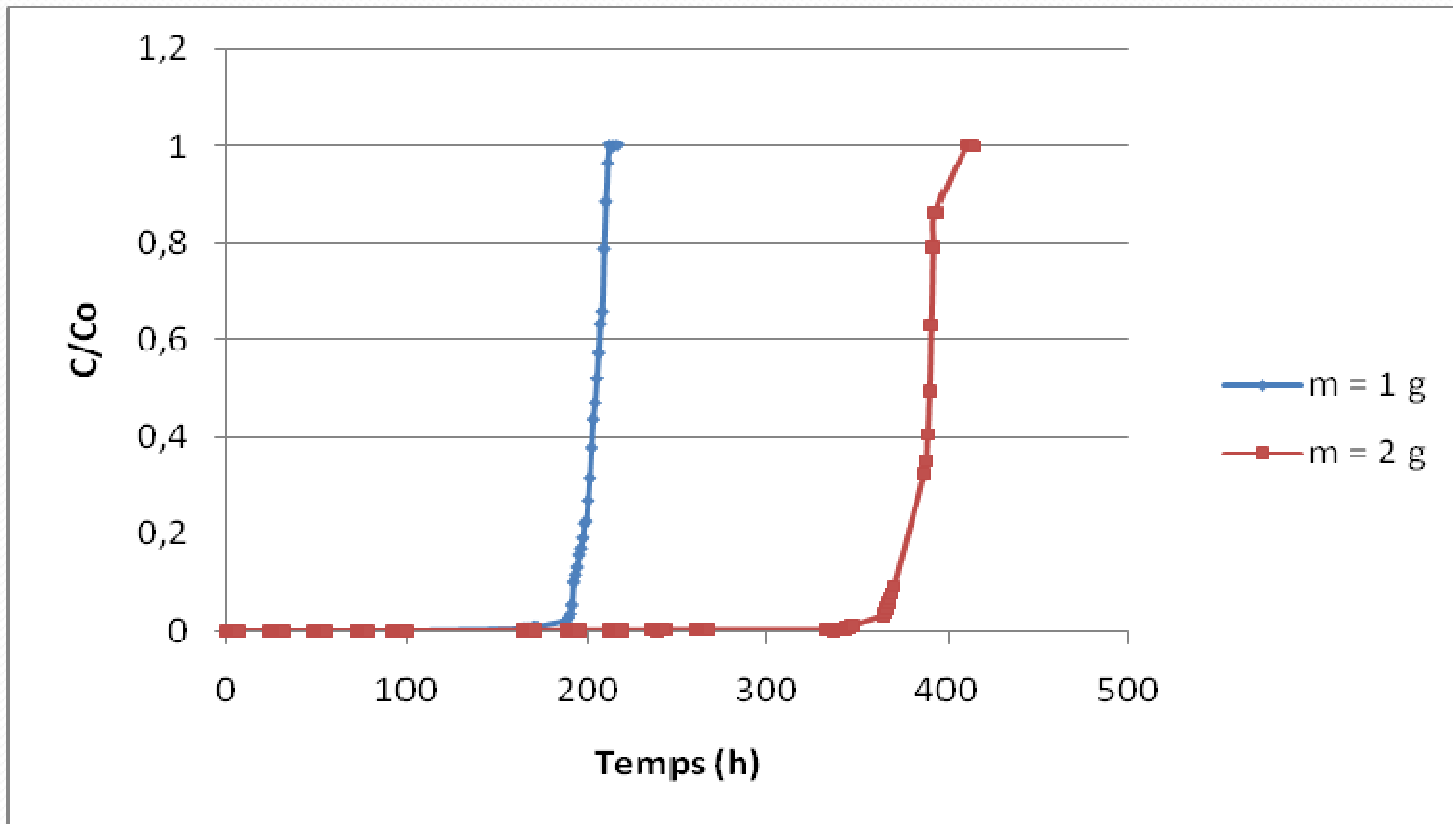
Courbe de percée pour le CAG des noyaux d'olive imprégné (1/4) avec  $C_o = 3580 \text{ mg/m}^3$  et  $Q = 5 \text{ L/min}$



# Etude d'adsorption du mercure en mode continu

## Effet de la masse du charbon

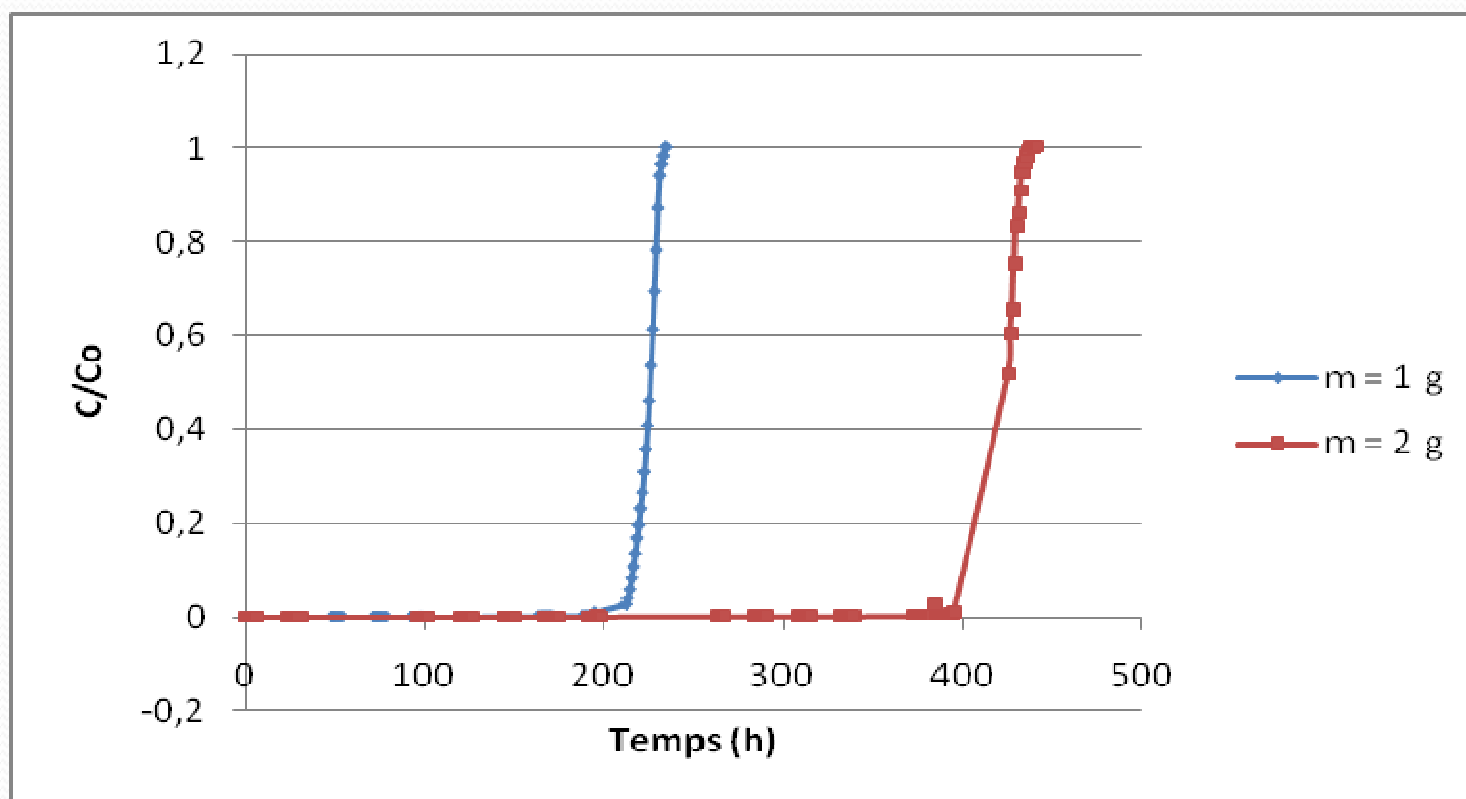
Courbe de percée pour le CAG des noyaux d'olive imprégné (1/2) avec  $C_0 = 3580 \text{ mg/m}^3$  et  $Q = 5 \text{ L/min}$



# Etude d'adsorption du mercure en mode continu

## Effet de la masse du charbon

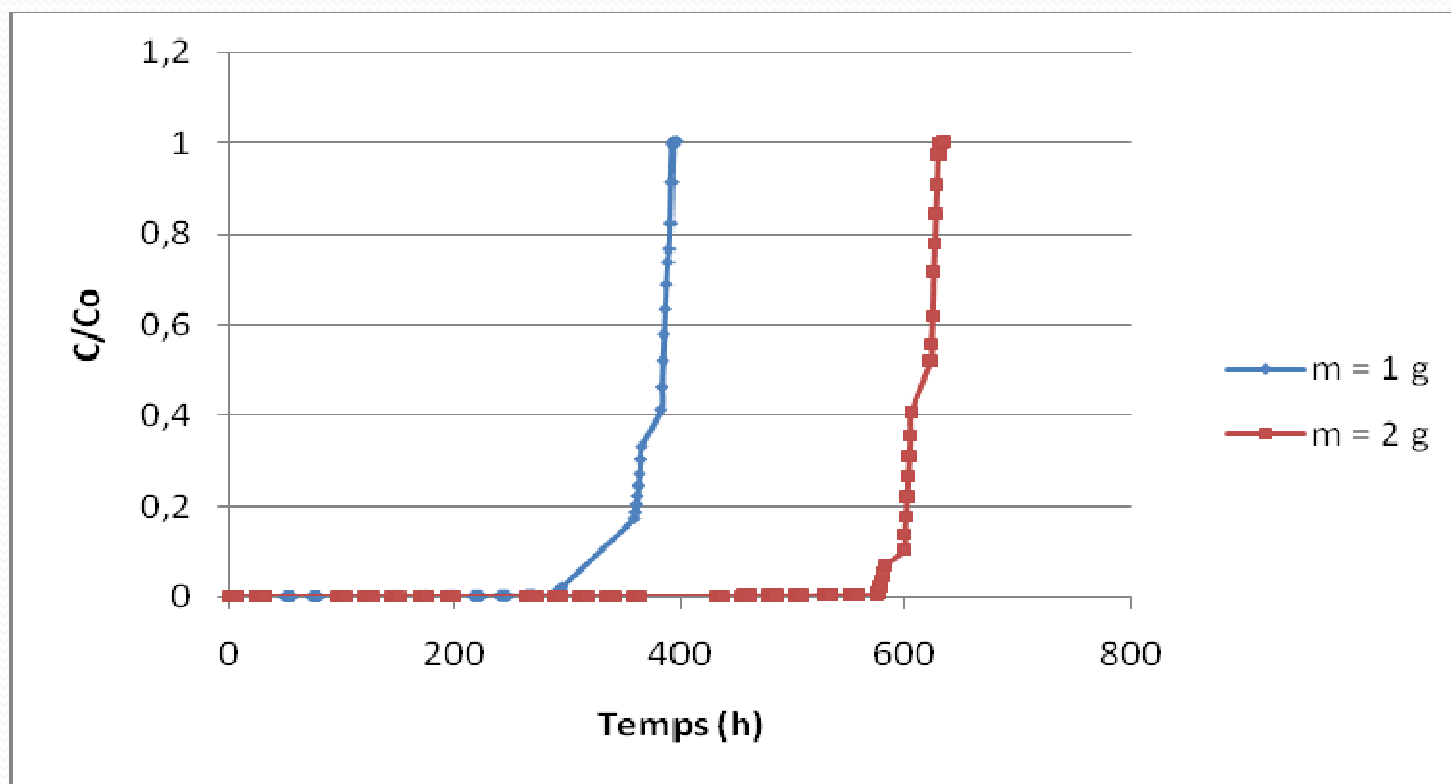
Courbe de percée pour le CAG des noyaux d'olive imprégné (1/1) avec  $C_0 = 3580 \text{ mg/m}^3$  et  $Q = 5 \text{ L/min}$



# Etude d'adsorption du mercure en mode continu

## Effet de la masse du charbon

Courbe de percée pour le CAG commerciale  
avec  $C_o = 3580 \text{ mg/m}^3$  et  $Q = 5 \text{ L/min}$



# Etude d'adsorption du mercure en mode continu

## Temps de percée

Résultats récapitulatifs du temps de percée pour l'effet de la masse du lit pour les CAG étudiée.

Masse du lit (g)	Temps de percée (heures)				
	CAG issu des noyaux d'olive non imprégné	CAG issu des noyaux d'olive imprégné (RSC = 1/4)	CAG issu des noyaux d'olive imprégné (RSC = 1/2)	CAG issu des noyaux d'olive imprégné (RSC = 1/1)	CAG commercial type de HGR
1	8	136	164	194	287
2	17	276	342	391	575
4	36	/	/	/	/

## Etude d'adsorption du mercure en mode continu

### Calcul de la capacité d'adsorption

$$\text{Capacité d'adsorption} = \frac{t_b \cdot Q \cdot C_0}{m} \times 60 \times 10^{-3}$$

Avec :

- $t_b$  : temps de percée (h)
- $Q$  : débit de gaz (l/min)
- $C_0$  : concentration du mercure ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).
- $m$  : masse de l'adsorbons (g).

# Etude d'adsorption du mercure en mode continu

## Calcule de la capacité d'adsorption

Résultats de la capacité d'adsorption pour les adsorbons étudiés.


Masse du lit (g)	Quantité du mercure adsorbé ( $\mu\text{g/g}$ du charbon adsorbé)				
	CAG issu des noyaux d'olive non imprégné	CAG issu des noyaux d'olive imprégné (RCS = $\frac{1}{4}$ )	CAG issu des noyaux d'olive imprégné (RCS = $\frac{1}{2}$ )	CAG issu des noyaux d'olive imprégné (RCS = $\frac{1}{1}$ )	CAG commercial type de HGR
1	85.92	1460.64	1761.36	2083.56	3082.38
2	91.29	1482.87	1836.54	2099.67	3087.75
4	112.77	/	/	/	/





# Conclusion

Conclusion



*Cette étude a été consacrée à la valorisation d'un déchet végétal (noyau d'olive) existant sur le territoire national en vue de l'élimination du mercure présent dans le gaz naturel.*

*La 1<sup>ère</sup> partie a été consacrée à la préparation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive par la méthode d'activation chimique en deux étapes, la pyrolyse avec un agent chimique ( $H_3PO_4$  à 50 %), puis chauffage à la température de 750 °C au moyen de la vapeur d'eau. Une gamme de charbon actif de taille [0,5 - 1,6] mm a été produite. Une imprégnation avec une quantité prédéterminée ont été effectuée du soufre à la température 600°C, puis un traitement avec de l'acide nitrique.*

# Conclusion

*La 2<sup>ème</sup> partie a été consacrée à la caractérisation des charbons actifs à base des noyaux d'olive préparés : soufré, non-soufré et commercial par :*

- la détermination du pourcentage du soufre qui est un paramètre très important pour l'élimination du mercure,*
- La détermination de l'indice d'iode qui est un paramètre important pour la détermination de la microporosité,*
- la détermination de l'indice du bleu méthylène définit la mésoporosité,*
- la méthode spectroscopie infrarouge IR pour les groupements fonctionnels,*

# Conclusion

*Le pourcentage du soufre dans le charbon actif commercial (11.6%) est plus grand que celui dans le charbon actif à base des noyaux d'olive soufré (9.87, 8.27, 6.83). Les valeurs d'indice d'iode obtenues pour les charbons actifs à base des noyaux d'olive non-soufré, soufré et commercial sont respectivement 725, 606.57, 610.8, 620 et 683 mg/g, indiquant ainsi que la microporosité du charbon actif préparé non-soufré est plus grande que celle du charbon actif commercial et soufré. L'indice du bleu méthylène déterminé montre que les cinq charbons actifs présentent à-peu-près une surface mésoporeuse disponible similaire, avec une différence en faveur du charbon actif commercial, à savoir 198 pour le CAG issu des noyaux d'olive non-soufré, 187, 191 et 194 pour le CAG issu des noyaux d'olive soufré et 221 pour le CAG commercial.*

# Conclusion

*La 3<sup>ème</sup> partie a consisté à étudier le phénomène d'adsorption du mercure sur les charbons actif granulés préparés et commercial par le processus continu (lit fixe). On peut, en tirer les conclusions suivantes :*

*La durée de vie (temps de percée) de la colonne dépend des paramètres de fonctionnement :*

- elle augmente si le pourcentage de soufre dans CAG augmente,*
- elle augmente si la masse de lit augmente,*

# Conclusion

*D'après les résultats obtenus on peut dire que le charbon actif à basse de noyau d'olive non soufré capte une quantité de mercure importante (86  $\mu\text{g}$  de mercure / g du charbon). Mais très petite par rapport au charbon actif imprégné (1483, 1837, 2099.67  $\mu\text{g/g}$ ) et commercial (3086  $\mu\text{g/g}$ ), il est clair que les performances des charbons actifs imprégnés de soufre pour l'adsorption du mercure est fortement liée aux propriétés physiques et chimiques du soufre et du charbon. Une fois que les molécules du mercure de la phase vapeur traversent le charbon, et se fixent le long de la surface du charbon, il peut se combiner avec le carbone pour former un intermédiaire et ensuite réagir avec le soufre, ou il peut réagir directement avec le soufre.*

# Conclusion

*Enfin, cette étude a montré la possibilité de préparer dans nos laboratoires, un charbon actif issu des noyaux d'olive ayant une efficacité certaine pour l'élimination du mercure dans le gaz naturel.*





**MERCI**

**pour Votre Attention**





*MERCI POUR VOTRE  
ATTENTION*





بسم الله الرحمن الرحيم



**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM**

**Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie des Procédés**

# Mémoire

Présenté pour obtenir le  
DIPLOME DE MAGISTER

Spécialité : Génie des Procédés

OPTION : Traitement de Pétrole Et de Gaz

Par

**Mr. CHEMRAK Mohammed Amin**

## Membres du jury :

Président : M. BENEDDRA Abdelkader

Examineur : M. BESTANI Benaouda

Examineur : M. FEDDAG Ahmed

Rapporteur : M. BENDERDOUCHE Nouredine

M.C.A. Université de Mostaganem

M.C.A. Université de Mostaganem

M.C.A. Université de Mostaganem

Pr. Université de Mostaganem

**ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2010-2011**