



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur & la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : D/ 2021

Thèse pour l'obtention du
DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

Par M^r
HAMMOU Abdel Illah

*Contribution à l'étude de l'élimination de
soufre du gaz naturel Algérien par des
matériaux membranaires*

Date de soutenance : 22/09/2021 à 10h00

Devant le Jury

Président : GHEZZAR Mouffok Redouane

Examineur : MAROUF Réda

Examineur : MOUFFOK Benali

Rapporteur : DJENNAD M'hamed

Pr Université de Mostaganem

Pr Université de Mascara

Pr Université de S.B.A.

Pr Université de Mostaganem



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur & la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : D/ 2021

Thèse pour l'obtention du
DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

Par M^r
HAMMOU Abdel Illah

*Contribution à l'étude de l'élimination de
soufre du gaz naturel Algérien par des
matériaux membranaires*

Date de soutenance : 22/09/2021 à 10h00

Devant le Jury

Président : GHEZZAR Mouffok Redouane

Examineur : MAROUF Réda

Examineur : MOUFFOK Benali

Rapporteur : DJENNAD M'hamed

Pr Université de Mostaganem

Pr Université de Mascara

Pr Université de S.B.A.

Pr Université de Mostaganem

Remerciements

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur **DJENNAD M'hamed** professeur à l'université de Mostaganem pour son encadrement, pour son intérêt apporté à ce travail, en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, et ses remarques fructueuses.

Mes vifs remerciements à Monsieur **GHEZZAR Mouffok Redouane** Professeur à l'université de Mostaganem de m'avoir honoré de présider le jury de cette thèse.

Mes profondes reconnaissances et mes sincères remerciements s'adressent aux **examineurs** : Monsieur **MAROUF Réda** Professeur à l'université de Mascara, et Monsieur **MOUFOK Benali** Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à Mr **MEDJAHED Sayyid Ahmed**, Mr **GHELAM ELLAH Madani**, Mr **BESTANI Benaouda** et Mr **HARRATS Charef**, pour leur générosité, leurs passion et leur aide aux moments difficiles. Merci pour leur dynamisme et leur enthousiasme.

Je formulerais un remerciement tout particulier aux membres du laboratoire : Mr **HAFANI Mustapha**, M^{me} **MOHAMED SEGHIR Zahira**, et M^{me} **BOUALAM Fatima** pour les fructueuses discussions scientifiques, avec lesquels j'ai vécu des moments d'amitié intenses durant ces huit ans. et merci pour leur aide et leur générosité.

Je souhaiterais également exprimer ma profonde reconnaissance à mon père Ellah yerahmou et à ma mère qui m'ont soutenu pendant toute ma scolarité et qui m'ont donné le goût du travail acharné.

un grand merci aussi à tous ceux et celles qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de cette Thèse, et qui ont bien voulu sacrifier un peu de leur temps pour me venir en aide pendant le déroulement de ce travail.

❖ A la mémoire de mon père Ellah yerahmou.

❖ A ma mère.

Proverbe

D'après Anes (qu'Allah l'agrée), le Prophète (que la prière d'Allah et son salut soient sur lui) a dit "Apprendre la science est une obligation pour chaque musulman"

الملخص

لقد أجريت هذه الدراسة النظرية في ميدان الغاز الطبيعي الجزائري من أجل تمييعه ونزع أكبر كمية ممكنة من غاز هيدروجين الكبريت و لذلك إستعملنا نظام الغشاء الأنبوبي لنزعه و عليه تم استخدام البولي إيثيلين عالي الكثافة، البوليسترين، نايلون 6-6، كلوريد البولي فينيل، البولي بروبيلين، زجاج الوقاية، كيفلر، خلاص السليلوز، البولي يوريثين و متعدد الأسيتال.

و لقد تم إستخدام الألميسوفت و المخصص في الفصل بالأغشية فتحصلنا بعد الحساب على وقت الإنسداد قدره 53 دقيقة، 7،59 دقيقة، 69 دقيقة، 56،119 دقيقة، 45 دقيقة، 2،71 دقيقة، 45 دقيقة، 121،2 دقيقة، 73،3 دقيقة، 72 دقيقة، 5،120 دقيقة. و الموافقة لإستخدام الأغشية مثل البولي إيثيلين عالي الكثافة، البوليسترين، نايلون 6-6، كلوريد البولي فينيل، البولي بروبيلين، زجاج الوقاية، كيفلر، خلاص السليلوز، البولي يوريثين و متعدد الأسيتال.

تم حساب قدرة الإمتزاز 13،2920 ملغ / غرام، 2608 ملغ / غرام، 2574 ملغ / غرام، 7،2653 ملغ / غرام، 22،3142 ملغ / غرام، 38،2614 ملغ / غرام، 58،3182 ملغ / غرام، 66،2370 ملغ / غرام، 26،2599 ملغ / غرام، و 23،2538 ملغ / غرام، و الموافقة لإستخدام الأغشية مثل إستخدام البولي إيثيلين عالي الكثافة، البوليسترين، نايلون 6-6، كلوريد البولي فينيل، البولي بروبيلين، زجاج الوقاية، كيفلر، خلاص السليلوز، البولي يوريثين و متعدد الأسيتال. وضغط الغشاء العلوي 76،2 بار وعلاوة على ذلك، تم النظر في الإنتقائية، وضغط الغاز الأقصى، وتركيز الغاز الطبيعي الأقصى. ونماذج الإمتزاز. دون أن ننسى التركيز بشكل خاص على النفاذية بين جلد الغشاء و الغاز الطبيعي.

الكلمات المفتاحية : المحاكاة، إزالة الكبريت، الغاز الطبيعي الجزائري، الإمتزاز، الغشاء.

Résumé

Une étude de simulation a été réalisée sur des membranes tubulaires à partir du gaz naturel algérien pour l'élimination des molécules d'hydrogène sulfuré H_2S .

Un lit composé de particules membranaires microporeuses denses de PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC et POM a été utilisé. Pour cela, un simulateur d'étude "Almeesoft calculate membrane gas separator" intégré a été considéré dans HYSIS pour calculer la sélectivité dans chaque temps et dans chaque concentration. Des temps de contact de 53 min, 59,7 min, 69 min, 119,56 min, 45 min, 71,2 min, 121,2 min, 73,3 min, 72 min et 120,5 min sur les membranes suivantes : PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC et POM ont conduit respectivement aux capacités d'adsorption de 2920,13 $mg\ g^{-1}$, 2608 $mg\ g^{-1}$, 2574 $mg\ g^{-1}$, 2653,8 $mg\ g^{-1}$, 3142,22 $mg\ g^{-1}$, 2614,38 $mg\ g^{-1}$, 3182,58 $mg\ g^{-1}$, 2370,66 $mg\ g^{-1}$, 2599,26 $mg\ g^{-1}$ et 2538,23 $mg\ g^{-1}$. Sa pression transmembranaire de 2,76 bar a été évaluée.

En outre, la sélectivité, la pression maximale, la concentration maximale du gaz naturel et les modèles d'adsorption ont été calculés. Une attention particulière a été axée sur la relation entre la perméabilité de la peau de la membrane et le gaz naturel.

Mots clés : Simulation, la désulfuration, le gaz naturel algérien, adsorption, membrane.

Abstract

A simulation study has been carried out on the use of tubular membrane for the capture of H_2S from Algerian liquefied natural gas. A bed composed of dense microporous membrane particles of PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC and POM was considered. Almeesoft simulator integrating HYSIS membrane calculation was employed. A clogging time of 53 min, 59.7 min, 69 min, 119.56 min, 45 min, 71.2 min, 121.2 min, 73.3 min, 72 min and 120.5 min for PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC and POM membranes respectively with an adsorption capacity of 2920.13 $mg\ g^{-1}$, 2608 $mg\ g^{-1}$, 2574 $mg\ g^{-1}$, 2653.8 $mg\ g^{-1}$, 3142.22 $mg\ g^{-1}$, 2614.38 $mg\ g^{-1}$, 3182.58 $mg\ g^{-1}$, 2370.66 $mg\ g^{-1}$, 2599.26 $mg\ g^{-1}$ and 2538.23 $mg\ g^{-1}$ for PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC and POM membranes respectively. with transmembrane pressures of 2.76 bar have been calculated. Furthermore, the selectivity, the maximal gas pressure, the maximal natural gas concentration and the adsorption models were considered. Particular focus was put on the permeability between the membrane skin and the natural gas.

Key Words: Simulation, desulfurization, Algerian natural gas, adsorption, membrane.

Sommaire

AVANT PROPOS	i
DÉDICACE	ii
Proverbe.....	iii
Sommaire.....	iv
Liste des Figures.....	v
Liste des Tableaux.....	vi
Liste d'abréviations.....	vii
Introduction.....	1
Chapitre I : Rappels bibliographiques.....	3
I.1. Polyéthylène à haute densité (PEHD)	3
I.1.1. Propriétés physico-chimiques.....	3
I.1.2. Usages.....	3
I.2. Polystyrène (PS).....	4
I.2.1. Caractéristiques.....	4
I.2.2. Propriétés et usages.....	5
I.3. Polypropylène (PP).....	6
I.3.1. Propriétés physiques.....	6
I.3.2. Application.....	7
I.4. Polychlorure de vinyle (PVC).....	7
I.4.1. Propriétés de polychlorure de viny.....	8
I.4.2. Usages.....	8
I.5. Nylon 6-6.....	9
I.5.1. Caractéristiques.....	9
I.5.2. Applications.....	9
I.6. Polyméthacrylate de méthyle (PMMA-Plexiglas).....	10
I.6.1. Propriétés physico-chimiques.....	10
I.6.2. Utilisations.....	11
I.7. Kevlar.....	11
I.7.1. définition.....	11
I.7.2. Propriétés physico-chimiques du kevlar.....	11
I.7.3. Utilisation.....	12
I.8. Acétate de cellulose (AC).....	12
I.8.1. Caractéristiques.....	13
I.8.2. Usages.....	13
I.9. Polycarbonate (PC).....	14
I.9.1. Propriétés physiques.....	14
I.9.2. Utilisations.....	14
I.10. Polyacétal (POM).....	15
I.10.1. Propriétés physico-chimiques.....	15
I.10.2. Utilisations.....	16
I.11. Adsorption.....	16
I.11.1.Définition.....	16
- <i>Chimisorption</i>	16
- <i>Physisorption</i>	16
I.12. Filtration sur membrane.....	16
I.12.1. Types de la filtration membranaire.....	17



I.12.1.1. La filtration tangentielle.....	17
I.12.1.2. La filtration frontale.....	18
I.12.2. Microfiltration.....	18
I.12.3. Ultrafiltration.....	18
I.12.4. Nanofiltration.....	19
I.13. La sélectivité.....	19
I.14. La perméabilité.....	19
I.15. La pression transmembranaire.....	19
I.16. Le colmatage de la membrane.....	19
I.17. Le gaz naturel Algérien.....	20
I.18. Composition chimique du gaz naturel algérien.....	20
I.19. Hydrogène sulfureux (H ₂ S).....	22
I.19.1. Propriétés physico-chimiques.....	22
I.19.2. Utilisations.....	22
I.20. Simulateur HYSIS et simulation membranaire.....	23
I.21. Simulation.....	23
I.21.1. L'analyse du système.....	23
I.21.2. La simulation.....	24
I. 22. Types de simulation et autres concepts.....	24
I.22.1. Simulation statique.....	24
I.22.2. Simulation dynamique.....	24
I.23. Le logiciel HYSYS.....	24
I.23.1. Présentation de HYSYS.....	24
I.23.2. Les modèles thermodynamiques.....	24
I.23.3. Les diagrammes du procédé.....	25
I.23.4. Les étapes d'utilisation du logiciel HYSYS.....	25
I.24. Simulation membranaire.....	26
I.24.1. Caractéristiques de logiciel HYSYS pour le calcul de séparation de membranaire à gaz.....	26
Chapitre II. Cinétique et isotherme d'adsorption.....	28
II.1. Cinétique d'adsorption.....	37
II.2. Isotherme d'adsorption.....	41
Chapitre III. Energies d'adsorption et modèles isotherme.....	51
III.1. Energies associées au processus d'adsorption.....	51
III.2. Modèles isothermes d'adsorption.....	56
III.2.1. Modèle de LANGMUIR.....	56
III.2.2. Modèle d'ELOVICH.....	59
III.2.3. Le mode de HENRY.....	62
III.3. Coefficient de perméabilité.....	67
Chapitre IV: Solubilité, diffusion intra particulaire et colmatage.....	69
IV.1. Solubilité.....	69
IV.2. Processus de la diffusion intra-particulaire.....	71
IV.3. Colmatage de la membrane.....	74
Conclusion.....	79
References et Bibliographies.....	81



Liste des Figures

Figure I.1. Représentation schématique de la molécule de PEHD.....	3
Figure I.2.Représentation schématique de la molécule de (PS).....	4
Figure I.3.Représentation schématique de la molécule de polypropylène (PP).....	6
Figure I.4. Représentation de la molécule PVC.....	8
Figure I.5. Représentation de la molécule de Nylon 6-6.....	9
Figure I.6. Représentation de la molécule PMMA.....	10
Figure I.7. Représentation de la molécule PPD-T.....	11
Figure I.8. Représentation de la molécule de l'AC.....	13
Figure I.9. Représentation de la molécule de polycarbonate.....	14
Figure I.10. Représentation de la molécule de polyacétal (POM).....	15
Figure I.11. Mécanisme de la filtration membranaire (séparation des gaz naturels).....	17
Figure I.12.filtration tangentielle.....	18
Figure I.13.filtration frontale.....	18
Figure I.14.Schéma représentatif d'une molécule d'hydrogène sulfuré (H ₂ S).....	22
Figure I.15. Capture d'écran d'une page de logiciel HYSYS.....	27
Figure II.1. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H ₂ S par PEHD Membranaire.....	38
Figure II.2. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H ₂ S par PS membranaire...	38
Figure II.3.Effet du temps de contact sur la sélectivité du H ₂ S par Nylon 6-6 membranaire.....	39
Figure II.4. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H ₂ S par PVC membranaire...	39
Figure II.5. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H ₂ S par PP membranaire.....	39
Figure II.6. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H ₂ S par PMMA Membranaire.....	39
Figure II.7. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H ₂ S par PPD-T membranaire..	40
Figure II.8. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H ₂ S par AC membranaire.....	40
Figure II.9. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H ₂ S par PC membranaire.....	40
Figure II.10. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H ₂ S par POM membranaire..	40
Figure II.11. Effet des concentrations sur la sélectivité du PEHD membranaire.....	42
Figure II.12. Effet des concentrations sur la sélectivité du PS membranaire.....	42
Figure II.13. Effet des concentrations sur la sélectivité du Nylon 6-6 membranaire.....	43
Figure II.14. Effet des concentrations sur la sélectivité du PVC membranaire.....	43
Figure II.15. Effet des concentrations sur la sélectivité du PP membranaire.....	43
Figure II.16. Effet des concentrations sur la sélectivité du PMMA membranaire.....	43
Figure II.17. Effet des concentrations sur la sélectivité du PPD-T membranaire.....	44
Figure II.18. Effet des concentrations sur la sélectivité du AC membranaire.....	44
Figure II.19. Effet des concentrations sur la sélectivité du PC membranaire.....	44
Figure II.20. Effet des concentrations sur la sélectivité du POM membranaire.....	44
Figure II.21. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PEHD membranaire.....	46
Figure II.22. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PS membranaire.....	46
Figure II.23. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du Nylon 6-6 membranaire.....	46
Figure II.24. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PVC membranaire.....	46
Figure II.25. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PP membranaire.....	47

Figure II.26. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PMMA membranaire.....	47
Figure II.27. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PPD-T membranaire.....	47
Figure II.28. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité de l'AC membranaire.....	47
Figure II.29. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PC membranaire.....	48
Figure II.30. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du POM Membranaire.....	48
Figure II.31. Effet de la température sur la sélectivité du PEHD membranaire.....	48
Figure II.32. Effet de la température sur la sélectivité du PS membranaire.....	48
Figure II.33. Effet de la température sur la sélectivité du Nylon 6-6 membranaire.....	49
Figure II.34. Effet de la température sur la sélectivité du PVC membranaire.....	49
Figure II.35. Effet de la température sur la sélectivité du PMMA membranaire.....	49
Figure II.36. Effet de la température sur la sélectivité du PPD-T membranaire.....	49
Figure II.37. Effet de la température sur la sélectivité du PPD-T membranaire.....	50
Figure II.38. Effet de la température sur la sélectivité de l'AC membranaire.....	50
Figure II.39. Effet de la température sur la sélectivité du PC membranaire.....	50
Figure II.40. Effet de la température sur la sélectivité du POM membranaire.....	50
Figure III.1. Effet de la température sur la sorption du H ₂ S par le PEHD membranaire.....	52
Figure III.2. Effet de la température sur la sorption du H ₂ S par le PS membranaire.....	52
Figure III.3. Effet de la température sur la sorption du H ₂ S par le Nylon 6-6 membranaire.....	52
Figure III.4. Effet de la température sur la sorption du H ₂ S par le PVC membranaire.....	52
Figure III.5. Effet de la température sur la sorption du H ₂ S par le PP membranaire.....	53
Figure III.6. Effet de la température sur la sorption du H ₂ S par le PMMA membranaire.....	53
Figure III.7. Effet de la température sur la sorption du H ₂ S par le PPD-T membranaire.....	53
Figure III.8. Effet de la température sur la sorption du H ₂ S par l'AC membranaire.....	53
Figure III.9. Effet de la température sur la sorption du H ₂ S par le PC membranaire.....	54
Figure III.10. Effet de la température sur la sorption du H ₂ S par le POM membranaire.....	54
Figure III.11. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H ₂ S par le PEHD membranaire.....	57
Figure III.12. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H ₂ S par le PS membranaire.....	57
Figure III.13. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H ₂ S par le Nylon 6-6 membranaire.....	57
Figure III.14. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H ₂ S par le PVC membranaire.....	57
Figure III.15. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H ₂ S par le PP membranaire.....	58
Figure III.16. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H ₂ S par le PMMA Membranaire.....	58
Figure III.17. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H ₂ S par le PPD-T membranaire.....	58
Figure III.18. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H ₂ S par l'AC membranaire.....	58
Figure III.19. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H ₂ S par le PC membranaire.....	59
Figure III.20. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H ₂ S par le POM membranaire.....	59
Figure III.21. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H ₂ S par le PEHD membranaire.....	60
Figure III.22. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H ₂ S par le PS membranaire.....	60
Figure III.23. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H ₂ S par le Nylon 6-6 membranaire.....	60
Figure III.24. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H ₂ S par le PVC membranaire.....	60

Figure III.25. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H ₂ S par le PP membranaire.....	61
Figure III.26. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H ₂ S par le PMMA membranaire....	61
Figure III.27. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H ₂ S par le PPD-T membranaire.....	61
Figure III.28. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H ₂ S par l'AC membranaire.....	61
Figure III.29. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H ₂ S par le PC membranaire.....	62
Figure III.30. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H ₂ S par le POM membranaire.....	62
Figure III.31. Isotherme d'adsorption de HENRY du H ₂ S par le PEHD membranaire....	63
Figure III.32. Isotherme d'adsorption de HENRY du H ₂ S par le PS membranaire.....	63
Figure III.33. Isotherme d'adsorption de HENRY du H ₂ S par le Nylon 6-6 membranaire.....	63
Figure III.34. Isotherme d'adsorption de HENRY du H ₂ S par le PVC membranaire....	63
Figure III.35. Isotherme d'adsorption de HENRY du H ₂ S par le PP membranaire.....	64
Figure III.36. Isotherme d'adsorption de HENRY du H ₂ S par le PMMA membranaire.....	64
Figure III.37. Isotherme d'adsorption de HENRY du H ₂ S par le PPD-T membranaire.....	64
Figure III.38. Isotherme d'adsorption de HENRY du H ₂ S par l'AC membranaire.....	64
Figure III.39. Isotherme d'adsorption de HENRY du H ₂ S par le PC membranaire.....	65
Figure III.40. Isotherme d'adsorption de HENRY du H ₂ S par le POM membranaire....	65
Figure IV.1. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H ₂ S dans le PEHD membranaire.....	69
Figure IV.2. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H ₂ S dans le PS membranaire.....	69
Figure IV.3. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H ₂ S dans le Nylon 6-6 membranaire.....	70
Figure IV.4. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H ₂ S dans le PVC membranaire.....	70
Figure IV.5. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H ₂ S dans PP membranaire.....	70
Figure IV.6. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H ₂ S dans PMMA membranaire.....	70
Figure IV.7. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H ₂ S dans PPD-T membranaire.....	71
Figure IV.8. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H ₂ S dans l'AC membranaire.....	71
Figure IV.9. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H ₂ S dans PC membranaire.....	71
Figure IV.10. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H ₂ S dans POM membranaire.....	71
Figure IV.11. Diffusion intra-particulaire des molécules du H ₂ S par le PEHD membranaire.....	72
Figure IV.12. Diffusion intra-particulaire des molécules du H ₂ S par le PS membranaire.....	72
Figure IV.13. Diffusion intra-particulaire des molécules du H ₂ S par le Nylon 6-6 membranaire.....	72
Figure IV.14. Diffusion intra-particulaire des molécules du H ₂ S par le PVC membranaire.....	72
Figure IV.15. Diffusion intra-particulaire des molécules du H ₂ S par le PP membranaire.....	73
Figure IV.16. Diffusion intra-particulaire des molécules du H ₂ S par le PMMA membranaire.....	73
Figure IV.17. Diffusion intra-particulaire des molécules du H ₂ S par le PPD-T membranaire.....	73

membranaire.....	73
Figure IV.18. Diffusion intra-particulaire des molécules du H ₂ S par l'AC membranaire.....	73
Figure IV.19. Diffusion intra-particulaire des molécules du H ₂ S par le PC membranaire.....	74
Figure IV.20. Diffusion intra-particulaire des molécules du H ₂ S par le POM membranaire.....	74
Figure IV.21. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PPD-T membranaire.....	75
Figure IV.22. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PMMA membranaire.....	75
Figure IV.23. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le Nylon membranaire.....	75
Figure IV.24. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PVC membranaire.....	75
Figure IV.25. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PC membranaire.....	76
Figure IV.26. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PMMA membranaire.....	76
Figure IV.27. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PPD-T membranaire.....	76
Figure IV.28. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour l'AC membranaire.....	76
Figure IV.29. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PC membranaire.....	77
Figure IV.30. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le POM membranaire.....	77

Liste des Tableaux

Tableau II.1. Caractéristiques de la membrane PEHD, du module PEHD et des conditions de travail suivies.....	28
Tableau II.2. Caractéristiques de la membrane PS, du module PS et des conditions de travail suivies.....	29
Tableau II.3. Caractéristiques de la membrane nylon 6-6, du module nylon 6-6 et des conditions de travail suivies.....	30
Tableau II.4. Caractéristiques de la membrane PVC, du module PVC et des conditions de travail suivies.....	31
Tableau II.5. Caractéristiques de la membrane PP, du module PP et des conditions de travail suivies.....	32
Tableau II.6. Caractéristiques de la membrane PMMA, du module PMMA et des conditions de travail suivies.....	33
Tableau II.7. Caractéristiques de la membrane PPD-T, du module PPD-T et des conditions de travail suivies.....	34
Tableau II.8. Caractéristiques de la membrane AC, du module AC et des conditions de travail suivies.....	35
Tableau II.9. Caractéristiques de la membrane PC, du module PC et des conditions de travail suivies.....	36
Tableau II.10. Caractéristiques de la membrane POM, du module POM et des conditions de travail suivies.....	37
Tableau II.11. Les grandeurs calculées des membranes et du gaz naturel.....	37
Tableau II.12. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H ₂ S par des matériaux membranaires au cours d'un processus d'adsorption.....	41
Tableau II.13. Valeurs de la sélectivité obtenue par les membranes pour la pression d'alimentation égale à 13.6 atm.....	45
Tableau II.14. Résultats obtenus au palier d'équilibre.....	45
Tableau III.1. Conditions de travail utilisées pour PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC et POM membranaires.....	51
Tableau III.2. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H ₂ S sur le PEHD membranaire.....	54
Tableau III.3. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H ₂ S sur le PS membranaire.....	54
Tableau III.4. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H ₂ S sur le Nylon 6-6 membranaire.....	55
Tableau III.5. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H ₂ S sur le PVC membranaire.....	55
Tableau III.6. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H ₂ S sur le PP membranaire.....	55
Tableau III.7. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H ₂ S sur le PMMA membranaire.....	55
Tableau III.8. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H ₂ S sur le PPD-T membranaire.....	55
Tableau III.9. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H ₂ S sur l'AC membranaire.....	55
Tableau III.10. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H ₂ S sur le PC membranaire.....	56
Tableau III.11. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H ₂ S sur le POM membranaire.....	56

Tableau III.12. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H ₂ S par le PEHD membranaire.....	65
Tableau III.13. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H ₂ S par le PS membranaire...	66
Tableau III.14. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H ₂ S par le Nylon 6-6 membranaire.....	66
Tableau III.15. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H ₂ S par le PVC membranaire.....	66
Tableau III.16. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H ₂ S par le PP membranaire...	66
Tableau III.17. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H ₂ S par le PMMA membranaire.....	66
Tableau III.18. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H ₂ S par le PPD-T membranaire.....	66
Tableau III.19. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H ₂ S par l'AC membranaire...	67
Tableau III.20. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H ₂ S par le PC membranaire.....	67
Tableau III.21. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H ₂ S par le POM membranaire.....	67
Tableau III.22. Coefficient de la perméabilité calculée à la sorption des molécules du H ₂ S par les membranes.....	68
Tableau IV.1. Paramètres calculés de la diffusion intra-particulaire appliquée à la sorption des molécules du H ₂ S par les membranes.....	74
Tableau IV.2. Paramètres calculés de la perméabilité de la peau de la membrane à la sorption des molécules du H ₂ S par les membranes.....	78

Liste des abréviations

PEHD : Polyéthylène à haute densité.

PS : Polystyrène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

PP : Poly propylène.

PMMA : Poly méthacrylate de méthyle.

PPD-T : Kevlar.

AC : Acétate de cellulose.

PC : Polyuréthane.

POM : Polyacétal.

PFD : Forum mondial des politiques de développement.

Introduction

La nature des rejets du gaz naturel issus principalement d'unités industrielles, est devenue un grand problème pour les pouvoirs publics et les organisations internationales concernées par la protection de l'environnement. Par exemple, les industries du raffinage du pétrole et du gaz possèdent des rejets, car elles peuvent constituer des sources de pollution de l'atmosphère assez importantes [1].

La désulfuration est un procédé chimique servant à la réduction des molécules du sulfure d'hydrogène (H_2S). La réduction de la quantité du soufre qui existe dans le gaz naturel à cause des raisons de sécurité devient une nécessité (toxicité et corrosion) [2-3].

Si on continue à exploiter les ressources en gaz tout en se souciant de la qualité de l'environnement, sa désulfuration devient obligatoire, car 40 % de gaz des réserves mondiales connues en 2005 et susceptibles d'être exploitées (plus de 2600 billions de pieds cubes), sont acides ou ultra-acides et riches en H_2S . Dans ces réserves, plus de 340 milliards de pieds cubes contiennent plus de 12,5 % de H_2S [4].

La désulfuration du gaz naturel par des matériaux membranaires est un nouvel procédé chimique d'adoucissement utilisant comme agent séparant une membrane dense d'une couche mince organique ou minérale (polymère) [5].

Si l'on décide de continuer à exploiter les ressources profondes et non-conventionnelles de gaz, la désulfuration des gaz naturels devrait prendre de l'importance, car 40 % de gaz des réserves mondiales connues en 2005 et susceptibles d'être exploitées (plus de 73,6 billions de mètres cubes), sont acides ou ultra-acides et riches en H_2S . Dans ces réserves, plus de 9,5 milliards de mètres cubes comportent plus de 12% de H_2S [4].

L'épaisseur d'une membrane dense peut varier entre 100 nm et jusqu'à un peu plus de 1 cm. Elle permet l'arrêt des molécules du gaz naturel (retentât) ou le passage sélectif de certaines molécules du sulfure d'hydrogène(H_2S) (perméat) dans un mélange gazeux, entre les deux milieux qu'elle sépare [6].

Dans cette recherche, on propose une nouvelle technique fiable et efficace pour éliminer au maximum la quantité du H_2S qui existe dans le gaz naturel Algérien. Pour cela, on utilise le simulateur : Almeesoft will integrate membrane module calculation, comme le HYSIS en utilisant des lits composés des particules membranaires solides microporeuses (membranes denses basiques tubulaires) fabriquées en polyéthylène à haute densité, polystyrène, nylon 6-6, polychlorure de vinyle, poly propylène, poly méthacrylate de méthyle, kevlar, acétate de cellulose, polyuréthane et poly acétal successivement.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres :

Une introduction, où nous présentons une définition sur la pollution dans le gaz naturel, les causes de la pollution, la désulfuration du gaz naturel et son amélioration.

Dans le premier chapitre, nous présentons une recherche bibliographique contenant des rappels sur des membranes utilisées dans notre recherche (le poly éthylène à haute densité, polystyrène, nylon 6-6, polychlorure de vinyle, poly propylène, polyméthacrylate de méthyle, kevlar, acétate de cellulose, polyuréthane et polyacétal), la sorption, la filtration des gaz, la sélectivité, la perméabilité, ainsi que le simulateur utilisé dans cette recherche (.les types de simulation, présentation du HYSYS, les étapes d'utilisation du logiciel HYSYS et la simulation membranaire).

Le deuxième chapitre concerne une simulation (résultats et discussions), contenant la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Le troisième chapitre contient les énergies et les modèles isothermes d'adsorption et consacré aux résultats théoriques obtenues et leurs discussions.

Le quatrième chapitre se focalise sur la solubilité, la diffusion intra particulaire et le colmatage des membranes.

Nous terminons cette thèse par une conclusion générale de nos résultats obtenus.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1. Polyéthylène à haute densité (PEHD)

Le polyéthylène est une structure moléculaire simple : n répétitions du motif (Monomère) $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ et est produit à partir d'éthylène. Les segments CH_2 sont linéaires (on parle de chaînes aliphatiques). La longueur des chaînes dans le polyéthylène (et donc le nombre de motifs de répétitions CH_2) détermine principalement les propriétés du polyéthylène.

Le polyéthylène à haute densité (PE-HD) est un polyéthylène qui a été synthétisé en 1953 par le chimiste et prix Nobel allemand Karl Ziegler [7].

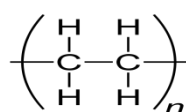


Figure I.1. Représentation schématique de la molécule de PEHD [7]

I.1.1. Propriétés physico-chimiques

La température maximale d'emploi du PE-HD est égale à 105°C avec une température de fragilisation égale à -50°C . Il délire une bonne flexibilité. Ce plastique est très résistant aux acides, aux alcools aliphatiques (comme l'éthanol), aux aldéhydes et aux hydrocarbures (graisses) mais est peu résistant aux agents oxydants [8].

Pour les autres propriétés, on détermine : la formule brute : $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$, la masse volumique : $0,96 \text{ g.cm}^{-3}$, la masse molaire: jusqu'à 8 million de g.mol^{-1} , point de fusion : 135°C , point de transition vitreuse: -110°C , la conductivité thermique : $0,51 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et une thermo plasticité réversible, de caractère hydrophobe, taux de cristallinité variée entre 65% 80%, la seuil de coupure variée entre 24 et 30 M.Pa [8].

I.1.2. Usages

On utilise le polyéthylène à haute densité dans les fabrications suivantes:

- Des bouteilles de lait.
- Sachetterie fine.
- Emballages de produits détergents, bidons d'huile, bouteilles de shampoing, flacons de médicaments, bouchons de boissons gazeuses, câbles enterrés et des tubes pour le transport de gaz, d'eau ou de câbles.
- Des bâches et des géo membranes utilisées par exemple comme barrière d'étanchéité dans les décharges dites (Installations de stockage de déchets non dangereux) [8].

I.2. Polystyrène (PS)

Le polystyrène est un polymère organique de formule $-(CH_2-CH(Ph))_n-$, obtenu par polymérisation du monomère styrène $CH_2=CH-Ph$.

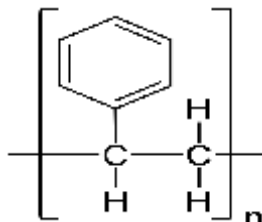


Figure I.2. Représentation schématique de la molécule de (PS) [8]

Le polystyrène est le plus commun de la famille des polymères styréniques. Ce groupe contient des différents copolymères du styrène : styrène-butadiène (SB), styrène acrylonitrile (SAN), acrylonitrile butadiène styrène (ABS), acrylonitrile styrène acrylate (ASA), etc [8].

I.2.1. Caractéristiques

Le polystyrène est un thermoplastique de base, appelé PS « cristal » pour son aspect transparent, est une matière dure et cassante, pouvant être colorée, de densité égale à $1,04 \text{ g.cm}^{-3}$. Ses propriétés mécaniques et thermiques peuvent être modifiées par l'ajout de plastifiant de butadiène (monomère du polybutadiène) pour en faire un polystyrène dit « choc ». C'est un matériau très rigide et très facile à transformer, par injection ou extrusion par exemple [9].

D'une manière pratique, on peut le reconnaître par son côté cassant avec une zone de contraintes blanches. La façon la plus simple de reconnaître un plastique est de le brûler pour observer la flamme, le gaz fumé et en sentir l'odeur; ce qu'il vaut mieux éviter étant donné la toxicité des gaz lors de la combustion de certains plastiques. Le polystyrène est facilement reconnaissable à sa fumée noire et à son odeur caractéristique. On peut également le distinguer au bruit métallique qu'il produit en subissant un choc, par exemple en tombant sur une surface dure [9].

Autre que son côté cassant, le polystyrène, souffre aussi d'une faible résistance chimique et d'une faible résistance à la fissuration sous contrainte (ESCR). Il est très soluble dans l'acétone et les corps gras le fragilisent rapidement [9].

Le polystyrène n'est pas biodégradable (enfoui, on lui prédit une durée de vie d'environ 450 ans). Il existe maintenant un grade capable de se décomposer en moins d'un an [9].

I.2.2. Propriétés et usages

Selon ses propriétés, le polystyrène est utilisé dans divers domaines.

• Résistance aux chocs

- Articles de décoration ou matériel de bureau en PS cristal injecté : double-décimètres, équerres et rapporteurs d'écolier.
- Logistique- Calages en PSE : transport de produits fragiles (électroménager, lave-linge.
- ordinateur, sèche-linge, réfrigérateur, four, etc.).
- Maquettisme (maquette): pièces moulées de PSE à peindre, carte plastique en PS choc.
- Le côté cassant de ce type de polystyrène est souvent très atténué pour permettre un maximum de manipulation.
- Maison de disques- PS cristal : boîtiers de CD [10].

• Isolation thermique

- Bâtiment/constructions - Panneaux et blocs en PSE : cloisons isolantes- plancher (isolation sous dalle, isolation sous chape, entrevous) - toitures - coffrages (ils permettent d'ériger des murs en béton armé isolés en une seule opération).
- Froid-Parois en PSE: camions frigorifiques, glaciers et chambres frigorifiques [10].

• Résistance à la compression

- Emballage en PSE : barquettes alimentaires de produits frais, caisses marées et cales.
- Travaux publics et génie civil - Blocs en PSE : remblayage de routes et autoroutes - Talus - Murs anti-bruit - Culées de ponts - Protection de conduits enterrés – Pontons [10].

• Imperméabilité / Nettoyabilité

- Alimentaire- Emballage (pots de yaourt, crème fraîche, etc.) et vaisselle à usage unique (gobelets, couverts) en PS choc blanc thermoformé vaisselle à usage unique en PS cristal injecté (gobelets, verrines, etc.).
- Hématologie- Matériel en PS cristal (plaque de laboratoire, flacon) [10].

• Densité - Très faible absorption d'eau

- Ouvrages flottants sur blocs en PSE: pontons - jardins - maisons (Pays-Bas).
- Nautisme- Flotteurs en PSE (balises, ligne d'eau), planches de funboard.
- Logistique- Réduire le poids des emballages (feuille allégée en XPS).

- De 16 à 1060 kg·m⁻³, écart dû à l'addition de divers matériaux comme le béton armé [10].
- **Propriété électrostatique**
- Médecine- traitement des hyperkaliémies par résine échangeuse de cations en Polystyrène de sodium ou Kayexalate [10].
- **Utilisations militaires**
 - Le polystyrène est l'un des composants du napalm moderne (« napalm-B »), où il sert comme gélifiant [10].
 - Il entre également dans la constitution de la bombe à hydrogène: il maintient en suspension les éléments de la bombe avant son utilisation et se transforme en plasma au moment de la mise à feu [10].

I.3. Polypropylène (PP)

Le poly propylène ou iso tactique, de sigle PP (ou PPI) et de formule chimique $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$, est un polymère thermo plastique semi-cristallin de grande consommation [11].

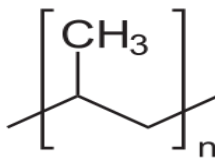


Figure I.3. Représentation schématique de la molécule de polypropylène (PP) [11]

I.3.1. Propriétés physiques

Le polypropylène de grade « injection » est très facilement recyclable; par contre le PP de grade « film » est au contraire beaucoup plus délicat à recycler, surtout s'il est imprimé [12].

Le polypropylène est translucide à opaque, hydrophobe, dur, semi-rigide et très résistant à l'abrasion.

Pour augmenter ses propriétés mécaniques, il est courant qu'il soit chargé en fibre de verre, à hauteur de 10 à 30 % en général [12].

Le polypropylène expansé, de sigle EPP en anglais ou PP-E selon la norme EN ISO 1043-1, est une mousse blanche ressemblant au polystyrène expansé, mais avec une mémoire de forme lui permettant de se déformer sans casser et de conserver sa structure [12].

Le propylène peut former des homopolymères (polypropylène d'une densité est égale à 0,92 g cm⁻³ avec une température de transition vitreuse est égale à -18°C, sa température de fusion est égale à 171°C).

Le monomère le plus utilisé est l'éthylène; pour donner des polyoléfinés élastomères

comme l'éthylène-propylène et l'éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) [12].

I.3.2. Application

On trouve de nombreuses pièces moulées en polypropylène pour la construction automobile, notamment les pare-chocs, les tableaux de bord, l'habillage de l'habitacle et les réservoirs d'essence et de liquide des freins [13].

Le polypropylène est souvent utilisé pour les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse (ex : emballages de beurre) et son aspect brillant. Il est également utilisé pour la fabrication de tissus d'ameublement, de vêtements professionnels jetables (combinaisons de peinture, charlottes, masques chirurgicaux, etc.), de sacs tissés à haute résistance, de géo textiles et de géo membranes; on le trouve aussi sous forme de fibres dans les cordages et les tapis synthétiques. Des pailles à boire sont également fabriquées en polypropylène [13].

En longueur nominale de 6 à 18 mm, la fibre de polypropylène est l'adjuvant idéal au béton pour diminuer le retrait plastique, les fissurations et les lézardes et augmenter les propriétés de surface. Les fibres ne remplacent pas le renforcement structurel traditionnel en acier ou les procédés habituels de bonne prise du ciment, mais il est très souvent possible de remplacer les treillis par ces fibres.

Pour l'alléger tout en renforçant sa rigidité, il peut être moulé comme du carton ondulé; appelé polypropylène alvéolaire (PPA). Il peut aussi avoir une structure en nid d'abeille [13].

Le polypropylène expansé est utilisé en aéro modélisme pour construire les petits modèles (moins d'un mètre d'envergure). Grâce à ses propriétés mécaniques (légèreté, souplesse et mémoire de forme), il permet de créer des modèles très résistants aux chocs et faciles à réparer (collage rapide à la colle cyanoacrylate) [13].

Dans les domaines de l'électrotechnique et de l'électronique, le polypropylène a de nombreuses applications. Par exemple comme isolant dans les transformateurs, pour les gaines des fils et câbles et en tant que diélectrique de condensateurs à films plastiques et de condensateurs de puissance [13].

I.4. Polychlorure de vinyle (PVC)

Le poly(chlorure de vinyle), connu sous le sigle PVC (sigle venant de l'appellation anglaise poly vinyl chloride), est un polymère thermo plastique de grande consommation, amorphe ou faiblement cristallin, principal représentant de la famille chloro polymères.

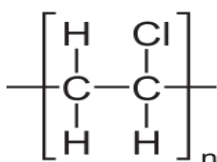


Figure I.4. Représentation de la molécule PVC [14]

En 1926, waldo Semon, en collaboration avec la société B.F. Goodrich, a développé une méthode de plastification du PVC en le mélangeant avec des additifs. Ceci a permis de rendre le matériau plus flexible et plus facile à fabriquer, genèse du succès commercial du PVC.

Il est préparé à partir de deux matières premières : 57 % de sel de mer (NaCl) et 43 % de pétrole ; c'est la seule matière plastique constituée par plus de 50 % de matière première d'origine minérale [14-15].

Le PVC rigide est surtout utilisé pour la fabrication de profilé se tubes par extrusion. Le PVC souple (ou PVC plastifié) sert par exemple dans l'industrie des vêtements et des tapisseries [16].

I.4.1. Propriétés de polychlorure de vinyle

Le PVC doit résister à la chaleur ou au feu, or il est combustible et libère naturellement à 170-180 °C du chlorure d'hydrogène et dès 70 °C, du chlorure d'hydrogène lors d'une réaction auto-entretenu une fois qu'elle est amorcée. Des additifs stabilisants empêchent ou limitent cette libération [17].

Parmi ses propriétés physico-chimiques: la température de fusion est supérieure à 180°C, la température de transition vitreuse est égale à 80°C, la masse volumique est égale à 1,38 g.cm⁻³ et la température auto inflammation est égale à 600°C [17].

I.4.2. Usages

Il existe de nombreuses utilisations du PVC dans l'industrie. On trouve principalement quatre types de PVC :

- le PVC rigide, typiquement les tuyaux de canalisation, ayant un aspect lisse, représentent plus de 40 % de la consommation de PVC. On fabrique aussi des cartes « format carte de crédit ». Elles peuvent être aussi en poly (téréphtalate d'éthylène), (PET) ou en polycarbonate (PC).
- le PVC souple, qui recouvre certaines pièces telles les manches de pinces, a un aspect brillant. On peut aussi le trouver dans les sols plastiques, les revêtements aux PVC et dans des types de plafonds tels les plafonds tendus.
- les films de PVC plastifié (commercialisés en bobines) utilisés (sous forme de film

adhésif) pour le marquage publicitaire, ou (sous forme de film étirable) comme emballage.

- Le PVC permet l'utilisation du chlore rejeté lors de la fabrication de produits tels que le savon et la lessive. C'est aujourd'hui une des solutions pour éviter des stockages importants et dangereux de chlore. Ce polymère se présente sous la forme d'une poudre blanche [18].

I.5. Nylon 6-6

Le nylon est une matière plastique de type poly amide souvent utilisée comme fibre textile; il est synthétisé par la première fois en 1935 par Wallace Carothers qui travaille alors chez Du pont de Nemours, une entreprise de chimie américaine [19, 20].

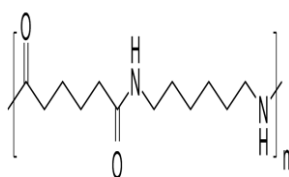


Figure I.5. Représentation de la molécule de Nylon 6-6 [19]

I.5.1. Caractéristiques

Le nylon 6-6 est un polyamide créé par Wallace Carothers en 1935, il est formé à partir de :

- l'hexaméthylène diamine ou 1,6-di amino hexane, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$, une molécule Contenant six groupes méthylène et deux fonctions amines.
- Chlorure d'adipyle, $\text{ClOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COCl}$, composé de quatre groupes méthylènes et de deux fonctions Chlorure d'acyle. La production industrielle utilise de l'acide propane di ouique, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$.

- La formule brute du Nylon 6-6 est $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$; sa masse molaire égale à 226,31 g.mol^{-1} . La masse volumique du Nylon 6-6 est 1,12 g.cm^{-3} , il est soluble dans les phénols, l'acide formique et les acides minéraux [19].

I.5.2. Applications

Le nylon 6-6 possède de plusieurs applications dans le domaine de l'industrie textile. Il est également utilisé sous forme massive pour réaliser des pièces mécaniques (en particulier l'industrie automobile). On peut le mouler à chaud (il fait partie des polymères thermoplastiques) ou usiner les semi-produits que l'on trouve dans le commerce (barres, plaques, etc.) [20].

La résistance et surtout les qualités de frottement du nylon en font un matériau de choix pour les petites pièces de frottement, en particulier dans l'industrie alimentaire [20].

Le matériau a pour particularité d'être dur. Ainsi, dans les montagnes russes, il permet d'engager moins de frottement et de permettre au train d'aller plus vite (tout le contraire du Polyuréthane).

Son faible pouvoir absorbant en fait un tissu qui sèche rapidement, fréquemment utilisé pour les coupe-vents. La combustion s'accompagne d'une fusion en gouttelettes qui lui interdit, de ce fait, d'être utilisé pour les vêtements de travail [20].

Tissé avec un fil plat non texturé, il sert pour les doublures, les blouses, les tabliers, les vêtements de sport, les imperméables, les jupes et les chemises, plissées et la lingerie.

Tissé avec un fil texturé, il sert par exemple pour les bas, les collants, les chaussettes, les maillots de bain [20].

I.6. Polyméthacrylate de méthyle (PMMA-Plexiglas)

Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) est une polymère organique de formule brute $(C_5H_8O_2)_n$. Il est caractérisé par sa transparence (excellentes propriétés optiques, 92 % transmission lumineuse), ses facilités de mise en œuvre, ses propriétés mécaniques (rigidité et résistance au choc) ses propriétés diélectriques et sa résistance au vieillissement (excellente tenue aux UV) [21].

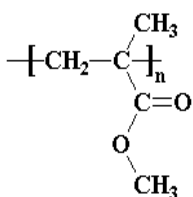


Figure I.6. Représentation de la molécule PMMA [21]

I.6.1. Propriétés physico-chimiques

Il se polymérise à l'aide de radicaux qui amorcent une polymérisation radicalaire en chaîne. Également possible, la polymérisation anionique, au moyen d'amorceurs nucléophiles de type carbanion.

La polymérisation anionique doit se faire en milieu anhydre; en effet, dans ce type de réaction, il n'y a pas d'étapes de terminaison, la chaîne en construction continue à absorber des monomères jusqu'à épuisement du stock [22].

Le PMMA peut être moulé par compression, injection, coulée, soufflage et extrusion. Les feuilles et plaques de PMMA sont facilement thermoformées. On peut facilement le métalliser. Le PMMA peut également être soudé par ultrasons.

Le PMMA est un polymère organique de formule brute $(C_5H_8O_2)_n$, de densité égale à

1,18 g.cm⁻³, de température de fusion égale à 130°C, de température d'ébullition égale à 200°C [22].

I.6.2. Utilisations

Le PMMA possède de nombreux avantages dont les deux principaux sont : il est transparent et résistant. On peut l'utiliser dans plusieurs domaines par exemple :

- Enseigne, bandeaux lumineux, panneaux signalétiques et publicitaires.
- PLV, présentoir, gravure, ameublement, agencement de magasin, décoration.
- Pièces industrielles.
- Accessoires de sécurité.
- Balle de contact.
- Prothèse dentaire.
- Implant en ophtalmologie.
- Membranes pour hémodialyseurs...
- Fibres optiques.
- Art (objets de design, sculpture).
- Lentilles d'appareils photographiques économiques (jetables).
- Kits de batterie.
- Support d'impression directe avec encres UV pour les tableaux photographiques [22].

I.7. Kevlar

I.7.1. définition

Le kevlar ou Le poly (p-phénylène téréphtal amide) (PPD-T) est un polymère thermo plastique constitué de noyaux aromatiques séparés par des groupes amide.

Appartenant à la famille des fibres d'aramides, le PPD-T est commercialisé sous le nom déposé Kevlar. Ce dernier, comme les autres fibres textiles, ne fait pas partie des matières plastiques [23].

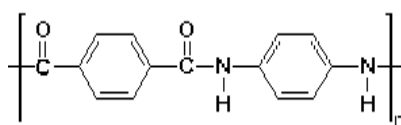


Figure I.7. Représentation de la molécule PPD-T [23]

I.7.2. Propriétés physico-chimiques du kevlar

Le Kevlar est une fibre synthétique qui possède de très bonnes propriétés mécaniques en traction (résistance à la rupture de 3100 MPa et module entre 70 et 125 GPa) avec une

densité égale à $1,44 \text{ g.cm}^{-3}$. Il n'est toutefois pas aussi performant que la fibre de carbone qui peut atteindre une résistance à la traction de 7000 MPa (fibres très haute résistance) et un module de 520 GPa (fibres de très haut module). Le Kevlar possède un réseau de liaisons hydrogène entre les chaînes polymères qui lui confère une grande rigidité. Le Kevlar de base est surtout utilisé pour le renforcement des pneumatiques et d'autres caoutchoucs. Il donne aussi une excellente résistance aux chocs et à la chaleur (jusqu'à 400°C), possédant un bon comportement chimique vis-à-vis des carburants [23].

I.7.3. Utilisation

Le PPD-T est utilisé dans plusieurs domaines de la fabrication, par exemple :

- Gilets pare-balles, casques (associé à une ou plusieurs autres fibres telle la fibre de verre ou de carbone) (tissage + résistance).
- Renforts de vêtements plus ou moins importants en fonction de la personne.
- Voiles et coques de bateaux (résistance à l'élongation et aux solutions alcalines).
- Domaine aéronautique, aérospatial (ailes d'avions...).
- Matériel sportif (patinage de vitesse, snowboard, ski, canoë-kayak, escrime, raquettes ou cordage, pelote basque, aviron, etc.) [23].
- Pneumatiques (résistance au cisaillement).
- Jonglage : les jongleurs de feu utilisent le PPD-T sur leur matériel, par exemple les torches, bâtons du diable, bolas, etc. Ce matériau, trempé dans du pétrole désaromatisé est résistant et peut être enflammé un grand nombre de fois avant d'être remplacé. Certains jongleurs utilisent des gants en PPD-T pour jongler aux balles (pratique peu répandue). Il est également utilisé pour fabriquer des vêtements protecteurs (pull-overs, T-shirts, robes, pantalons), pour les cracheurs de feu (également appelés dragons), autres artistes et cascadeurs. Vendu au mètre, on l'enroule autour du matériel réservé à cet usage et on le fixe avec des vis [23].
- Bâtiment : le PPD-T est utilisé pour les bâtiments de haute sécurité (par exemple le Pentagone aux États-Unis).
- Hi-Fi : pour la membrane de certains haut-parleurs.
- Musique : certaines courroies de pédales de grosse caisse sont en fibre Kevlar.
- Sapeurs-pompiers : certaines bouteilles d'air sont en Kevlar.
- Prothèses : on utilise le PPD-T pour réaliser certaines emboîtures de hanche [23].

I.8. Acétate de cellulose (AC)

L'acétate de cellulose est une matière plastique inventée en 1865. C'est l'ester acétate de la cellulose. Sous forme de fibres (fil textile, autrefois appelée acétol), ce produit a été

vendu sous le nom de rayonne, soie artificielle, viscose, etc [24].

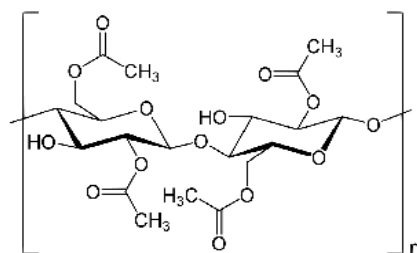


Figure I.8. Représentation de la molécule de l'AC [24]

I.8.1. Caractéristiques

L'acétate de cellulose est un polymère cellulosique et thermoplastique, biodégradable, combustible, hydrophile, il a une absorption sélective et éliminé des taux faibles de certains produits chimiques organiques. Il a bonne compatibilité avec de nombreux plastifiants, et est facile à travailler à la chaleur et sous pression [24].

L'acétate est soluble dans de nombreux solvants courants (en particulier l'acétone et d'autres solvants organiques faciles à produire comme les cétones, esters, éthers, le chloroforme et le tri chloro éthylène). Les fibres peuvent généralement être nettoyés par voie humide ou à sec.

Ses propriétés physico-chimiques sont : la température de fusion est de 260°C, et la densité est égale à 1,3 g.cm⁻³[24, 25].

I.8.2. Usages

L'acétate de cellulose a connu de nombreux usages, comme base, de films en photographie, vernis (comme pour l'aéronautique, lors de la Première Guerre mondiale), comme composant de certains adhésifs ou explosifs. On l'utilise aussi comme matière plastique, par exemple dans les montures de lunettes ou les poignées de tournevis. Plus récemment, il est utilisé pour la confection de cartes à jouer (notamment la marque Kem) ou même de filtres à cigarettes [25].

L'acétate de cellulose est utilisé en tant que produit absorbant, pour fabriquer des membranes destinés à la filtration (la dialyse, osmose inverse, électrophorèse, etc).

L'acétate de cellulose est utilisé dans des accessoires de maison (tentures, meubles rembourrés, housses), ou en ruban, ou dans les drapeaux, les rosettes (récompense lors de compétitions) et autres supports de publicité ou communication.

On peut l'utilisé dans la lunetterie: des plaques d'acétate de cellulose, colorées, collées entre elles (voir avec du tissu), donnent des matériaux plastiques, qu'on peut mettre en

chauffe, puis souder, découper, limer, adoucir, polir, et enfin assembler avec les branches et verres pour être envoyées chez l'opticien.

Des feuilles d'acétate de cellulose sont utilisées comme emballage alimentaire par exemple pour former des saucisses [25].

I.9. Polycarbonate (PC)

Le polycarbonate est un polymère plastique disposant d'excellentes propriétés mécaniques et d'une résistance thermique permettant une utilisation entre -100°C et 120°C [26].

Ce matériau a été découvert en 1953 par trois chercheurs travaillant pour Bayer AG, Schnell, Bottenbruch et Krimm. Sa première mise sur le marché date de 1958. Il est commercialisé sous plusieurs noms : Makrolon de Covestro, Lexan de Sabic, Hammerglass, Xantar de Mitsubishi [26, 27].

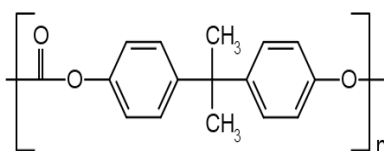


Figure I.9. Représentation de la molécule de polycarbonate [26, 27]

I.9.1. Propriétés physiques

La formule brute du polycarbonate est $[\text{CO-O-pPh-C}(\text{CH}_3)_2\text{-pPh-O}]_n$, de température de transition vitreuse égale à 140°C , avec une masse volumique égale à $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$, et d'une conductivité thermique égale à $0,20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [27].

Le polycarbonate est un polymère mal adapté aux fours à micro-ondes car il absorbe la chaleur.

À 20°C , il est incompatible avec l'acétaldéhyde, l'acétate d'éthyle, l'acétone, l'acide acétique glacial, l'acide fluorhydrique à 48 %, l'acide nitrique à 70 %, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique à 98 %, l'anhydride acétique, l'ammoniac, l'ammoniaque à 30 %, le benzène, le chloroforme, la diéthylamine, le diméthylsulfoxyde, l'éther éthylique, l'hydrazine, le nitrobenzène, le nitrométhane, le perchloroéthylène, la potasse concentrée, la soude à 50 %, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, le trichloroéthane, le trichloroéthylène, l'urée, le xylène [27].

I.9.2. Utilisations

Le polycarbonate est utilisé dans plusieurs domaines à cause de ses propriétés physiques :

La très grande transparence de cette matière est exploitée pour la fabrication de verres optiques, des CD et DVD, des lentilles de caméras thermiques (caméras infrarouge) ou encore de vitres de phares automobiles. En forte épaisseur, il possède une légère teinte jaune [28].

Son excellente résistance aux chocs en fait un matériau très approprié pour la fabrication de casques de moto ou de boucliers de police, mais aussi de mobilier ou de coques de smart phones.

L'innocuité physiologique du poly carbonate permet son utilisation dans le domaine médical pour la fabrication de matériel ou de prothèses. Sa sensibilité aux agents chimiques et aux ultraviolets limite toutefois son utilisation. On doit faire particulièrement attention lors de contacts prolongés avec l'eau, surtout à des températures supérieures à 60 °C, qui exposent au risque d'une forte hydrolyse [28].

I.10. Polyacétal (POM)

Le poly oxy méthylène (ou poly formaldéhyde ou poly acétal), de sigle POM, est un polymère de la famille des poly acétals. Le POM est un matériau semi-cristallin opaque, et sa couleur naturelle est blanche mais il est souvent coloré. La forme homopolymère présente des caractéristiques mécaniques légèrement meilleures. La forme copolymère est la seule qui convient pour une utilisation continue en contact avec l'eau chaude [29].

Historiquement, c'est Dupont de Nemours qui a commercialisé le premier POM, sous la dénomination de Delrin en 1959. DuPont utilise traditionnellement le terme "acétal" comme appellation générique pour ce matériau [29].

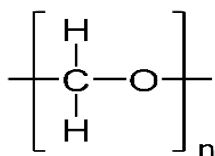


Figure I.10. Représentation de la molécule de polyacétal (POM) [29]

I.10.1. Propriétés physico-chimiques

Le POM est un polymère organique très combustible, de formule brute $[\text{CH}_2\text{O}]_n$, d'une masse volumique égale à $1,42 \text{ g.cm}^{-3}$ avec une solubilité égale à 20,9 M Pa.

Le POM résiste à la rupture par la traction et à la rupture par la flexion, avec une température variée entre -40°C et 115°C [30].

I.10.2. Utilisations

Le POM est utilisé dans les industries automobiles et aéronautiques, des sports, de loisir, de l'électronique, etc. Grâce à sa structure et sa haute cristallinité, le POM offre de très

bonnes caractéristiques physiques :

- Résistance élevée à la traction et aux chocs.
- Excellente résistance à la fatigue.
- Très bonne résistance aux agents chimiques.
- Excellente stabilité dimensionnelle.
- Bonnes caractéristiques d'isolation électrique.
- Bonne résistance au fluage.
- Faible coefficient de frottement et très bonne résistance à l'abrasion.
- Large plage de température d'utilisation.
- Cependant, un POM ne doit pas être utilisé dans des interventions médicales

nécessitant une implantation définitive dans le corps humain [31].

I.11. Adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour une condensation de gaz à la surface d'un polymère suivie par le processus d'adsorption dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain, il désigne aussi comme un processus inverse de l'adsorption [32, 33].

I.11.1. Définition

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres du gaz naturel (l'adsorbat) avec une surface de la membrane (l'adsorbant). On distingue deux types d'adsorption selon leur nature :

-Chimisorption

Les énergies d'interaction entre le gaz naturel et la membrane sont élevées (supérieur à 40 kJ) et s'accompagnent de la formation d'une liaison covalente.

-Physisorption

L'énergie d'interaction entre le gaz naturel et la membrane est faible (inférieur à 40 kJ). Il n'existe pas de formation des liaisons. Elle résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines appelées liaisons de Van der Waals [34, 35].

I.12. Filtration sur membrane

La technologie de la séparation des gaz par membrane est connue depuis un certain temps mais son développement reste récent. Dans les industries pétrolières et gazières, on retrouve à la fin des années 70, des techniques et des procédés peu coûteux à cause des énergies utilisées et son sélectifs.

Lorsque l'on effectue une filtration des gaz sur membrane, on obtient:

- Le retentât (molécules et/ou particules des gaz retenues par la membrane).
- Le perméat ou filtrat (les molécules des gaz qui passent ou bien traverse la membrane) (figure I.11) [36].

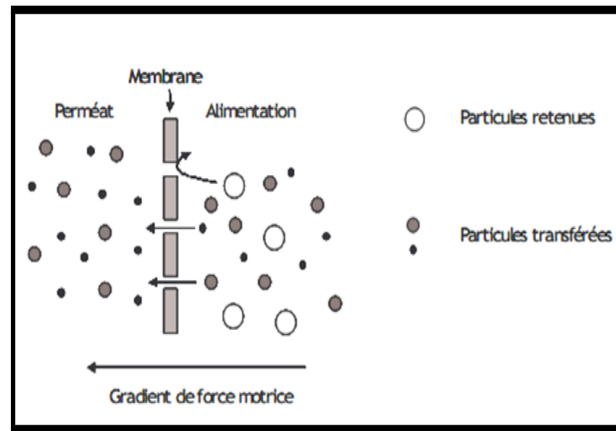


Figure I.11. Mécanisme de la filtration membranaire (séparation des gaz naturels) [36]

Ce procédé permet de séparer des molécules des gaz naturels pour pouvoir les dénombrer. Ce procédé s'applique à des fluides sans particules solides [36].

Les membranes sont en général caractérisées par :

- la nature de la membrane (organique ou bien minérale).
- La taille des pores.
- Le seuil de coupure (Masse molaire critique pour laquelle 90 % des solutés sont retenus par la membrane).
- Leur sélectivité.
- Leur perméabilité [36].

I.12.1. Types de la filtration membranaire

Il y a deux types de filtration membranaires: la filtration tangentielle et la filtration frontale.

I.12.1.1. La filtration tangentielle

La vitesse d'alimentation dans le processus de la filtration de façon parallèle à la membrane est relativement élevée. Le but de ce débit est le contrôle de la taille de l'épaisseur du gâteau. Les forces d'écoulement sont plus grandes, ce qui permet d'emporter les solides en suspension dans le fluide d'alimentation (figure I.2) [37].

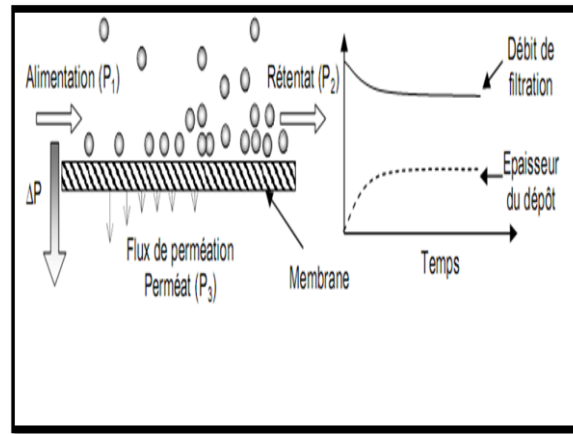


Figure I.12.filtration tangentielle [38]

I.12.1.2. La filtration frontale

La filtration frontale est un procédé chimique qui consiste à faire passer le gaz à épurer perpendiculairement à la surface de la membrane. Les particules des gaz à éliminer sont retenues par la membrane [38].

La pression nécessaire pour presser le gaz à travers la membrane est appelée Pression Trans-Membranaire (PTM) (figure I.3) [38].

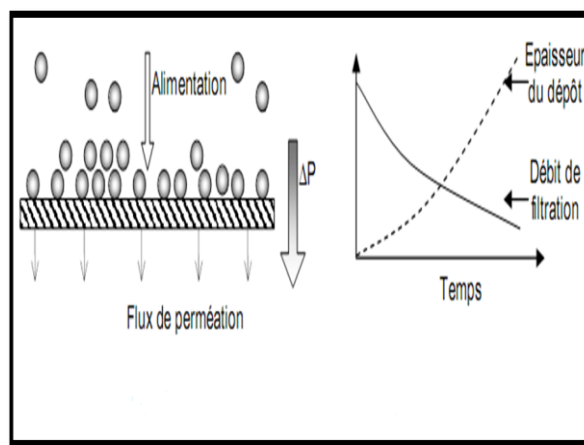


Figure I.13.filtration frontale [39]

I.12.2. Microfiltration

La microfiltration (MF) est un procédé chimique de séparation membranaire par laquelle les microparticules, les macromolécules (polymères), les micro-organismes, quelques virus et les colloïdes d'un mélange sont séparés des mélanges liquides. La taille de ces matières varie entre 10^2 et 10^4 nanomètre (nm) [39].

I.12.3. Ultrafiltration

L'ultrafiltration (UF) est une méthode de séparation membranaire, qui ne diffère de la

microfiltration ou de la nanofiltration que par la taille des matières en suspension ou en solution qui peuvent passer à travers. Pour l'ultrafiltration cette taille est entre 1 et 100 nanomètre (nm) [39, 40].

I.12.4. Nanofiltration

La nanofiltration (NF) est un procédé chimique de séparation membranaire qui permet l'arrêt sélectif des molécules dont la taille varie entre 0,32 et 1 nanomètre (nm) [40].

I.13. La sélectivité

La sélectivité d'une membrane est définie par le taux de rejet R (ou taux de rétention) de l'espèce que la membrane est censée retenir:

$$R = 1 - \left(\frac{C_p}{C_0} \right) \quad (I.1)$$

Où : R: la sélectivité.

C_p : Concentration du perméat.

C_0 : Concentration de l'alimentation [41, 42].

I.14. La perméabilité

La membrane cellulaire a une perméabilité dite sélective, c'est à dire qu'elle se laisse traverser par certaines substances mais pas par d'autres.

$$Q_p = \frac{V}{t} \quad (I.2)$$

Où :

Q_p : Perméabilité d'un matériau exprimée en (m³.s⁻¹).

V : Volume transféré en (m³).

t : temps traversé (s) [41, 42].

I.15. La pression transmembranaire

La PTM est la force motrice qui permet le transfert à travers une membrane. Elle peut être définie par la différence de pression selon l'Equation I.3 [43] :

$$PTM = \frac{(P_{alimentation} + P_{retentat})}{2} - (P_{perméat}) \quad (I.3)$$

I.16. Le colmatage de la membrane

Le colmatage est le phénomène de bouchage des pores de la membrane par lequel un système filtrant ou bien poreux se retrouve bouché, jointé, empêchant le passage du fluide le traversant. Le colmatage est le processus qui a pour conséquence une diminution des performances de la membrane, provoqué par le dépôt de solides suspendus ou dissous sur la surface externe de cette dernière, et surtout à l'intérieur des pores de la membrane. Ce

problème de colmatage est le plus aigu de ceux rencontrés en filtration membranaire.

Le flux de perméation est lié à la pression transmembranaire selon l'équation suivante [44, 45]:

$$J = \frac{Q}{S} = L_p \times PTM \quad (I.4)$$

I.17. Le gaz naturel Algérien

Est un combustible idéal à haut pouvoir calorifique et à grande pureté. En outre, c'est une matière de choix pour la pétrochimie qui l'utilise pour ces fabrications d'ammoniac, d'engrais, de méthanol, etc [46].

Le gaz naturel algérien est un combustible fossile composé d'un mélange d'hydrocarbures présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse.

La composition du gaz naturel diffère d'un gisement à un autre. Il contient des impuretés qu'il faut éliminer lors de sa liquéfaction, tels que le dioxyde de carbone, les sulfures d'hydrogène, etc [46].

L'Algérie occupe la 9^{ème} place à l'échelle mondiale des pays producteurs de GN. Elle est considérée comme le principal pays producteur de gaz en Afrique, avec 78 milliards de m³ / an en 2011, soit 2,4 % de la production mondiale [46, 47].

I.18. Composition chimique du gaz naturel algérien

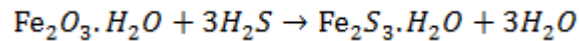
En dehors du méthane (84,52%), le gaz naturel peut contenir d'autres hydrocarbures, tels que l'éthane, le propane, le butane, le pentane et à des concentrations plus faibles des hydrocarbures lourds. Les hydrocarbures (C₃ – C₄) forment la fraction GPL (gaz de pétrole liquéfié) la coupe (fraction) la plus lourde correspond aux hydrocarbures à cinq atomes de carbone ou plus (fraction C₅⁺) appelée gazoline. Le gaz naturel peut contenir des constituants autres que les hydrocarbures notamment de l'eau (0,01%) et des gaz acides- dioxyde de carbone (0,21%) et hydrogène sulfuré (0,05 %) ainsi que d'autres gaz par exemple : l'azote, l'hélium, de faibles quantités d'hydrogène ou d'argon et même parfois des impuretés métalliques (mercure et arsenic). La masse moléculaire du gaz naturel Algérien est de 19,11 g mol⁻¹ et le pouvoir calorifique supérieur est égal à 10,95 kcal/Nm³ [48].

Plusieurs travaux ont montré dans ce domaine de la désulfuration du gaz naturel et dans les industries gazière. Parmi ces travaux :

- le travail de Chengzhen Sun et al. 2015 est basé sur la désulfuration du gaz naturel par Graphène membrane. Ils ont montré que le graphène est un matériau nano poreux utilisé pour un mélange gazeux (un mélange contenant une teneur en soufre) selon le mode de la filtration frontale [49].

Ils ont utilisé le simulateur pour montrer que le graphène est un adsorbant qui peut être considéré comme un meilleur prometteur afin de le valoriser davantage pour améliorer la qualité du gaz naturel [49].

- le travail de S. O. Masebinu et al. 2014 est basé sur la désulfuration du gaz naturel par membrane tubulaire fabriquée en Fe_2O_3 selon le mode de la filtration tangentiel. Le tri-oxyde de fer (Fe_2O_3) est un adsorbant préliminaire pour la désulfuration du gaz naturel selon la réaction suivante :



Ce travail est devisé en deux configurations : la première configuration représente la filtration dans une seule étape sans recyclage et la deuxième concerne la filtration à double étages avec recyclage du perméat [50].

Ces configurations ont été simulées pour étudier leurs performances vis à vis différents paramètres de fonctionnement. Les hypothèses suivantes ont été envisagées pour les membranes des fibres creuses utilisées dans l'étude [50].

- (1) Les propriétés de transport de la membrane sont indépendantes de la variation de la composition du gaz tout au long de la séparation.
 - (2) Pas de couplage de flux entre les composants du gaz.
 - (3) La déformation de la fibre creuse sous pression est négligeable [50].
- Le travail de Habin Cho et al. (2015) est basé sur l'élimination des gaz acides existant dans le gaz naturel par un matériau membranaire. Ils ont amélioré l'efficacité énergétique d'un certain nombre de différentes options structurelles, plusieurs flux, semi-maigre et de la pompe autour de modifications en plus de la modification des paramètres opérationnels. Cette étude est une approche d'optimisation à base de la superstructure qui est utilisée pour identifier simultanément les conditions d'agencement et d'exploitation les plus appropriés tandis que le potentiel maximal de récupération d'énergie est également réalisé à l'aide de courbes composites d'énergie (ECC) [51].
 - Le travail de Zhi Li et al. (2016), est basé sur les membranes denses UiO-66 (Zr) et UiO-66- $(\text{COOH})_2$ qui résistent aux gaz acides, ils ont effectué des simulations moléculaires pour étudier les performances d'adsorption et de séparation membranaire non modifiés et ses dérivés fonctionnalisés dans la capture du soufre à partir de soufre binaire (H_2S , SO_2) à l'état gazeux [52].

Jusqu'ici, les dernières applications n'ont pas été appliquées aux : poly éthylène à haute densité (PEHD), Polystyrène(PS), polypropylène(PP), polychlorure de vinyle(PVC) et Nylon 6-6, polyméthacrylate de méthyle (PMMA), kevlar (PPD-T), acetate de cellulose (AC),

polyuréthane (PC) et polyacétal (POM). Par conséquent des travaux sur ces matériaux n'ont été jamais rapportés dans la littérature au meilleur de notre connaissance.

I.19. Hydrogène sulfureux (H_2S)

L'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'hydrogène (H_2S) est un composé chimique gazeux comprimé et riche en soufre (environ 94%) contient un atome de soufre (S) et deux atomes d'hydrogène (H). C'est un gaz inflammable, incolore, à l'odeur nauséabonde d'œuf pourri, très toxique, faiblement soluble dans l'eau en donnant un acide faible [53].

Le sulfure d'hydrogène est naturellement présent dans le pétrole, le gaz naturel, les gaz volcaniques et les sources chaudes. Il peut également provenir de nombreuses activités industrielles [53].

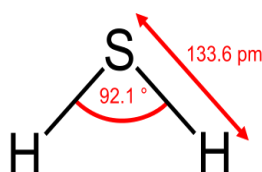


Figure I.14. Schéma représentatif d'une molécule d'hydrogène sulfuré (H_2S) [53]

I.19.1. Propriétés physico-chimiques

La masse molaire d'hydrogène sulfuré est égale à $34,081 \text{ g.mol}^{-1}$, de température de fusion est égale à $-85,5^\circ\text{C}$, de température d'ébullition est égale à $-60,7^\circ\text{C}$, de la solubilité est égale à 5 g.l^{-1} , de la masse volumique est égale à $1,539 \text{ g.l}^{-1}$ et de l'enthalpie standard de formation est égale à $-20,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [53].

I.19.2. Utilisations

Le sulfure d'hydrogène est produit par de nombreuses industries, par exemple dans la transformation des produits alimentaires, le traitement des eaux usées, les hauts fourneaux, la papeterie, la tannerie, le raffinage du pétrole. Il est également présent dans le gaz naturel et le pétrole, desquels il est généralement retiré industriellement avant leur traitement [53].

En chimie organique, le sulfure d'hydrogène peut être utilisé pour produire des composés organosulfurés tels que le méthane-thiol, l'éthane-thiol ou encore l'acide thioglycolique [53].

Il réagit avec les métaux alcalins pour donner des hydrosulfures et des sulfures alcalins, tels que l'hydrosulfure de sodium $NaHS$ et le sulfure de sodium Na_2S , qui sont utilisés dans la dégradation des biopolymères. D'une manière générale, le sulfure d'hydrogène réagit avec les métaux pour donner le sulfure métallique correspondant. Cette propriété est mise à profit dans le traitement de gaz ou d'eau contaminés par le sulfure d'hydrogène. La

purification de minerais métalliques par flottation, les poudres minérales sont souvent traitées au sulfure d'hydrogène pour accroître la séparation. Les pièces métalliques peuvent également être passivées au sulfure d'hydrogène [53].

Les catalyseurs utilisés en hydrodésulfuration sont couramment activés par le sulfure d'hydrogène, et ce dernier modifie également le comportement des catalyseurs métalliques utilisés dans d'autres équipements d'une raffinerie [53].

En chimie analytique, il a joué un rôle important pendant plus d'un siècle pour caractériser les ions métalliques en analyse qualitative non-organique. Dans ce type d'analyses, les ions de métaux lourds (et de non-métaux), tels que Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , ou As^{3+} , en solution précipitent en présence d' H_2S . Les composants des précipités qui en résultent se dissolvent à nouveau sélectivement.

À l'échelle du laboratoire, le thioacétamide a supplanté le sulfure d'hydrogène comme source d'ions sulfure. Le sulfure d'hydrogène est utilisé pour séparer l'eau lourde D_2O de l'eau normale par le procédé de Girdler [53].

I.20. Simulateur HYSIS et simulation membranaire

La création d'une unité de production chimique est une opération complexe qui exige des moyens financiers et humains très importants. Dans le cas actuel, un procédé industriel doit répondre à trois critères : la finance, la sécurité et l'environnement [54].

Lorsqu'un développement d'un nouveau procédé, le rôle de l'ingénieur consiste à chercher d'un système le plus adapté, le plus fiable, efficacité et de sécurité, mais aussi de coût et de rentabilité pour fabriquer le produit. A ce titre, on peut considérer la simulation comme une aide très précieuse en prenant en charge et en considérant ces problèmes. Nombreuses variables sont mis en jeu (diversité des composantes, complexité des interactions, non linéarité des phénomènes,...etc.) [54].

I.21. Simulation

L'observation le système réel devient trop complexe et que de nombreuses variables sont mis en jeu, la simulation joue un grand rôle pour prendre en charge et traiter les problèmes : un modèle de simulation est fabriqué pour chercher de rendre compte de la complexité du système tout en essayant de réduire le nombre de paramètres [54].

L'analyse du système et la simulation constituent les deux étapes fondamentales de l'étude du comportement dynamique des systèmes complexes :

I.21.1. L'analyse du système

Oblige à définir les limites du système à modéliser, à identifier les éléments importants ainsi que les types de liaison et d'interaction entre ces éléments et à les hiérarchiser [54].

I.21.2. La simulation

Consiste le comportement d'un système. Elle permet, d'étudier le dynamique du système en faisant varier un ou plusieurs facteurs et en confrontant les valeurs calculées aux valeurs observées [54].

I. 22. Types de simulation et autres concepts

Dans les procédés chimiques, il y a deux types de la simulation : la simulation statique (steady state) et la simulation dynamique (transient state [54]).

I.22.1. Simulation statique

La simulation statique d'un procédé est une simulation utilisée pour définir les propriétés des flux (débit, température, fraction vaporisée, ...), ainsi que les bilans matière et d'énergie en régime stabilisé.

Ce procédé est une décomposition en blocs représentant les distinctes opérations unitaires mises en œuvre. La coordination entre les blocs par des flux de matière ou d'énergie [54].

I.22.2. Simulation dynamique

La simulation dynamique d'un procédé est une simulation utilisée pour définir les propriétés des courants en fonction du temps, pendant des situations transitoires où le régime n'est pas stable.

Le logiciel dont nous disposons est le logiciel HYSYS de la société Hypro tech qui est une filiale du groupe AspenTech. Il existe deux versions du logiciel : HYSYS.Process (simulation à l'état stationnaire) et HYSYS.Plant (simulation dynamique). On présente par la suite le logiciel ainsi qu'un exemple de simulation [54].

I.23. Le logiciel HYSYS**I.23.1. Présentation de HYSYS**

HYSYS est un logiciel de simulation le plus flexible, et le plus utilisé dans les industries pétrolières et gazières, mais les éléments de base sont compris les avantages de hysis pour être convivial et facile à utiliser une fois.

HYSYS a été développé dans les dernières années pour l'industrie du pétrole et du gaz, bien qu'il soit utilisé pour d'autres types de procédés chimiques. Les simulations sont accomplies à l'aide des outils des menus. En plus, il valide d'une interface graphique pour la construction des diagrammes du procédé [54].

I.23.2. Les modèles thermodynamiques

L'utilisation des modèles thermodynamiques pour calculer les propriétés de mélange (la sélectivité, la perméabilité masse volumique et enthalpie,...) ainsi que pour calculer

l'équilibre de phases dans les courants et dans les unités de séparation.

Le modèle le plus simple suppose et utilisé un comportement de gaz idéal pour la phase gaz et un comportement de solution idéal pour la phase liquide. Donc, on applique la loi de Raoult pour les calculs de l'équilibre de phases. Dans HYSYS, ce modèle est appelé « idéal », parce qu'il utilise l'équation de Raoult pour le calcul des pressions de filtrat et de retentât. Les propriétés de mélange pour le gaz sont calculées à partir des moyennes des propriétés individuelles.

L'utilisation les équations d'état, telle que celle de Peng-Robinson, ou celle de Soave-Redlich-Kwong ou une méthode d'états correspondants comme celle de Lee-Kesler Plocker, sont utilisées couramment pour les mélanges d'hydrocarbures légers. Celles-ci peuvent être trouvées à l'aide d'une membrane [54].

I.23.3. Les diagrammes du procédé

La base d'une simulation est le développement du PFD. Ceci est fait en sélectionnant des unités dans la palette d'objets et en les déposants sur la feuille du procédé. De même, tout courant de matière et d'énergie doit être placé sur le PFD. Chaque courant d'entrée ou de sortie est connecté à une unité.

Les courants et les unités sont nommés et ordonnés sur le PFD afin de faciliter la compréhension du diagramme du procédé.

Les calculs sont exécutés successivement de gauche à droite, alors la procédure consiste à définir les courants d'alimentation (sur le côté gauche des unités). Ensuite, introduire autant de spécifications que nécessaires pour la première unité rencontrée, afin de pouvoir la calculer. Cette procédure est valable pour toutes les unités.

S'il existe des courants de recyclage ou des spécifications ne pouvant pas être calculées directement par le logiciel avec la procédure normale, on doit ajouter des modules logiques au PFD [54].

I.23.4. Les étapes d'utilisation du logiciel HYSYS

Pour réaliser une simulation en HYSYS, les pas suivants sont nécessaires :

1. Choix la composition des mélanges.
2. Sélection d'un modèle thermodynamique.
3. Construction du PFD.
4. Spécification des courants et des unités.
5. Exécution du programme de simulation.
6. Interprétation des résultats [54].

I.24. Simulation membranaire

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un procédé avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Elle s'appuie sur l'élaboration d'un modèle d'un procédé, et permet de réaliser des scénarios. Un modèle n'est pas une représentation exacte de la réalité physique, mais il est seulement apte à restituer les caractéristiques les plus importantes d'un procédé analysé.

Il existe plusieurs types de modèle d'un système physique : allant du modèle de représentation qui ne s'appuie que sur des relations mathématiques traduisant les grandes caractéristiques de son fonctionnement, jusqu'au modèle de connaissance complexe issu de l'écriture des lois physiques régissant les phénomènes mis en jeu. Le choix du type de modèle dépend principalement des objectifs poursuivis.

Les simulateurs de procédés utilisés classiquement dans l'industrie, peuvent être considérés comme des modèles de connaissance. Ils sont basés sur la résolution de bilans de masse et d'énergie, des équations d'équilibres thermodynamiques, ...etc et sont à même de fournir l'information de base pour la conception. Ils sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés (dimensionnement d'appareil, analyse du fonctionnement pour différentes conditions opératoires et optimisation), pour l'optimisation de procédés existants et l'évaluation de changements effectués sur les conditions opératoires. Avant même de parler de modèles d'opération de transformation de la matière, il faut des modèles pour prédire les propriétés physiques de la matière. C'est pourquoi ces simulateurs disposent tous d'une base de données thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions normales, paramètres des lois de tension de vapeur, ...). Cette base de données est enrichie d'un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges.

Pour cela, on utilise dans notre recherche le simulateur : Almeesoft will integrate membrane module calculation, comme HYSIS en utilisant des lits composés de particules membranaires solides microporeuses (membranes denses basiques tubulaires) [54].

I.24.1. Caractéristiques de logiciel HYSYS pour le calcul de séparation de membranaire à gaz

- Calcule de manière fiable la séparation des mélanges avec un nombre arbitraire de composants.
- Tous les modèles d'écoulement possibles - contre-courant, croisé, mélange idéal.

- Configuration de balayage applicable au séchage de gaz à membrane à gaz.
- Configuration à plusieurs étages.
- Prise en compte de la perte de charge à l'intérieur des fibres creuses et des coques.
- Réglage des perméabilités pour les températures en fonction des énergies d'activation.
- Ajustement pour les coefficients de fugacité.
- Définition des perméabilités basée sur des tests expérimentaux.
- Prédiction des performances pour les modèles d'écoulement non idéalisés.
- Convergence des méthodes numériques pour tous les cas pratiques grâce à des algorithmes développés spécifiquement pour la séparation par membrane gazeuse.

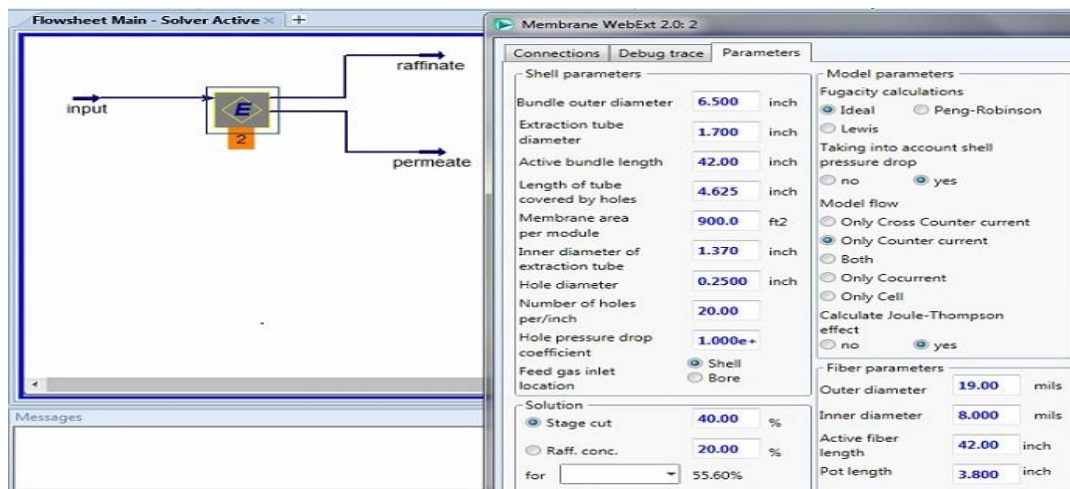


Figure I.15. Capture d'écran d'une page de logiciel HYSYS [54].

Ce simulateur industriel de procédés chimiques est organisé autour des données suivantes : Une base de données des corps purs et un ensemble de conditions opératoires avec des modèles thermodynamiques, un ensemble des données pour la membrane avec ses caractéristiques, un ensemble des données pour le module avec ses caractéristiques [54].

Chapitre II. Cinétique et isotherme d'adsorption

Dans notre simulateur HYSIS, on doit changer les caractéristiques des membranes tubulaires et des modules membranaires pour chaque membrane. Pour les conditions de travail sont : la fugacité est idéal, la température est égale à 25°C, le débit volumique est égale à 0,05 m³.h⁻¹, et la pression du perméat est égale à 0,7 atm. On varié la pression d'alimentation entre 0 atm et 72,4 atm et on obtient la sélectivité directement.

Les résultats sont représentés dans les figures [II.1-II.12].

Les caractéristiques des membranes, des modules utilisés et les conditions de travail suivies pour les calculs sont présentés dans les tableaux ci-dessous [II.1-II.12].

Les grandeurs calculées des membranes et du gaz naturel sont présentés dans le tableau II.13 ci-dessous.

Tableau II.1. Caractéristiques de la membrane PEHD, du module PEHD et des conditions de travail suivies

Données de la membrane	
Paramètre	Donnés
Diamètre extérieur du paquet (m)	0,203
Diamètre extérieur du tube d'extraction (d _{ext}) (m)	0,051
Longueur actif du paquet (m)	5,08
Longueur de tube couverte de trous (m)	5,08
Surface de membrane par module (m ²)	0,8
Diamètre intérieur du tube d'extraction (d _{int}) (m)	0,050
Diamètre du trou (m)	0,0063
Nombre de trous	51
Coefficient de perte de charge du trou	10 ⁴
Donnés du module	
Nom	Donnés
Diamètre extérieur (m)	0,762 10 ⁻³
Diamètre intérieur (m)	0,635 10 ⁻³
Longueur de fibre (m)	1,905
Longueur du pot (m)	0,101
Les conditions de travail	
Paramètre	Donnés
Fugacité	idéal
Pression d'alimentation (atm)	30
Température (°C)	25
Débit d'alimentation (m ³ .h ⁻¹)	0,05
Basse pression du perméat (atm)	0,7

Tableau II.2. Caractéristiques de la membrane PS, du module PS et des conditions de travail suivies

Données de la membrane	
Paramètre	Donnés
Diamètre extérieur du paquet (m)	0,203
Diamètre extérieur du tube d'extraction (d_{ext}) (m)	0,054
Longueur actif du paquet (m)	5,08
Longueur de tube couverte de trous (m)	5,08
Surface de membrane par module (m^2)	0,84
Diamètre intérieur du tube d'extraction (d_{int}) (m)	0,053
Diamètre du trou (m)	0,0063
Nombre de trous	51
Coefficient de perte de charge du trou	10^4
Donnés du module	
Nom	Donnés
Diamètre extérieur (m)	$0,762 \cdot 10^{-3}$
Diamètre intérieur (m)	$0,635 \cdot 10^{-3}$
Longueur de fibre (m)	1,905
Longueur du pot (m)	0,101
Les conditions de travail	
Paramètre	Donnés
Fugacité	idéal
Pression d'alimentation (atm)	30
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25
Débit d'alimentation ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0,05
Basse pression du perméat (atm)	0,7

Tableau II.3. Caractéristiques de la membrane nylon 6-6, du module nylon 6-6 et des conditions de travail suivies

Données de la membrane	
Paramètre	Donnés
Diamètre extérieur du paquet (m)	0,203
Diamètre extérieur du tube d'extraction (d_{ext}) (m)	0,058
Longueur actif du paquet (m)	5,08
Longueur de tube couverte de trous (m)	5,08
Surface de membrane par module (m^2)	0,91
Diamètre intérieur du tube d'extraction (d_{int}) (m)	0,057
Diamètre du trou (m)	0,0063
Nombre de trous	50,8
Coefficient de perte de charge du trou	10^4
Donnés du module	
Nom	Donnés
Diamètre extérieur (m)	$0,762 \cdot 10^{-3}$
Diamètre intérieur (m)	$0,635 \cdot 10^{-3}$
Longueur de fibre (m)	1,905
Longueur du pot (m)	0,101
Les conditions de travail	
Paramètre	Donnés
Fugacité	idéal
Pression d'alimentation (atm)	30
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25
Débit d'alimentation ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0,05
Basse pression du perméat (atm)	0,7

Tableau II.4. Caractéristiques de la membrane PVC, du module PVC et des conditions de travail suivies

Données de la membrane	
Paramètre	Donnés
Diamètre extérieur du paquet (m)	0,203
Diamètre extérieur du tube d'extraction (d_{ext}) (m)	0,076
Longueur actif du paquet (m)	5,08
Longueur de tube couverte de trous (m)	5,08
Surface de membrane par module (m^2)	1,2
Diamètre intérieur du tube d'extraction (d_{int}) (m)	0,075
Diamètre du trou (m)	0,0063
Nombre de trous	51
Coefficient de perte de charge du trou	10^4
Donnés du module	
Nom	Donnés
Diamètre extérieur (m)	$0,762 \cdot 10^{-3}$
Diamètre intérieur (m)	$0,635 \cdot 10^{-3}$
Longueur de fibre (m)	1,905
Longueur du pot (m)	0,101
Les conditions de travail	
Paramètre	Donnés
Fugacité	idéal
Pression d'alimentation (atm)	30
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25
Débit d'alimentation ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0,05
Basse pression du perméat (atm)	0,7

Tableau II.5. Caractéristiques de la membrane PP, du module PP et des conditions de travail suivies

Données de la membrane	
Paramètre	Donnés
Diamètre extérieur du paquet (m)	0,203
Diamètre extérieur du tube d'extraction (d_{ext}) (m)	0,047
Longueur actif du paquet (m)	5,08
Longueur de tube couverte de trous (m)	5,08
Surface de membrane par module (m^2)	0,73
Diamètre intérieur du tube d'extraction (d_{int}) (m)	0,046
Diamètre du trou (m)	0,0063
Nombre de trous	51
Coefficient de perte de charge du trou	10^4
Donnés du module	
Nom	Donnés
Diamètre extérieur (m)	$0,762 \cdot 10^{-3}$
Diamètre intérieur (m)	$0,635 \cdot 10^{-3}$
Longueur de fibre (m)	1,905
Longueur du pot (m)	0,101
Les conditions de travail	
Paramètre	Donnés
Fugacité	idéal
Pression d'alimentation (atm)	30
Température ($^{\circ}C$)	25
Débit d'alimentation ($m^3 \cdot h^{-1}$)	0,05
Basse pression du perméat (atm)	0,7

Tableau II.6. Caractéristiques de la membrane PMMA, du module PMMA et des conditions de travail suivies

Données de la membrane	
Paramètre	Donnés
Diamètre extérieur du paquet (m)	0,203
Diamètre extérieur du tube d'extraction (d_{ext}) (m)	0,058
Longueur actif du paquet (m)	5,08
Longueur de tube couverte de trous (m)	5,08
Surface de membrane par module (m^2)	0,91
Diamètre intérieur du tube d'extraction (d_{int}) (m)	0,057
Diamètre du trou (m)	0,0063
Nombre de trous	51
Coefficient de perte de charge du trou	10^4
Donnés du module	
Nom	Donnés
Diamètre extérieur (m)	$0,762 \cdot 10^{-3}$
Diamètre intérieur (m)	$0,635 \cdot 10^{-3}$
Longueur de fibre (m)	1,905
Longueur du pot (m)	0,101
Les conditions de travail	
Paramètre	Donnés
Fugacité	idéal
Pression d'alimentation (atm)	30
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25
Débit d'alimentation ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0,05
Basse pression du perméat (atm)	0,7

Tableau II.7. Caractéristiques de la membrane PPD-T, du module PPD-T et des conditions de travail suivies

Données de la membrane	
Paramètre	Donnés
Diamètre extérieur du paquet (m)	0,203
Diamètre extérieur du tube d'extraction (d_{ext}) (m)	0,076
Longueur actif du paquet (m)	5,08
Longueur de tube couverte de trous (m)	5,08
Surface de membrane par module (m^2)	1,197
Diamètre intérieur du tube d'extraction (d_{int}) (m)	0,075
Diamètre du trou (m)	0,0063
Nombre de trous	51
Coefficient de perte de charge du trou	10^4
Donnés du module	
Nom	Donnés
Diamètre extérieur (m)	$0,762 \cdot 10^{-3}$
Diamètre intérieur (m)	$0,635 \cdot 10^{-3}$
Longueur de fibre (m)	1,905
Longueur du pot (m)	0,101
Les conditions de travail	
Paramètre	Donnés
Fugacité	idéal
Pression d'alimentation (atm)	30
Température ($^{\circ}C$)	25
Débit d'alimentation ($m^3 \cdot h^{-1}$)	0,05
Basse pression du perméat (atm)	0,7

Tableau II.8. Caractéristiques de la membrane AC, du module AC et des conditions de travail suivies

Données de la membrane	
Paramètre	Donnés
Diamètre extérieur du paquet (m)	0,203
Diamètre extérieur du tube d'extraction (d_{ext}) (m)	0,059
Longueur actif du paquet (m)	5,08
Longueur de tube couverte de trous (m)	5,08
Surface de membrane par module (m^2)	0,925
Diamètre intérieur du tube d'extraction (d_{int}) (m)	0,058
Diamètre du trou (m)	0,0063
Nombre de trous	51
Coefficient de perte de charge du trou	10^4
Donnés du module	
Nom	Donnés
Diamètre extérieur (m)	$0,762 \cdot 10^{-3}$
Diamètre intérieur (m)	$0,635 \cdot 10^{-3}$
Longueur de fibre (m)	1,905
Longueur du pot (m)	0,101
Les conditions de travail	
Paramètre	Donnés
Fugacité	idéal
Pression d'alimentation (atm)	30
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25
Débit d'alimentation ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0,05
Basse pression du perméat (atm)	0,7

Tableau II.9. Caractéristiques de la membrane PC, du module PC et des conditions de travail suivies

Données de la membrane	
Paramètre	Donnés
Diamètre extérieur du paquet (m)	0,203
Diamètre extérieur du tube d'extraction (d_{ext}) (m)	0,059
Longueur actif du paquet (m)	5,08
Longueur de tube couverte de trous (m)	5,08
Surface de membrane par module (m^2)	0,925
Diamètre intérieur du tube d'extraction (d_{int}) (m)	0,058
Diamètre du trou (m)	0,0063
Nombre de trous	51
Coefficient de perte de charge du trou	10^4
Donnés du module	
Nom	Donnés
Diamètre extérieur (m)	$0,762 \cdot 10^{-3}$
Diamètre intérieur (m)	$0,635 \cdot 10^{-3}$
Longueur de fibre (m)	1,905
Longueur du pot (m)	0,101
Les conditions de travail	
Paramètre	Donnés
Fugacité	idéal
Pression d'alimentation (atm)	30
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25
Débit d'alimentation ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0,05
Basse pression du perméat (atm)	0,7

Tableau II.10. Caractéristiques de la membrane POM, du module POM et des conditions de travail suivies

Données de la membrane	
Paramètre	Donnés
Diamètre extérieur du paquet (m)	0,203
Diamètre extérieur du tube d'extraction (d_{ext}) (m)	0,076
Longueur actif du paquet (m)	5,08
Longueur de tube couverte de trous (m)	5,08
Surface de membrane par module (m^2)	1,197
Diamètre intérieur du tube d'extraction (d_{int}) (m)	0,075
Diamètre du trou (m)	0,0063
Nombre de trous	51
Coefficient de perte de charge du trou	10^4
Donnés du module	
Nom	Donnés
Diamètre extérieur (m)	$0,762 \cdot 10^{-3}$
Diamètre intérieur (m)	$0,635 \cdot 10^{-3}$
Longueur de fibre (m)	1,905
Longueur du pot (m)	0,101
Les conditions de travail	
Paramètre	Donnés
Fugacité	idéal
Pression d'alimentation (atm)	30
Température ($^{\circ}C$)	25
Débit d'alimentation ($m^3 \cdot h^{-1}$)	0,05
Basse pression du perméat (atm)	0,7

Tableau II.11. Caractéristiques de la membrane Graphène, du module Graphène et des conditions de travail suivies

Données de la membrane	
Paramètre	Donnés
Diamètre extérieur du paquet (m)	0,203
Diamètre extérieur du tube d'extraction (d_{ext}) (m)	0,089
Longueur actif du paquet (m)	5,08
Longueur de tube couverte de trous (m)	5,08
Surface de membrane par module (m^2)	1,404
Diamètre intérieur du tube d'extraction (d_{int}) (m)	0,088
Diamètre du trou (m)	0,0063
Nombre de trous	51
Coefficient de perte de charge du trou	10^4
Donnés du module	
Nom	Donnés
Diamètre extérieur (m)	$0,762 \cdot 10^{-3}$
Diamètre intérieur (m)	$0,635 \cdot 10^{-3}$
Longueur de fibre (m)	1,905
Longueur du pot (m)	0,101
Les conditions de travail	
Paramètre	Donnés
Fugacité	idéal
Pression d'alimentation (atm)	30
Température ($^{\circ}C$)	25
Débit d'alimentation ($m^3 \cdot h^{-1}$)	0,05
Basse pression du perméat (atm)	0,7

Tableau II.12. Caractéristiques de la membrane Fe_2SO_3 , du module Fe_2SO_3 et des conditions de travail suivies

Données de la membrane	
Paramètre	Donnés
Diamètre extérieur du paquet (m)	0,203
Diamètre extérieur du tube d'extraction (d_{ext}) (m)	0,141
Longueur actif du paquet (m)	5,08
Longueur de tube couverte de trous (m)	5,08
Surface de membrane par module (m^2)	2,234
Diamètre intérieur du tube d'extraction (d_{int}) (m)	0,140
Diamètre du trou (m)	0,0063
Nombre de trous	51
Coefficient de perte de charge du trou	10^4
Donnés du module	
Nom	Donnés
Diamètre extérieur (m)	$0,762 \cdot 10^{-3}$
Diamètre intérieur (m)	$0,635 \cdot 10^{-3}$
Longueur de fibre (m)	1,905
Longueur du pot (m)	0,101
Les conditions de travail	
Paramètre	Donnés
Fugacité	idéal
Pression d'alimentation (atm)	30
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25
Débit d'alimentation ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0,05
Basse pression du perméat (atm)	0,7

Tableau II.13. Les grandeurs calculées des membranes et du gaz naturel

Membrane tubulaire	Densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	La masse calculée de la membrane (g)	Volume de la membrane (cm^3)	Epaisseur de la membrane (mm)	V_g (l)
PEHD	0,960	386,88	403	0,5	9,97
PS	1,04	443,76	426		11,2
Nylon 6-6	1,12	513,6	458,6		12,95
PVC	1,380	831	602,2		22,43
PP	0,92	341,3	371		8,43
PMMA	1,180	541,15	458,6		13,35
PPD-T	1,44	867,10	602,15		22,74
AC	1,3	606,93	466,87		13,75
PC	1,2	560,24	466,87		13,48
POM	1,42	855,61	602,54		22,60
Graphène	2,226	1572,2	706,29		30,90
Fe_2SO_3	5,24	5875,50	1121,28		78,21

II.1. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption nous permet de déterminer le temps de contact et la vitesse d'écoulement à l'équilibre pour chaque membrane. En effet, en fixant le débit volumétrique et en négligeant tout écoulement parasite, les frottements et les pertes, la variation de la pression en fonction du temps est conforme aux résultats de S. Cassette [55]:

$$P_0 = P \times \exp \left[-\frac{D_v \times t}{V_g} \right] \quad (\text{II.1})$$

Où : t est le temps de contact, V_g est le volume du gaz, D_v est un flux gazeux, P est une pression d'alimentation et P_0 est une pression du perméat.

On doit calculer les temps de contacts à partir de l'équation II.1; en suite, on trace les courbes de la sélectivité en fonction du temps de contact (figures [II.1-II.12]).

A température ambiante et à pression du perméat de 0,7 atm, le processus d'adsorption a progressé de manière substantielle et rapide.

Pour une vitesse moyenne du gaz (H_2S) sur les membranes utilisées dans notre recherche, on peut obtenir à partir de $\theta = D_v/A$ cette équation:

Où θ est une vitesse moyenne du gaz, D_v le débit volumétrique et A la surface de la membrane (a l'aide des tableaux [II.1-II.12]).

Les résultats calculés des vitesses moyennes du gaz (H_2S) sur les membranes sont représentées dans le tableau II.14.

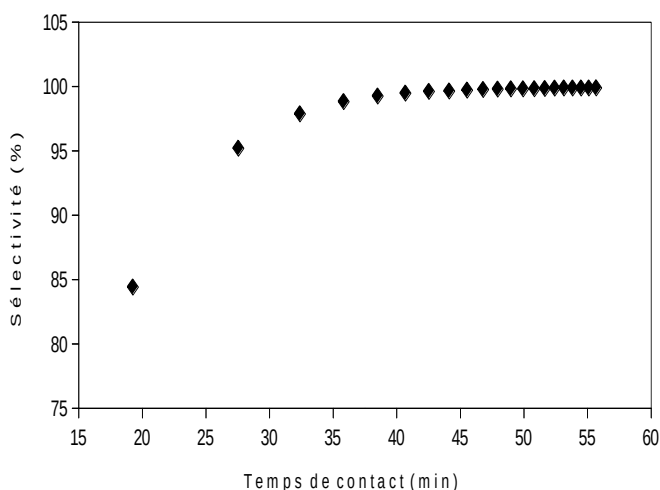


Figure II.1. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H_2S par PEHD membranaire

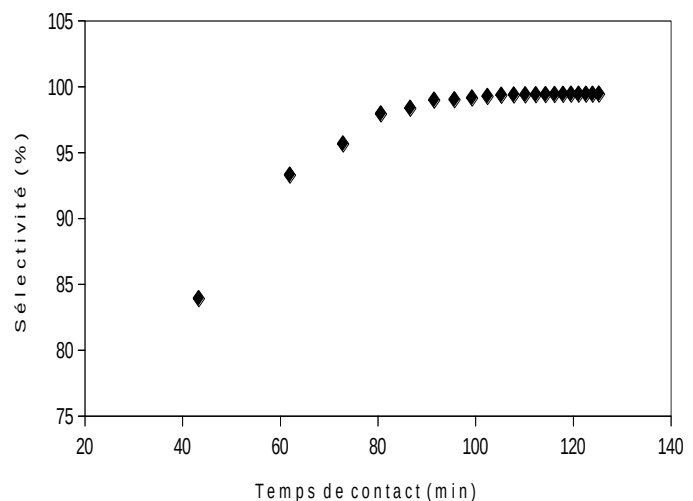


Figure II.2. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H_2S par PS membranaire

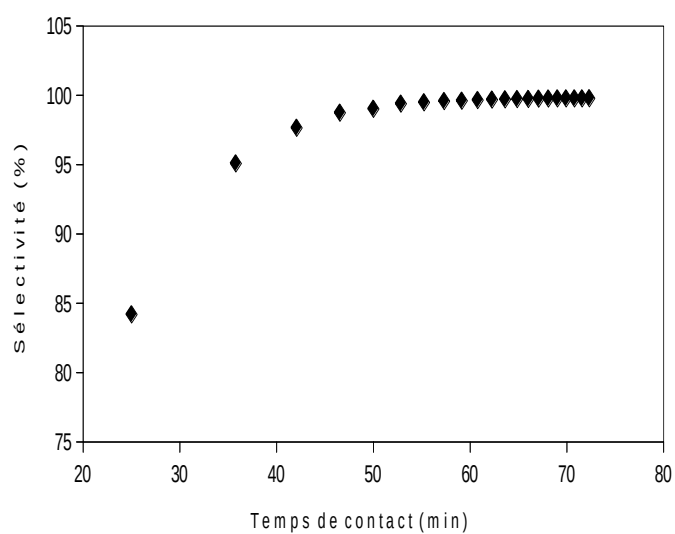


Figure II.3. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H₂S par Nylon 6-6 membranaire

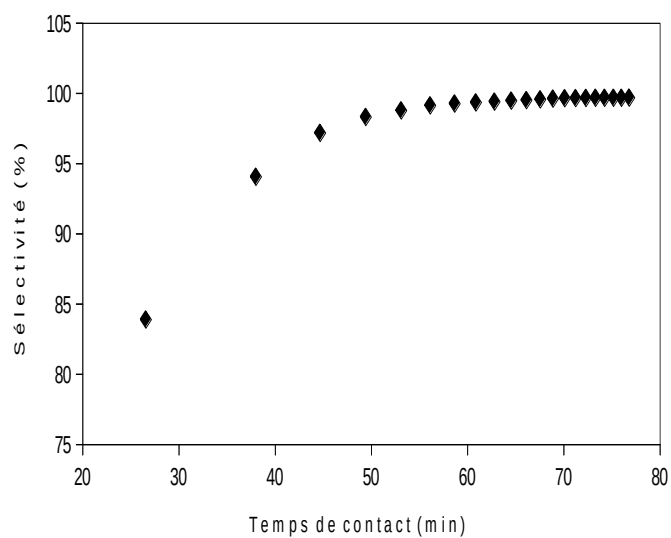


Figure II.4. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H₂S par PVC membranaire

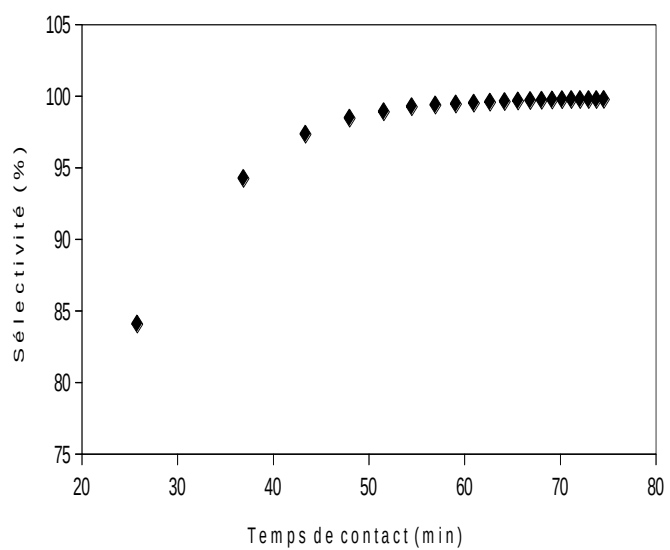


Figure II.5. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H₂S par PP membranaire

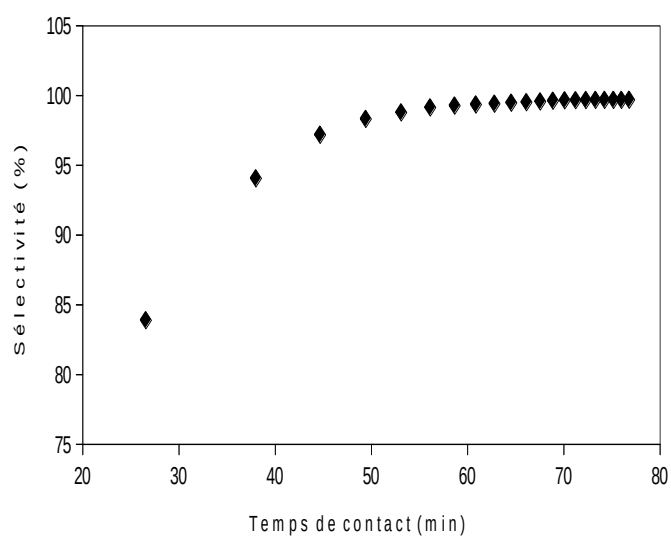


Figure II.6. Effet du temps de contact sur la sélectivité du PMMA membranaire

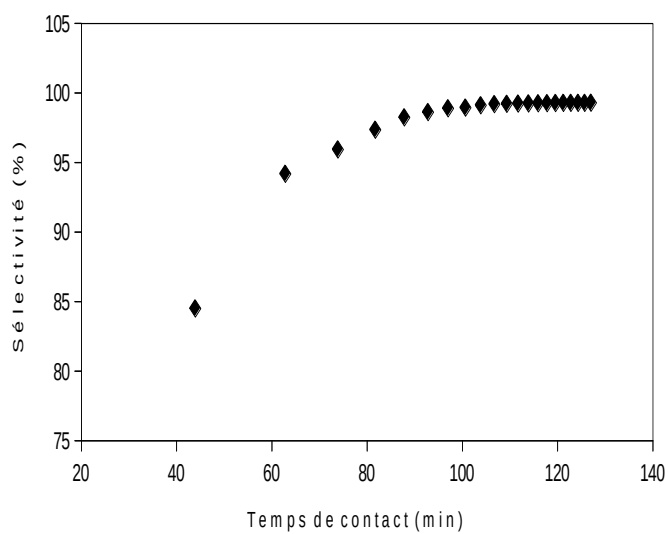


Figure II.7. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H₂S par PPD-T membranaire

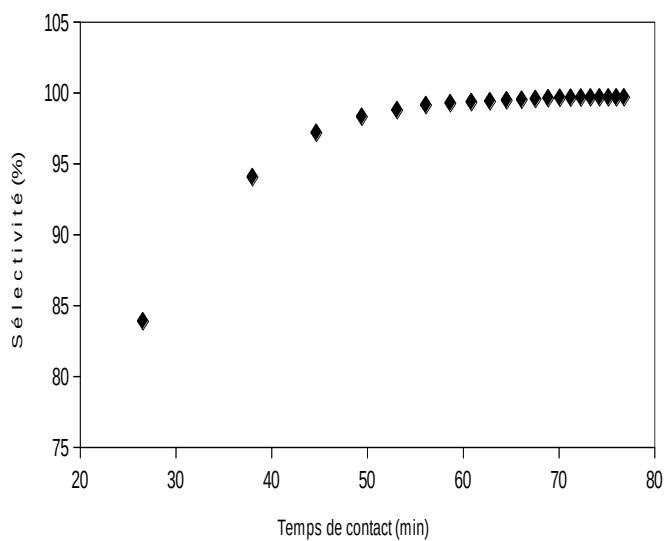


Figure II.8. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H₂S par AC membranaire

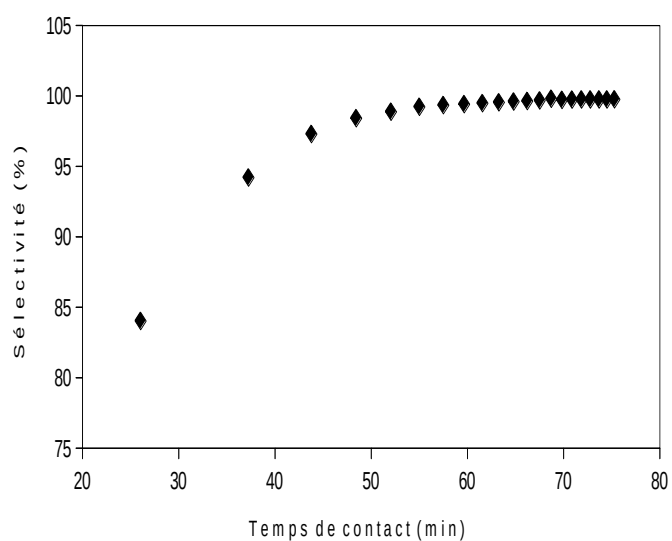


Figure II.9. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H₂S par PC membranaire

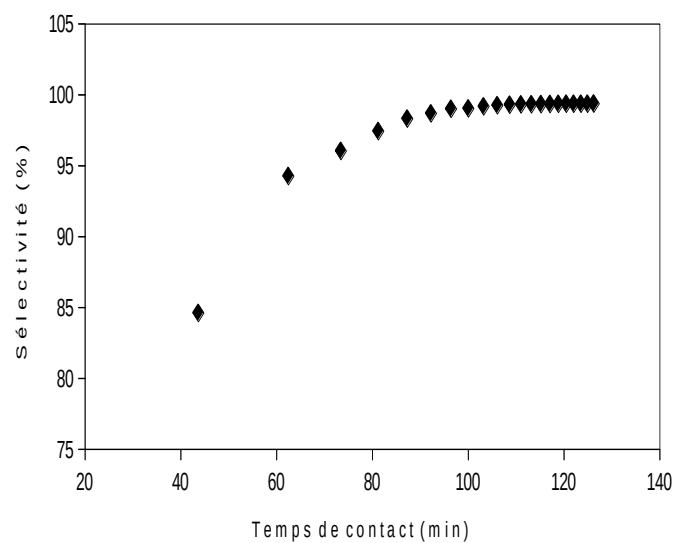


Figure II.10. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H₂S par POM membranaire

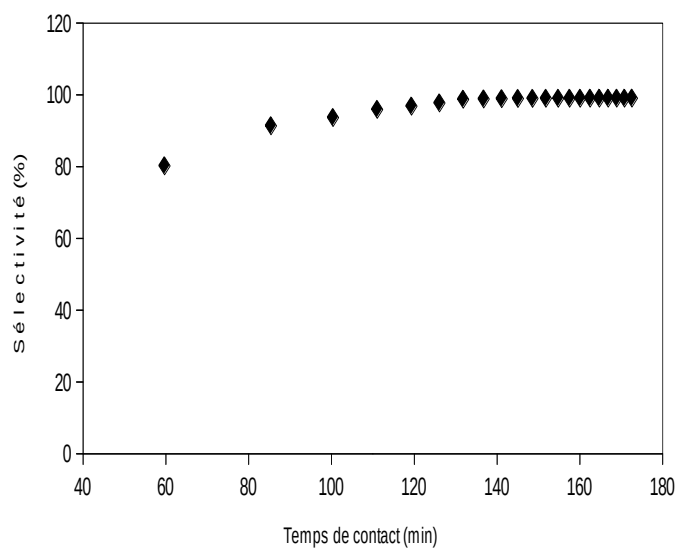


Figure II.11. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H₂S par Graphène membranaire

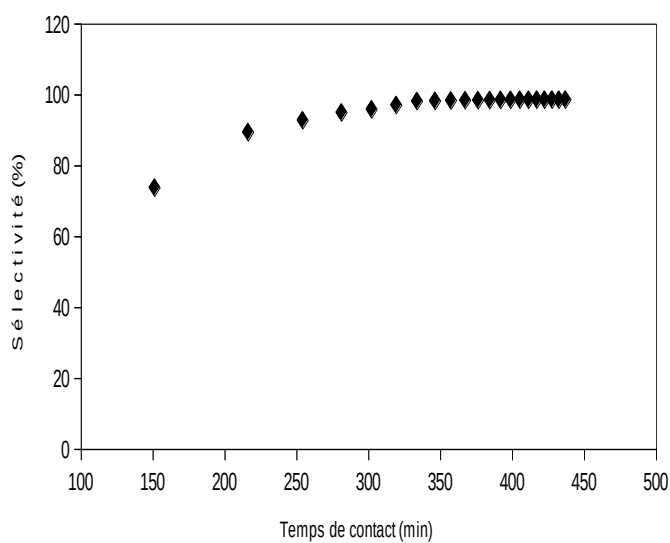


Figure II.12. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H₂S par Fe₂SO₃ membranaire

Tableau II.14. Effet du temps de contact sur la sélectivité du H₂S par des matériaux membranaires au cours d'un processus d'adsorption

Processus d'adsorption Membrane	Processus d'adsorption est plus rapide à cause les pores de la membrane étaient initialement vacants.	Processus d'adsorption est lent jusqu'à l'équilibre indiquant aussi qu'il y a une augmentation monotone de la sélectivité, à cause des pores de la membrane contenant des molécules de H ₂ S.	Processus d'adsorption est nul à cause de la saturation totale des pores de la membrane par des molécules d'H ₂ S.
PEHD	Après 36 min	98,42%	36 min-53 min
			environ 9,88%
Vitesse moyenne du gaz(H ₂ S) sur PEHD environ de 0,0625 m h ⁻¹ .			
PS	Après 40,25 min	98,42%	40,25min-59,7min
			environ 99,80%
Vitesse moyenne du gaz(H ₂ S) sur PS environ de 0,059 m h ⁻¹			
Nylon 6-6	Après 46,5 min	98,74%	46,5 min-69 min
			Environ 99,77%
Vitesse moyenne du gaz(H ₂ S) sur Nylon 6-6 environ de 0,055 m h ⁻¹			
PVC	Après 80,6 min	97,93%	80,6-119,56 min
			Environ 99,43%
Vitesse moyenne du gaz(H ₂ S) sur PVC environ de 0,041 m h ⁻¹			
PP	Après 30,3 min	98,94%	30,3-45 min
			Environ 99,92%
Vitesse moyenne du gaz(H ₂ S) sur PP environ de 0,068m h ⁻¹			
PMMA	Après 48 min	98,46 %	48-71,2 min
			Environ 99,76 %
Vitesse moyenne du gaz(H ₂ S) sur PMMA environ de 0,055 m h ⁻¹			
PPD-T	Après 81,7 min	97,35 %	81,7-121,2 min
			environ 99,28%
Vitesse moyenne du gaz(H ₂ S) sur PPD-T environ de 0,042 m h ⁻¹			
AC	Après 49,4 min	98,32 %	49,4-73,3 min
			environ 99,68%
Vitesse moyenne du gaz(H ₂ S) sur AC environ de 0,054 m h ⁻¹			
PC	Après 48,4 min	98,41 %	48,4-72 min
			environ 99,74 %
Vitesse moyenne du gaz(H ₂ S) sur PC environ de 0,054 m h ⁻¹			
POM	Après 81,2 min	97,44 %	81,2-120,5 min
			environ 99,37 %
Vitesse moyenne du gaz(H ₂ S) sur POM environ de 0,042 m h ⁻¹			
Graphène	Après 111,05 min	95,92 %	111,05-164,7 min
			environ 99,05 %
Vitesse moyenne du gaz(H ₂ S) sur graphène environ de 0,036 m h ⁻¹			
Fe ₂ SO ₃	Après 281,09 min	95,03 %	281,09-422,27 min
			environ 98,65 %
Vitesse moyenne du gaz(H ₂ S) sur Fe ₂ SO ₃ environ de 0,022 m h ⁻¹			

II.2. Isotherme d'adsorption

On considère que le gaz naturel est un gaz parfait, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$C = P/(R \times T) \quad (\text{II.2})$$

Ou: C : la concentration molaire exprime en mol.l⁻¹, P : la pression en atmosphère, R : la constante des gaz parfaits égale à 0,082 l.atm mol⁻¹.K^{o-1} et T : la température en K.

La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre est donnée par:

$$q_e = (C_i - C_e) \times \left(\frac{V_g}{m}\right) = \xi \times C_e \quad (\text{II.3})$$

Où ξ est la sélectivité, V_g (L) est le volume du gaz, m (g) est la masse de l'adsorbat et C_e (mg l⁻¹) est la concentration de l'adsorbat à l'équilibre [56, 57].

Les équations (II.2) et (II.3) ont été utilisées pour calculer les concentrations d'alimentation, du perméat et du retentat, respectivement en utilisant les valeurs de la sélectivité.

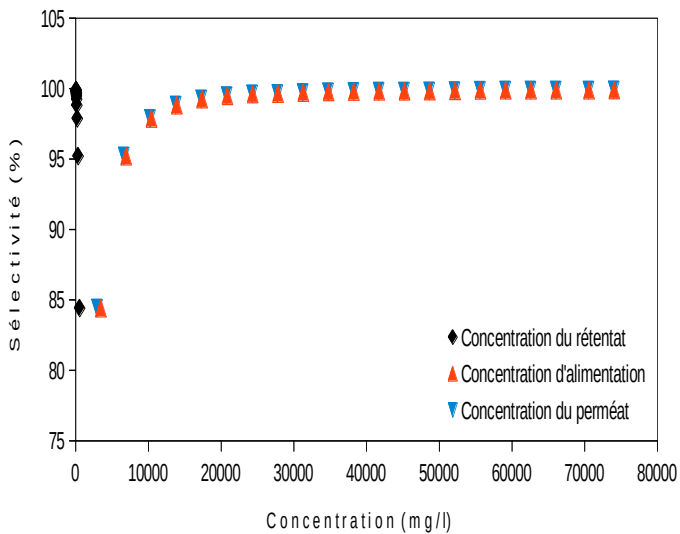


Figure II.13. Effet des concentrations sur la sélectivité du PEHD membranaire

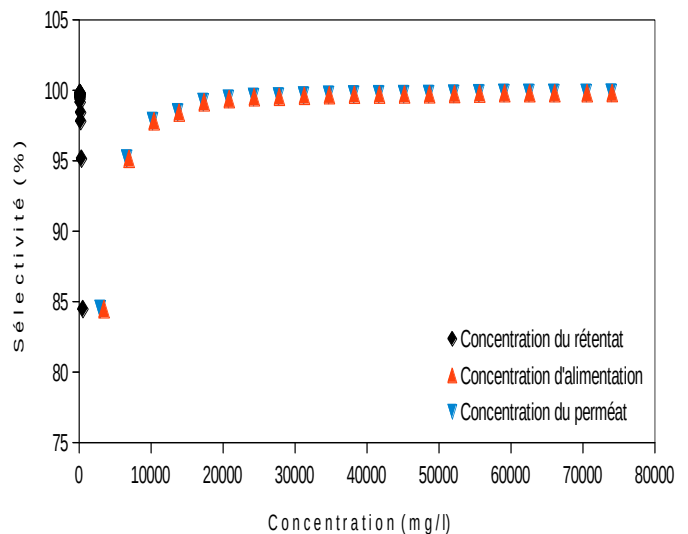


Figure II.14. Effet des concentrations sur la sélectivité du PS membranaire

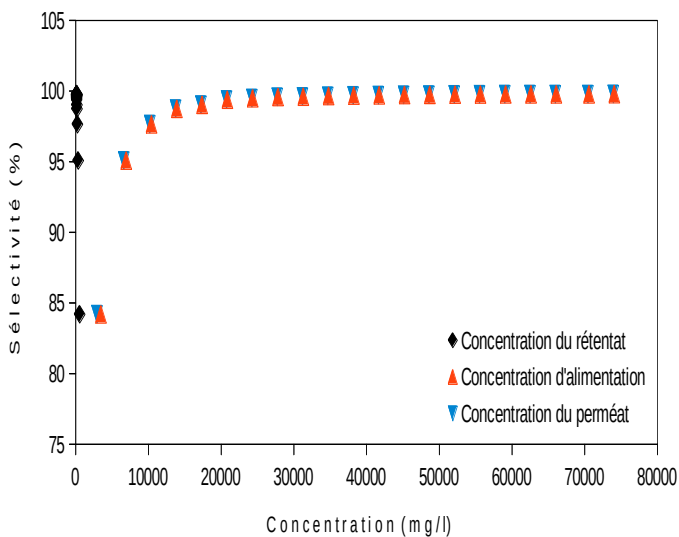


Figure II.15. Effet des concentrations sur la sélectivité du Nylon 6-6 membranaire

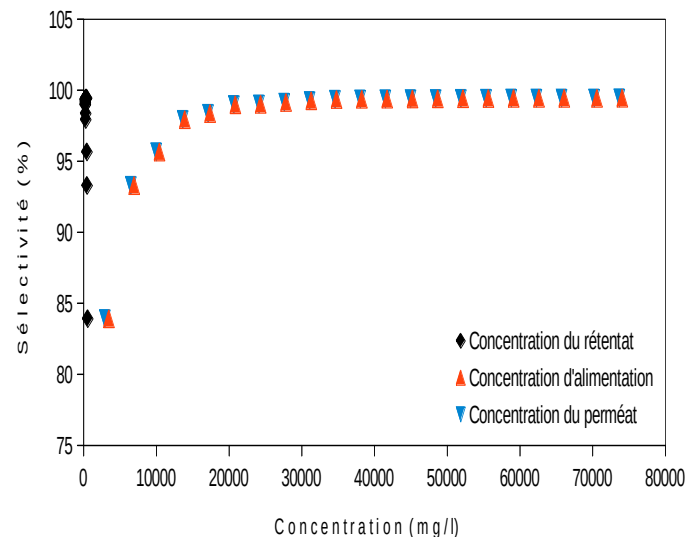


Figure II.16. Effet des concentrations sur la sélectivité du PVC membranaire

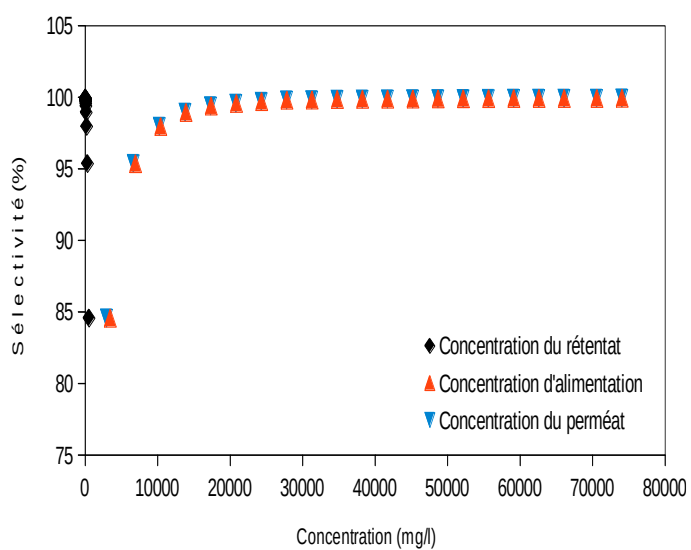


Figure II.17. Effet des concentrations sur la sélectivité du PP membranaire

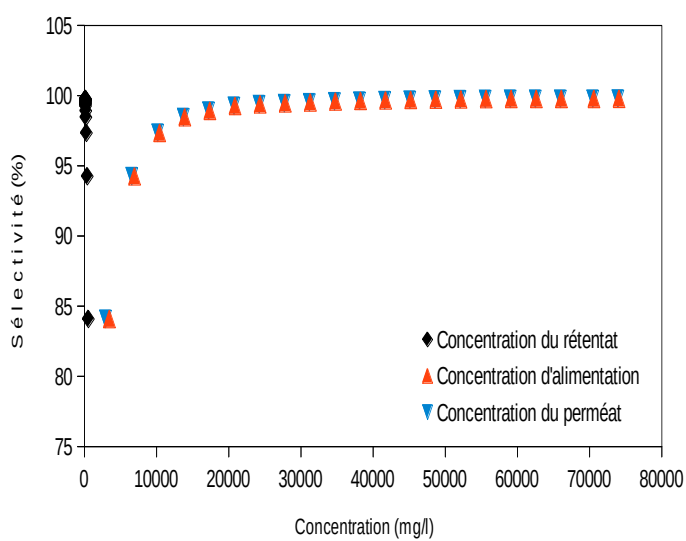


Figure II.18. Effet des concentrations sur la sélectivité du PMMA membranaire

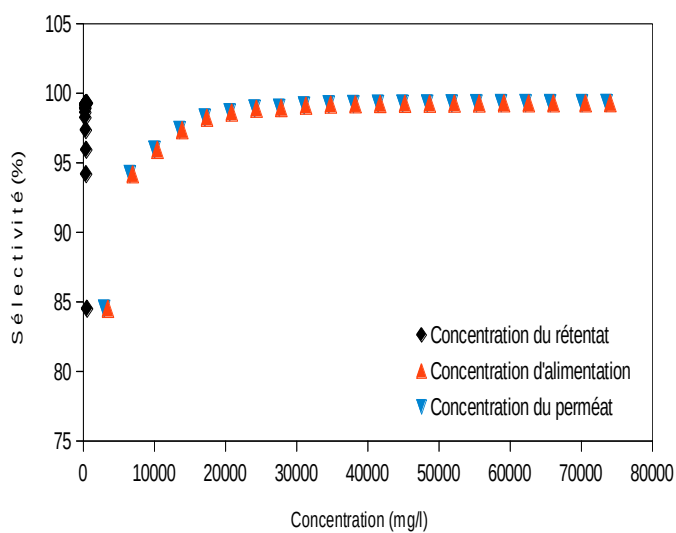


Figure II.19. Effet des concentrations sur la sélectivité du PPD-T membranaire

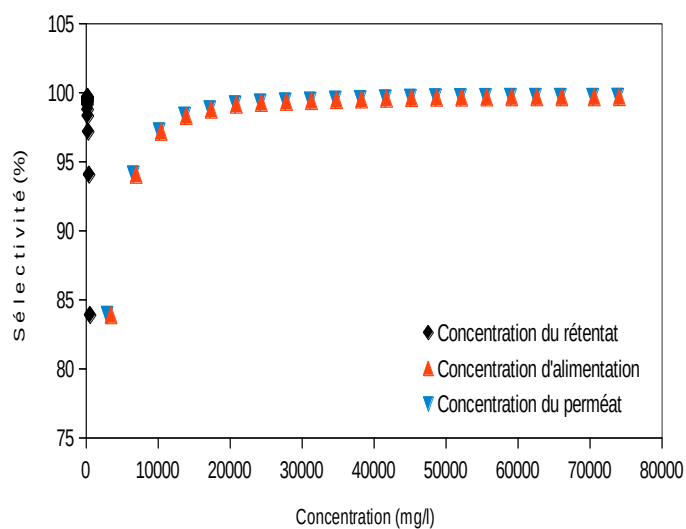


Figure II.20. Effet des concentrations sur la sélectivité de l'AC membranaire

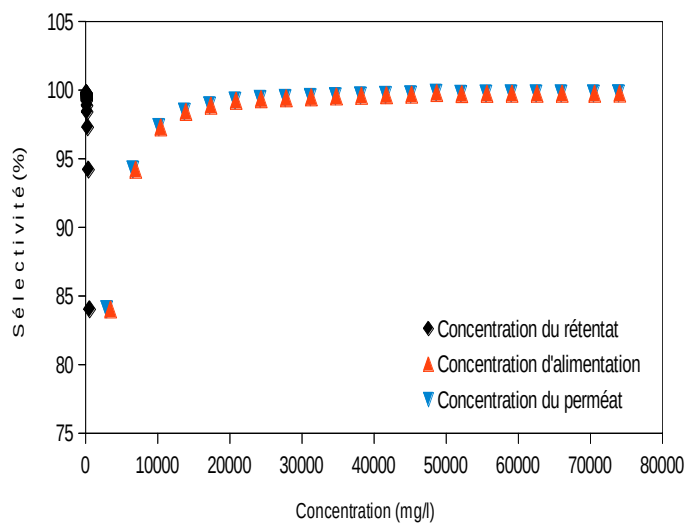


Figure II.21. Effet des concentrations sur la sélectivité du PC membranaire

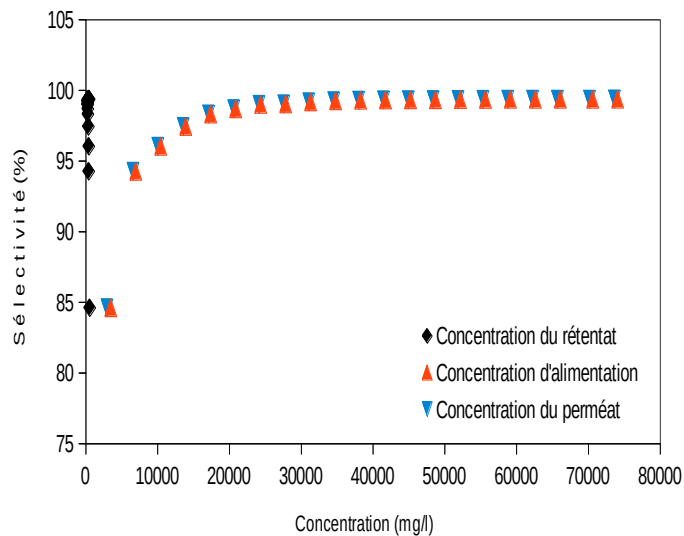


Figure II.22. Effet des concentrations sur la sélectivité du POM membranaire

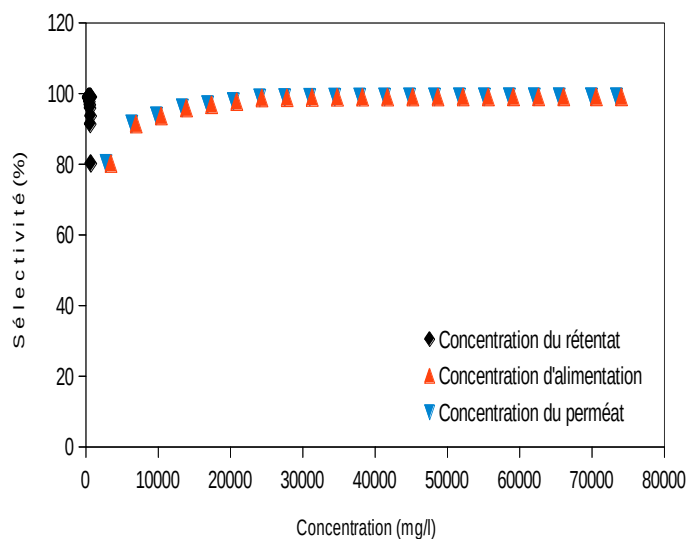


Figure II.23. Effet des concentrations sur la sélectivité du graphène membranaire

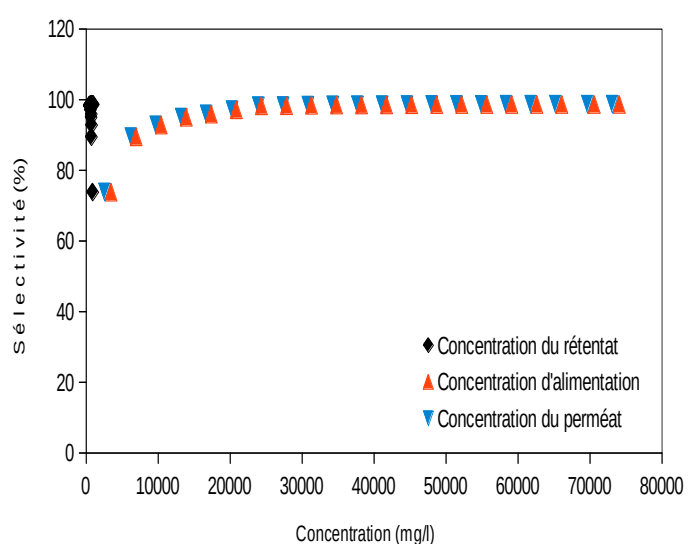


Figure II.24. Effet des concentrations sur la sélectivité du Fe_2SO_3 membranaire

Si la pression d'alimentation est égale à 13,6 atm, la sélectivité augmente rapidement pour obtenir des valeurs qui sont présentés dans le tableau II.15.

Tableau II.15. Valeurs de la sélectivité obtenue par les membranes pour la pression d'alimentation égale à 13,6 atm

Membrane	Sélectivité(%)
PEHD	98,82
PS	98,42
Nylon 6-6	98,74
PVC	98,93
PP	98,94
PMMA	98,46
PPD-T	97,35
AC	98,32
PC	98,41
POM	97,41
Graphène	95,92
Fe₂SO₃	95,03

D'après les figures [II.13-II.24], on peut déduire la pression d'alimentation, la sélectivité, la concentration d'alimentation, la concentration du perméat et la concentration du retentât au palier d'équilibre pour chaque membrane (tableau II.16).

Tableau II.16. Résultats obtenus au palier d'équilibre

	Sélectivité (%)	Pression d'alimentation (atm)	Concentration d'alimentation (g.l ⁻¹)	Concentration du perméat (g.l ⁻¹)	Concentration du retentât (g.l ⁻¹)
PEHD	99,88	58,5	59,1	59,07	0,071
PS	99,80	58,6	59,1	59,02	0,118
Nylon 6-6	99,77	58,6	59,1	59,0	0,136
PVC	99,43	58,6	59,1	58,8	0,33
PP	99,92	58,62	59,1	59,09	0,047
PMMA	99,76	58,62	59,1	59,00	0,14
PPD-T	99,28	58,62	59,1	58,7	0,425
AC	99,68	58,62	59,1	58,9	0,189
PC	99,74	58,62	59,1	58,9	0,153
POM	99,37	58,62	59,1	58,7	0,37
Graphène	99,05	58,62	59,1	58,6	0,50
Fe₂SO₃	98,65	62,07	62,6	61,8	0,80

Les figures suivantes [II.25-II.36] représentent la sélectivité en fonction de la basse pression du perméat pur qu'on a étudié :

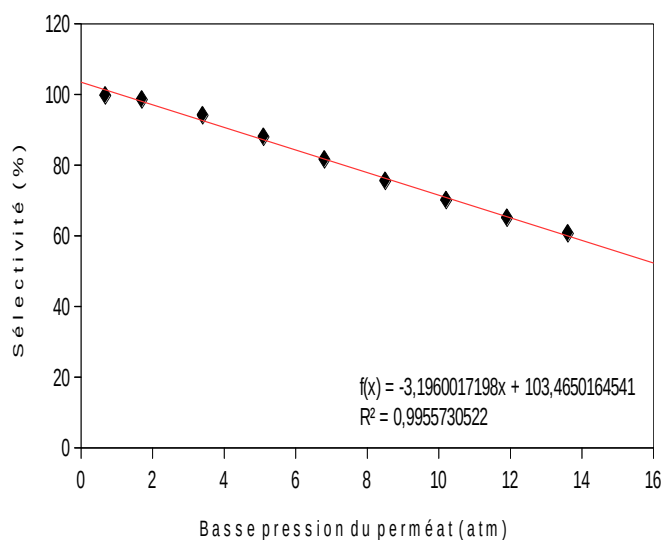


Figure II.25. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PEHD membranaire

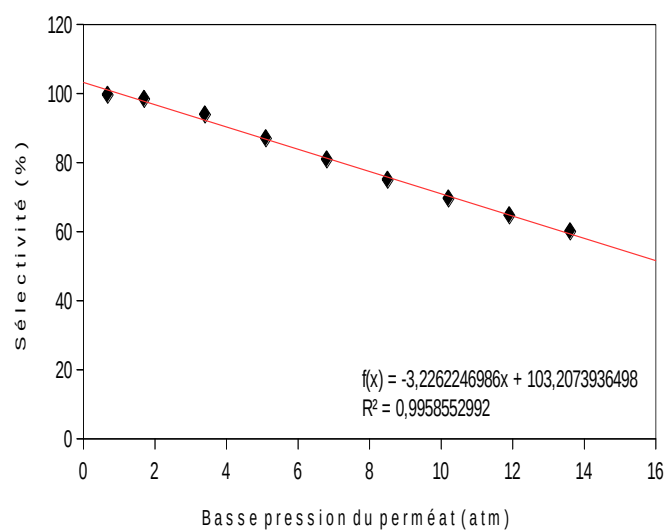


Figure II.26. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PS membranaire

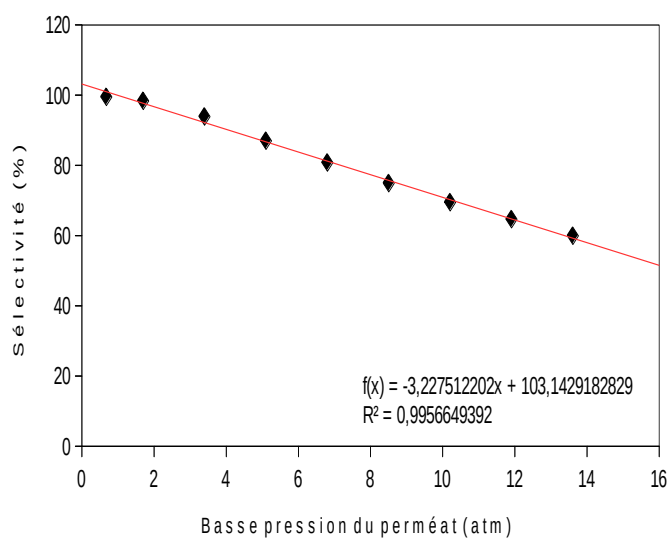


Figure II.27. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du Nylon 6-6 membranaire

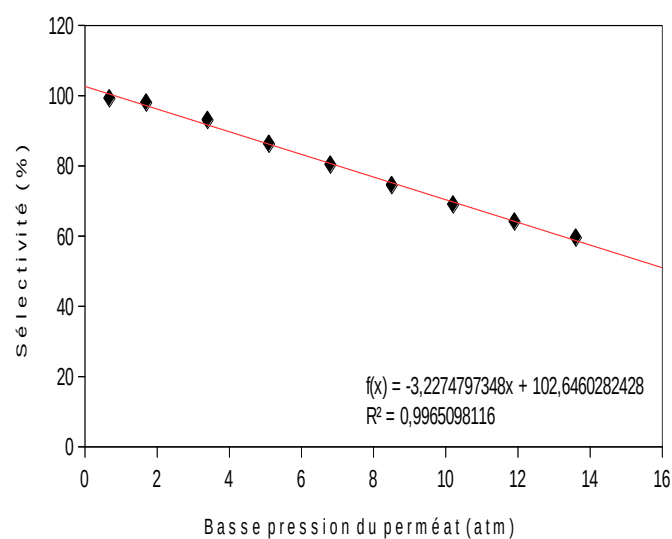


Figure II.28. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PVC membranaire

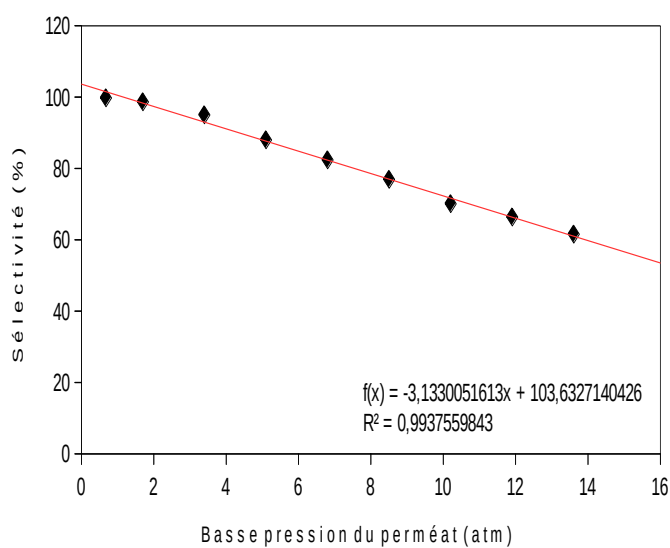


Figure II.29. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PP membranaire

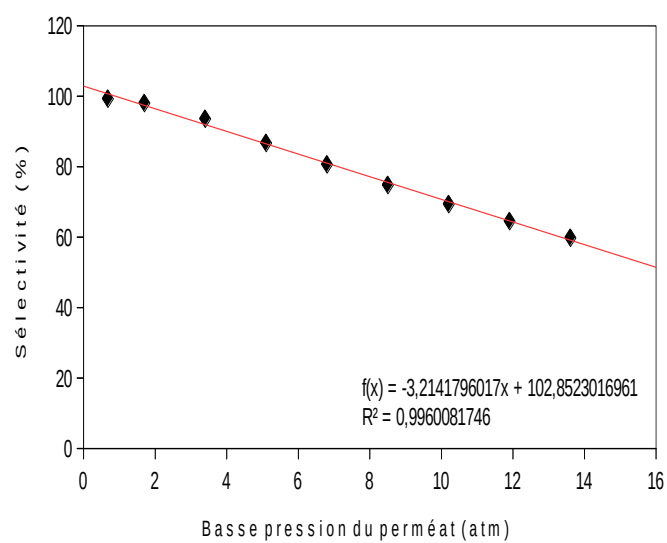


Figure II.30. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PMMA membranaire

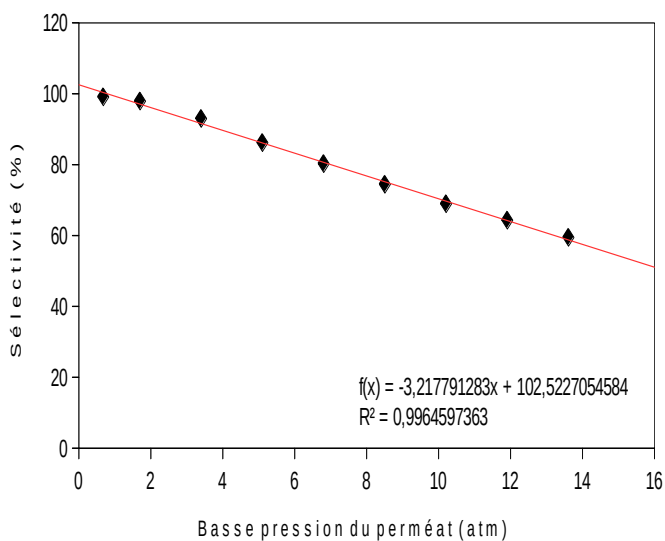


Figure II.31. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PPD-T membranaire

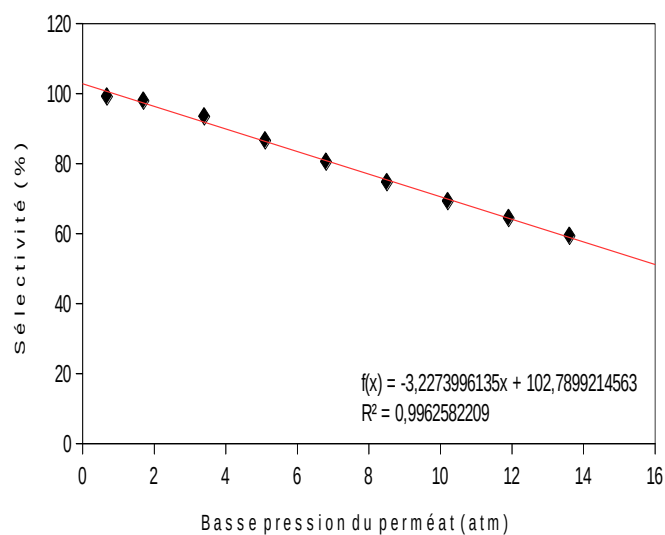


Figure II.32. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité de l'AC membranaire

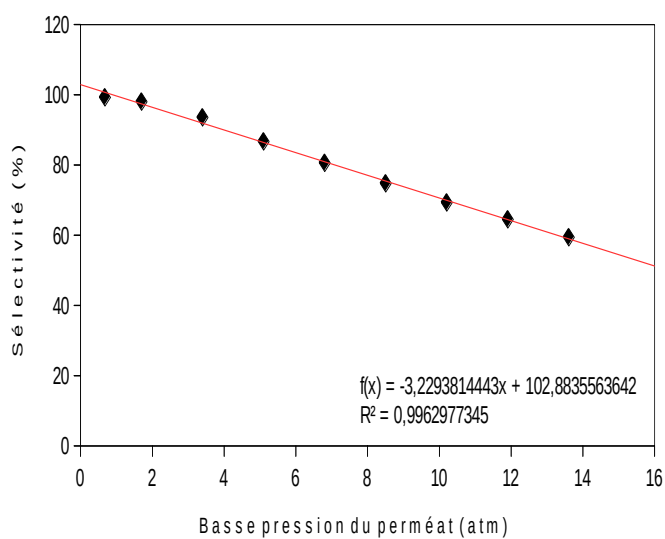


Figure II.33. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du PC membranaire

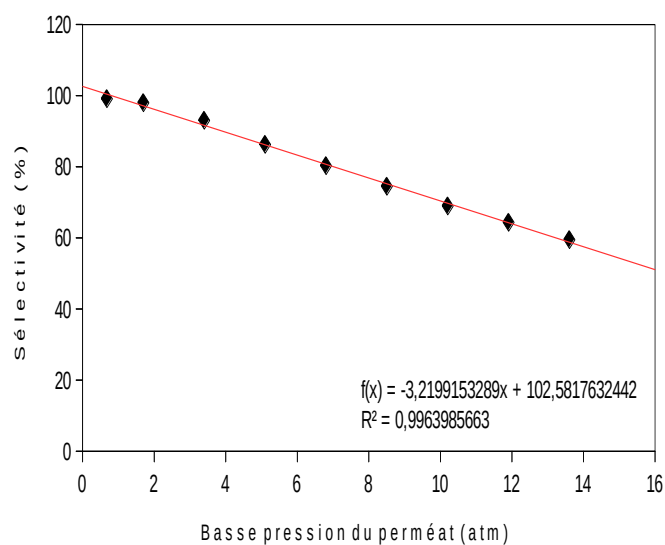


Figure II.34. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du POM membranaire

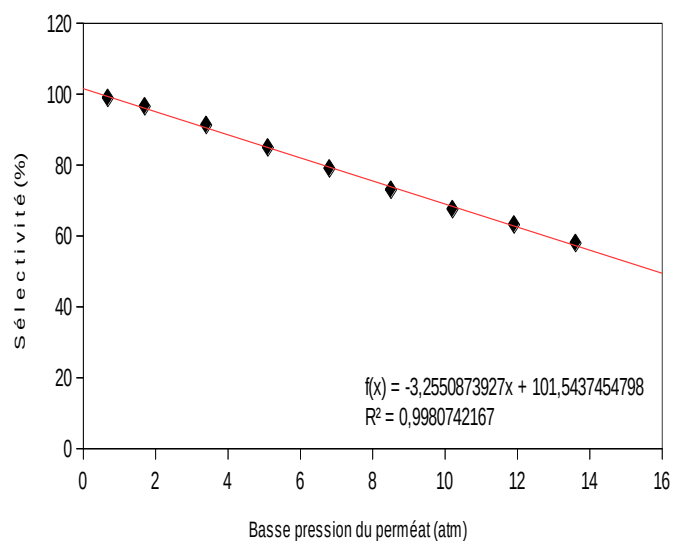


Figure II.35. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du Graphène membranaire

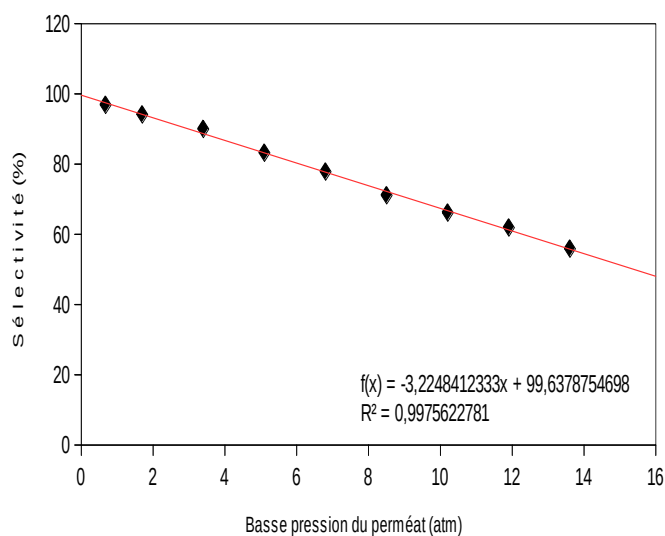


Figure II.36. Effet de la basse pression du perméat sur la sélectivité du Fe_2SO_3 membranaire

Les figures [II.25-II.36] montrent : la sélectivité diminue avec l'augmentation de la basse pression du perméat en raison de la saturation des pores de la membrane. C'est un phénomène de colmatage (formation d'un gâteau sur la surface de la membrane).

En fin, on passe à l'effet de la température sur la sélectivité qui a été réalisé à une pression d'alimentation de 30 atm avec une basse pression du perméat de 0,7 atm.

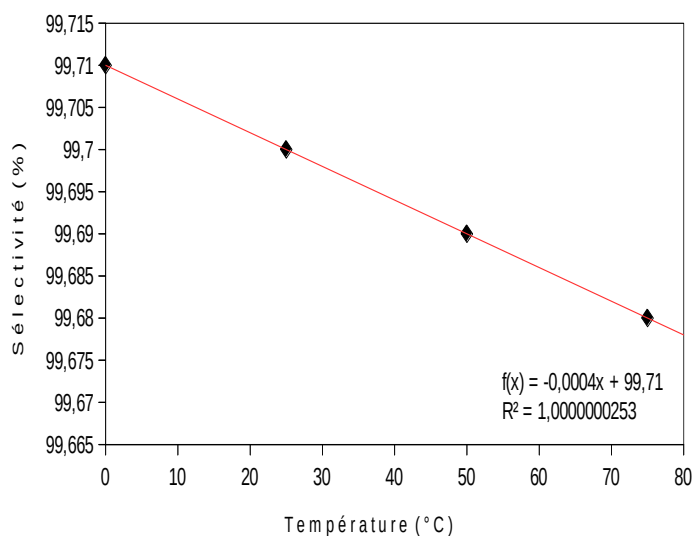


Figure II.37. Effet de la température sur la sélectivité du PEHD membranaire

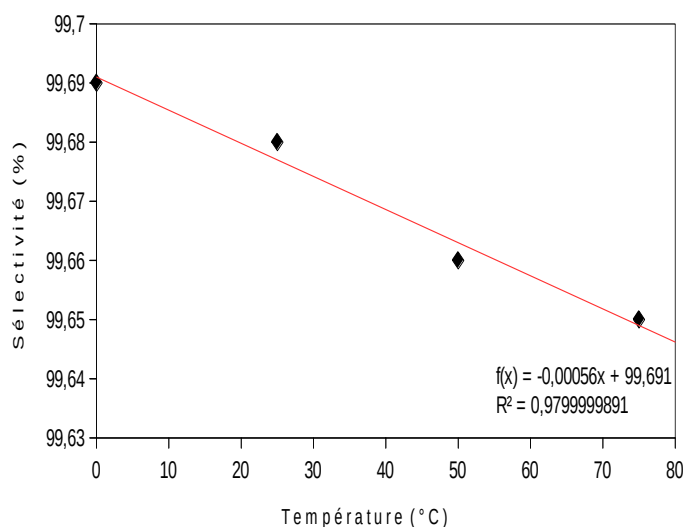


Figure II.38. Effet de la température sur la sélectivité duPS membranaire

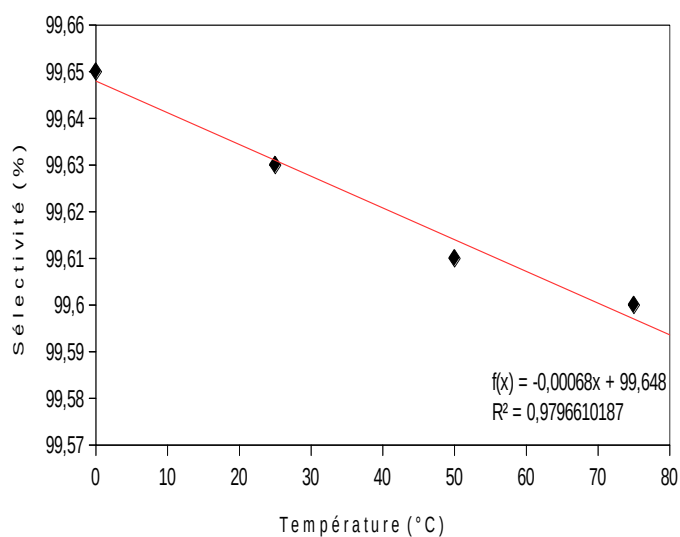


Figure II.39. Effet de la température sur la sélectivité du Nylon 6-6 membranaire

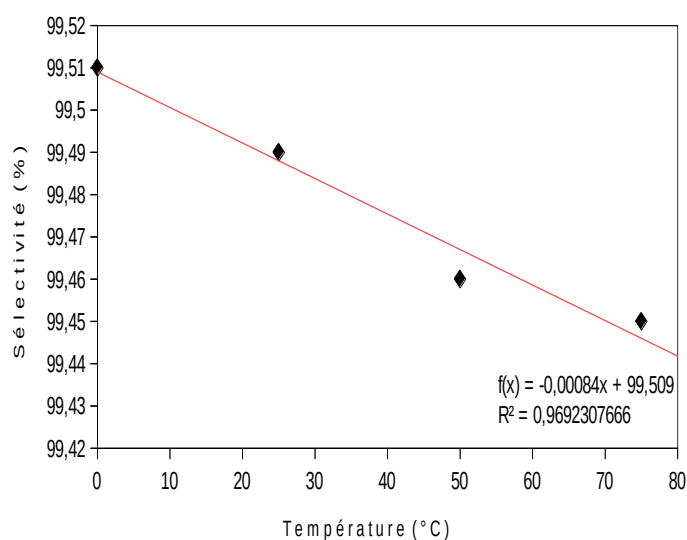


Figure II.40. Effet de la température sur la sélectivité du PVC membranaire

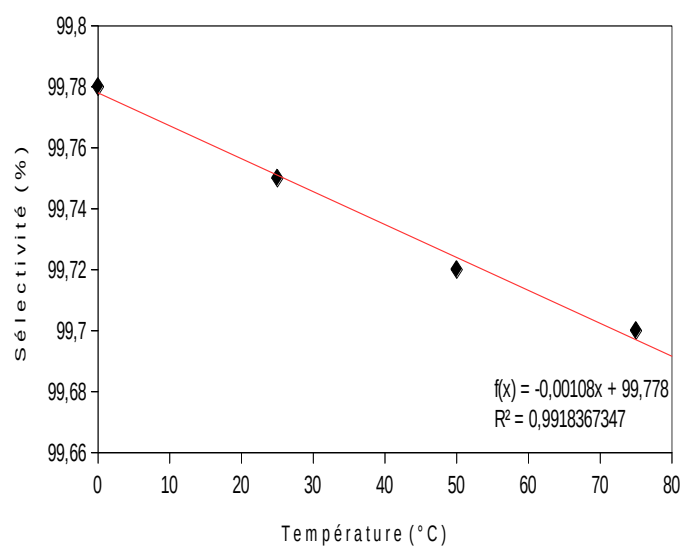


Figure II.41. Effet de la température sur la sélectivité du PP membranaire

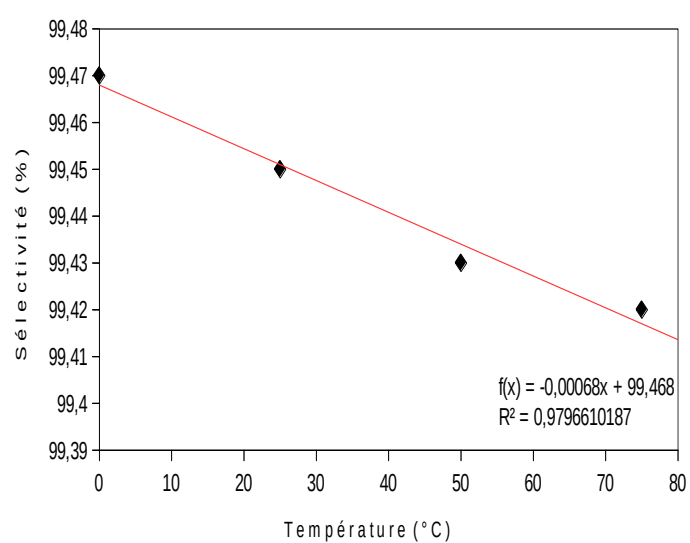


Figure II.42. Effet de la température sur la sélectivité du PMMA membranaire

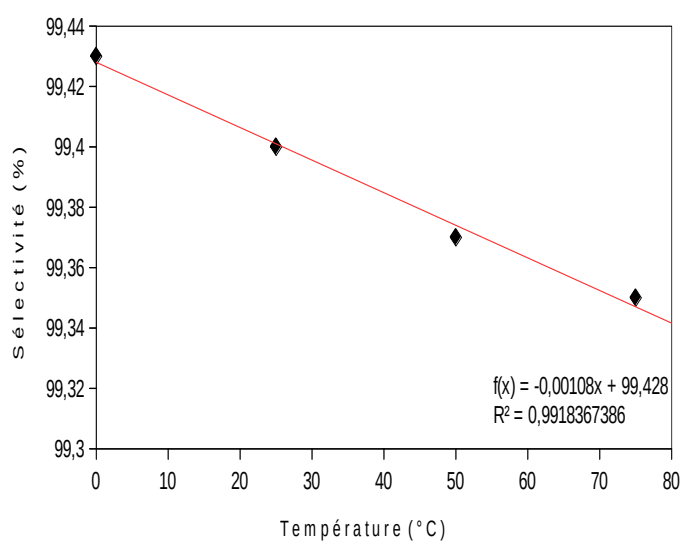


Figure II.43. Effet de la température sur la sélectivité du PPD-T membranaire

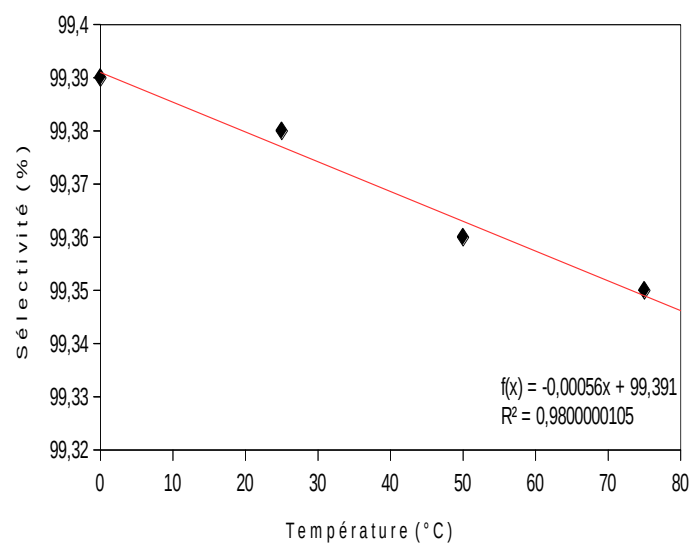


Figure II.44. Effet de la température sur la sélectivité de l'AC membranaire

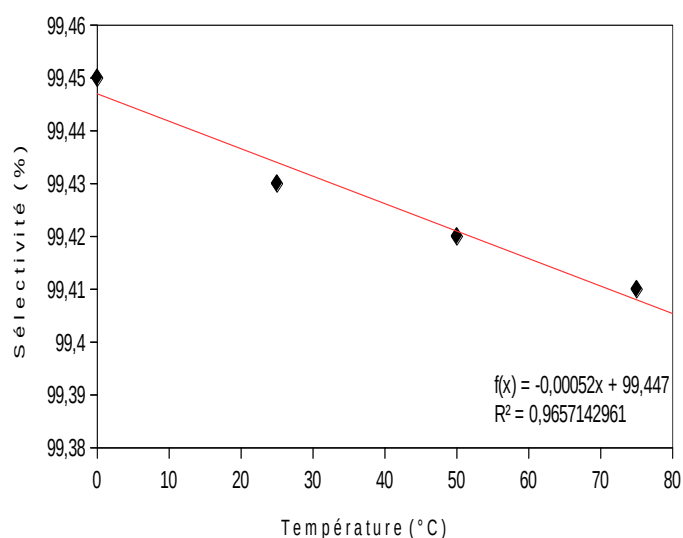


Figure II.45. Effet de la température sur la sélectivité du PC membranaire

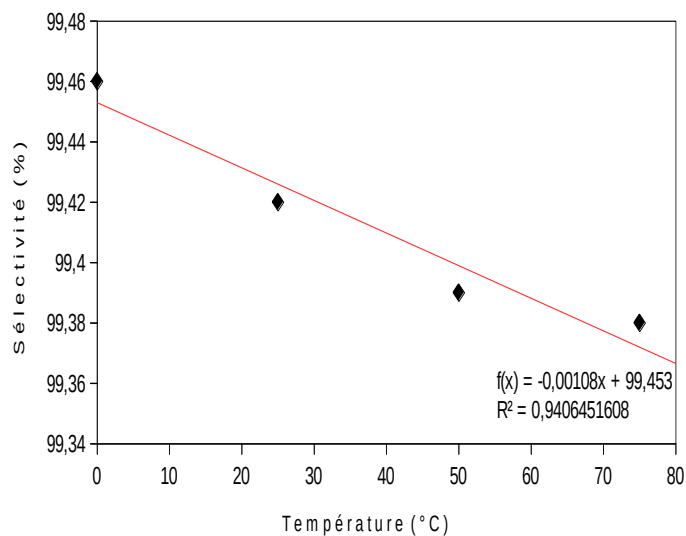


Figure II.46. Effet de la température sur la sélectivité du POM membranaire

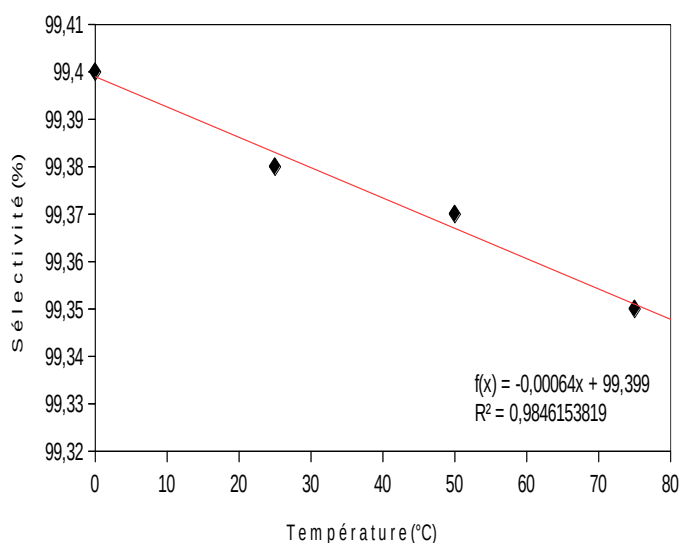


Figure II.47. Effet de la température sur la sélectivité du graphène membranaire

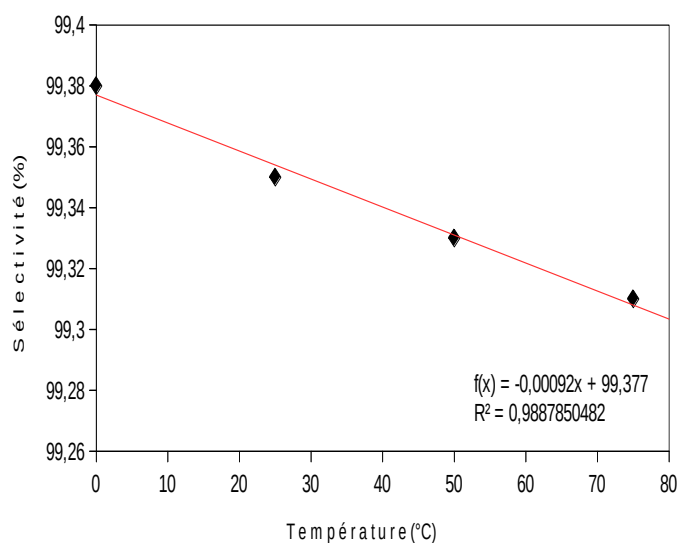


Figure II.48. Effet de la température sur la sélectivité du Fe₂SO₃ membranaire

La sélectivité diminue linéairement et de façon monotone en fonction de la température ($R^2 \approx 1$). Ce comportement était attendu lorsque la taille des pores de la membrane est plus grande en raison du traitement thermique. En pratique, ce phénomène est attribué à la rupture des liaisons chimiques secondaires au sein de la membrane. Et les membranes PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC, POM, graphène et Fe₂SO₃ ne retiennent plus les molécules H₂S (les figures [II.37-II.48]) [58].

Chapitre III. Energies d'adsorption et modèles isotherme

III.1. Energies associées au processus d'adsorption

Les conditions de travail suivies pour les calculs sont présentées dans le tableau III.1 :

Tableau III.1. Conditions de travail utilisées pour PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC, POM, graphène et Fe₂SO₃ membranaires

T (°C)	Basse pression du perméat P ₀ (atm)	Pression d'alimentation P (atm)
0	0,7	30
25	0,7	30
50	0,7	30
75	0,7	30

Le coefficient de distribution K_d caractérisant l'affinité entre les adsorbants (PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC, POM, graphène et Fe₂SO₃) et le gaz H₂S peut être traduit sous forme d'équation de la manière suivante:

$$K_d = \left(\frac{C_i}{C_e} \right) \times \left(\frac{V_g}{m} \right) \quad (\text{III.1})$$

Où C_i et C_e sont les concentrations initiales et résiduelles de soluté en (mg l⁻¹) à l'équilibre, m (gr) est la masse de l'adsorbant et V_g (ml) est le volume de gaz [55].

L'énergie libre ΔG, l'enthalpie ΔH et l'entropie ΔS de l'adsorption du H₂S sur la membrane peuvent être calculées à l'aide de l'équation III.2 dérivée de l'équation III.1.

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (\text{III.2})$$

Où R est la constante de gaz molaire et T (k) est la température [58, 59].

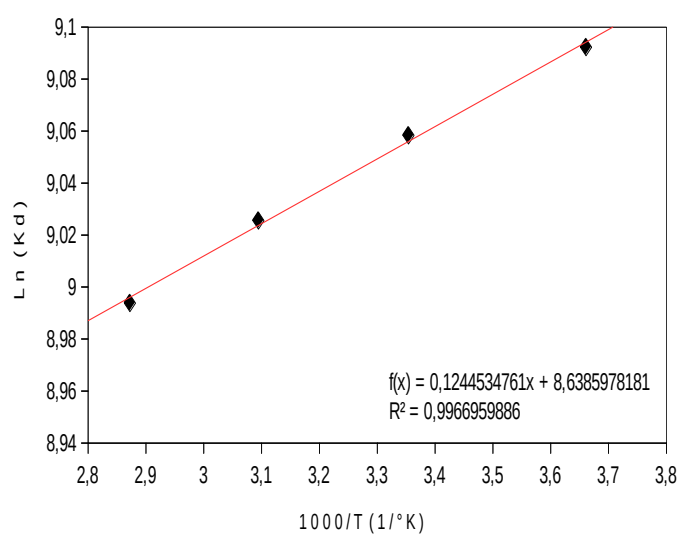


Figure III.1. Effet de la température sur la sorption du H₂S par le PEHD membranaire

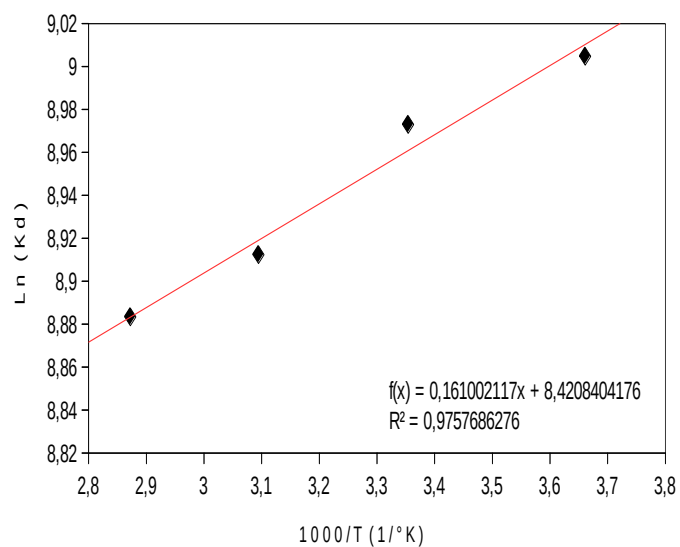


Figure III.2. Effet de la température sur la sorption du H₂S par le PS membranaire

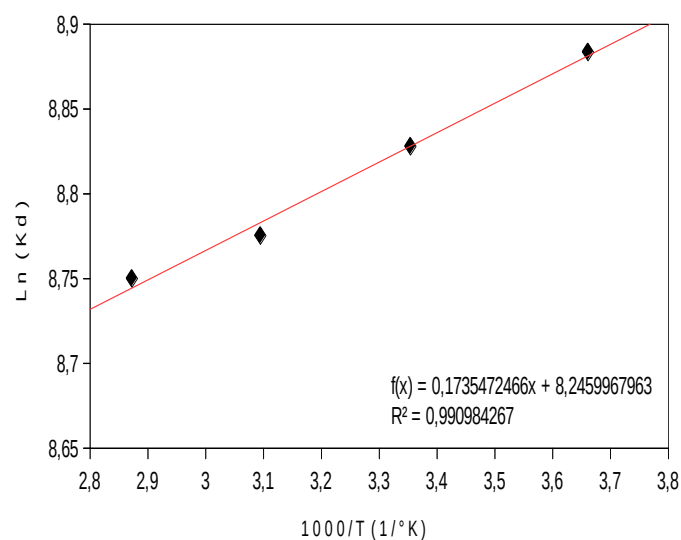


Figure III.3. Effet de la température sur la sorption du H₂S par le Nylon 6-6 membranaire

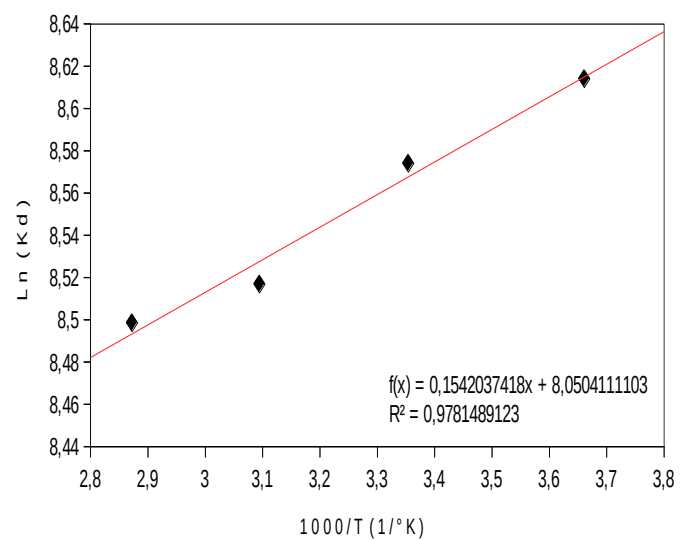


Figure III.4. Effet de la température sur la sorption du H₂S par le PVC membranaire

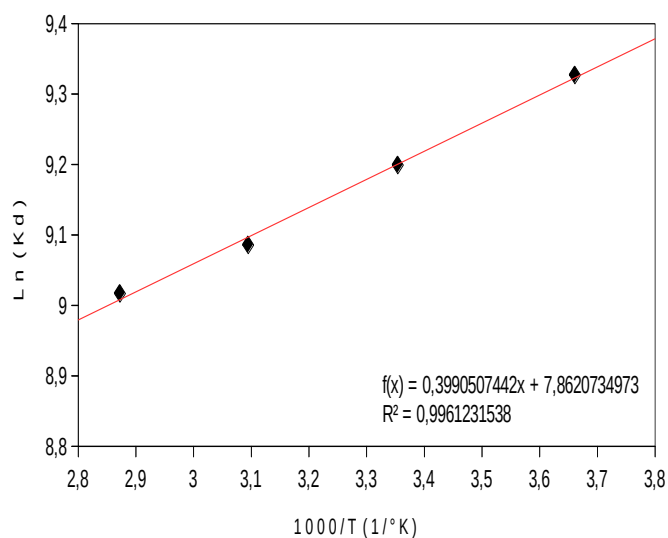


Figure III.5. Effet de la température sur la sorption du H₂S par le PP membranaire

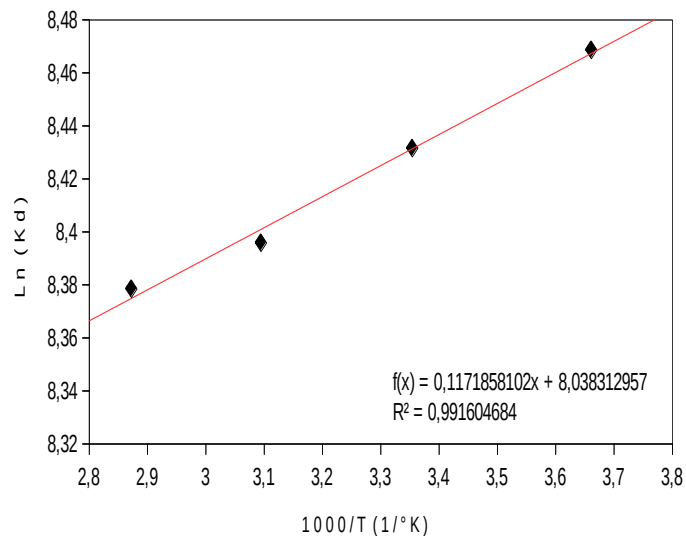


Figure III.6. Effet de la température sur la sorption du H₂S par le PMMA membranaire

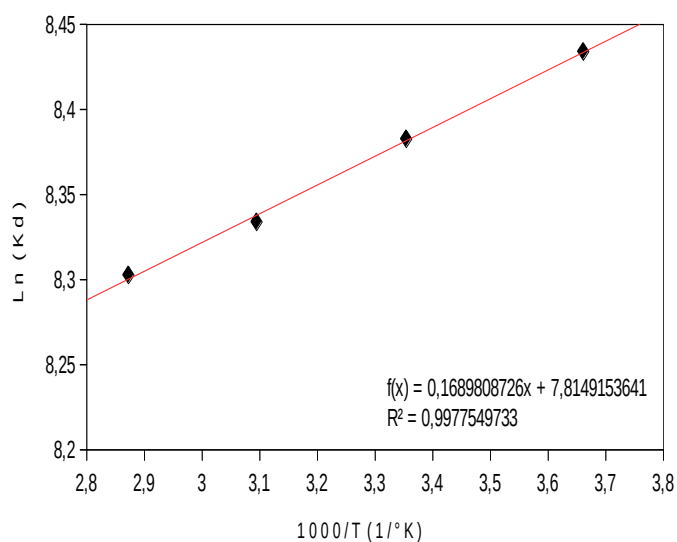


Figure III.7. Effet de la température sur la sorption du H₂S par le PPD-T membranaire

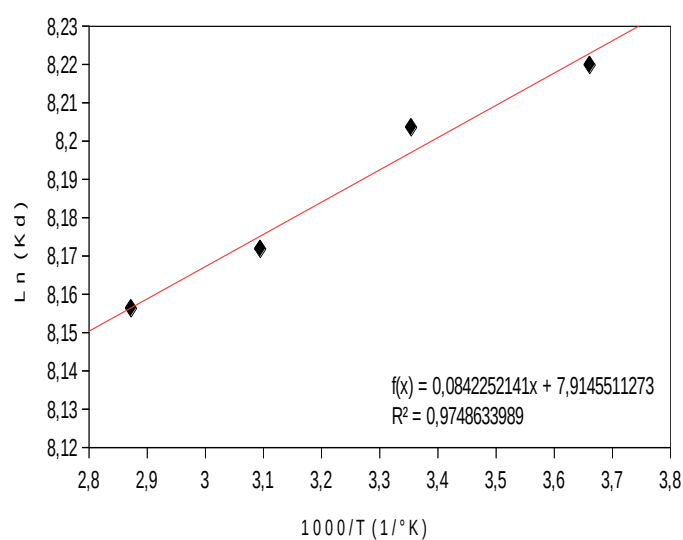


Figure III.8. Effet de la température sur la sorption du H₂S par l'AC membranaire

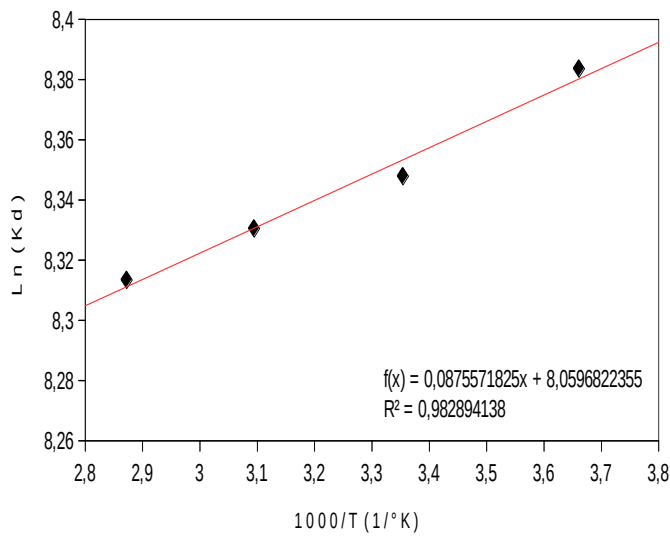


Figure III.9. Effet de la température sur la sorption du H₂S par le PC membranaire

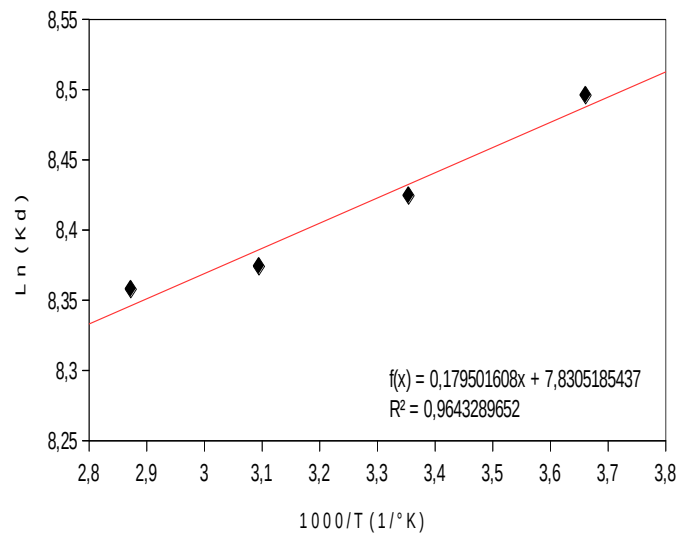


Figure III.10. Effet de la température sur la sorption du H₂S par le POM membranaire

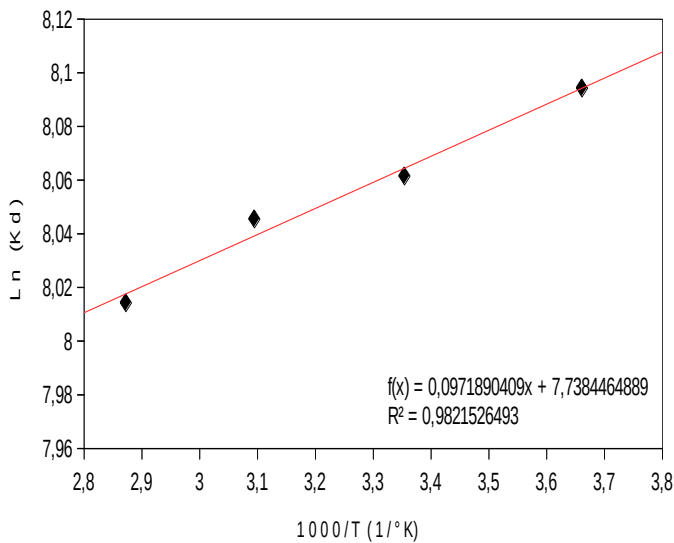


Figure III.11. Effet de la température sur la sorption du H₂S par le graphène membranaire

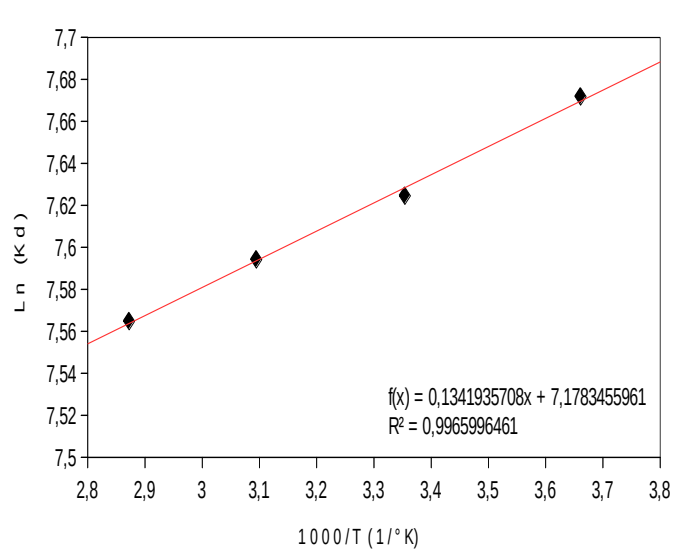


Figure III.12. Effet de la température sur la sorption du H₂S par le Fe₂SO₃ membranaire

Les allures du $\ln(K_d)$ en fonction de $1000/T$ (les figures [III.1-III.12]) donnent des droites avec des pentes positives et des ordonnées à l'origine correspondant à $(-\Delta H/R)$ et à $(\Delta S/R)$ respectivement.

Les tableaux [III.2-III.13] présentent les paramètres thermodynamiques calculés à l'aide des enthalpies libres.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.3}) \text{ [60].}$$

Tableau III.2. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H₂S sur le PEHD membranaire

		ΔG^0 (KJ/mol)			
ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	273.15 K	298.15 K	323.15 K	348.15 K
71,78	-1,034	-20,64	-22,435	-24,23	-26,024

Tableau III.3. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H₂S sur le PS membranaire

		ΔG^0 (KJ/mol)			
ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	273.15 K	298.15 K	323.15 K	348.15 K
69,977	-1,337	-20,45	-22,2	-23,95	-25,7

Tableau III.4. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H₂S sur le Nylon 6-6 membranaire

		ΔG^0 (KJ/mol)			
ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	273.15 K	298.15 K	323.15 K	348.15 K
68,524	-1,442	-20,16	-21,872	-23,585	-25,30

Tableau III.5. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H₂S sur le PVC membranaire

		ΔG^0 (KJ/mol)			
ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	273.15 K	298.15 K	323.15 K	348.15 K
66,898	-1,2814	-19,55	-21,227	-22,90	-24,572

Tableau III.6. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H₂S sur le PP membranaire

		ΔG^0 (KJ/mol)			
ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	273.15 K	298.15 K	323.15 K	348.15 K
65,33	-3,315	-21,16	-22,8	-24,43	-26,06

Tableau III.7. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H₂S sur le PMMA membranaire

		ΔG^0 (KJ/mol)			
ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	273.15 K	298.15 K	323.15 K	348.15 K
66,8	-0,974	-19,22	-20,89	-22,56	-24,23

Tableau III.8. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H₂S sur le PPD-T membranaire

		ΔG^0 (KJ/mol)			
ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	273.15 K	298.15 K	323.15 K	348.15 K
64,94	-1,404	-19,142	-20,766	-22,39	-24,01

Tableau III.9. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H₂S sur l'AC membranaire

		ΔG^0 (KJ/mol)			
ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	273.15 K	298.15 K	323.15 K	348.15 K
65,77	-0,699	-18,664	-20,31	-21,95	-23,597

Tableau III.10. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H₂S sur le PC membranaire

		ΔG^0 (KJ/mol)			
ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	273.15 K	298.15 K	323.15 K	348.15 K
66,976	-0,727	-19,021	-20,696	-22,37	-24,045

Tableau III.11. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H₂S sur le POM membranaire

		ΔG^0 (KJ/mol)			
ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	273.15 K	298.15 K	323.15 K	348.15 K
65,072	-1,492	-19,26	-20,89	-22,52	-24,15

Tableau III.12. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H₂S sur le graphène membranaire

		ΔG^0 (KJ/mol)			
ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	273.15 K	298.15 K	323.15 K	348.15 K
64,31	-0,809	-18,37	-19,98	-21,60	-23,20

Tableau III.13. Paramètres thermodynamiques calculés pour la sorption du H₂S sur le Fe₂SO₃ membranaire

		ΔG^0 (KJ/mol)			
ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (KJ/mol)	273.15 K	298.15 K	323.15 K	348.15 K
59,65	-1,115	-17,41	-18,90	-20,39	-21,88

- Les valeurs négatives de ΔG indiquent que le processus d'élimination des molécules du H₂S (adsorption) a eu lieu d'une façon spontanée et favorable.

- Les valeurs négatives de l'enthalpie ΔH montrent que le processus est exothermique.
- Les valeurs de l'enthalpie qui sont inférieures de 40 KJ/mol indiquent que le processus de fixation du H_2S sur les membranes PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC, POM, graphène et Fe_2SO_3 est probablement un phénomène de physisorption.

III.2. Modèles isothermes d'adsorption

III.2.1. Modèle de LANGMUIR

L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques. Elle s'exprime par :

$$q_e = \frac{q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (\text{III.4})$$

Ou sous sa forme linéaire :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \times C_e + \frac{1}{q_{\max} \times K_L} \quad (\text{III.5})$$

Avec,

- C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat en mg l^{-1} .
- $q_{\max}(\text{mg.g}^{-1})$: la quantité de la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant sur l'adsorbat.
- $K_L (\text{L.mg}^{-1})$: la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'affinité des sites de surface pour l'adsorbat et à l'énergie d'adsorption et est égale au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.
- q_e est une quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg g^{-1} ou mmol g^{-1}) (les figures [III.13-III.24]).

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour la description de la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (m) et la concentration correspondante (C_e) [56, 57].

Avec l'utilisation de l'équation III.3, on trace l'allure $C_e/q_e = f(C_e)$:

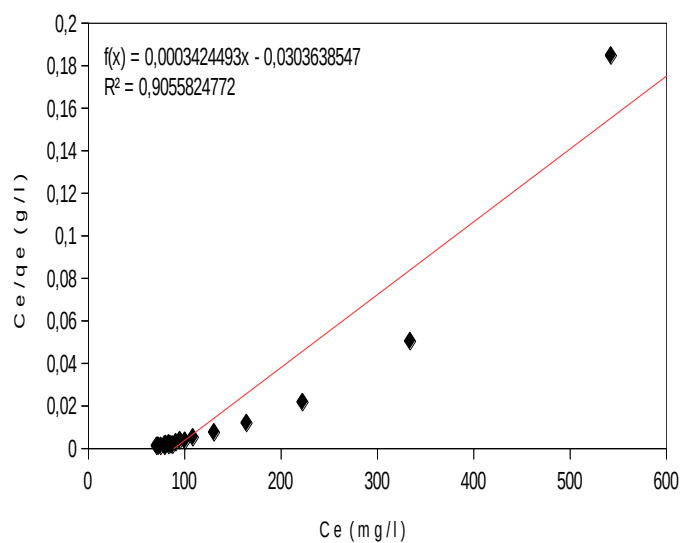


Figure III.13. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par le PEHD membranaire

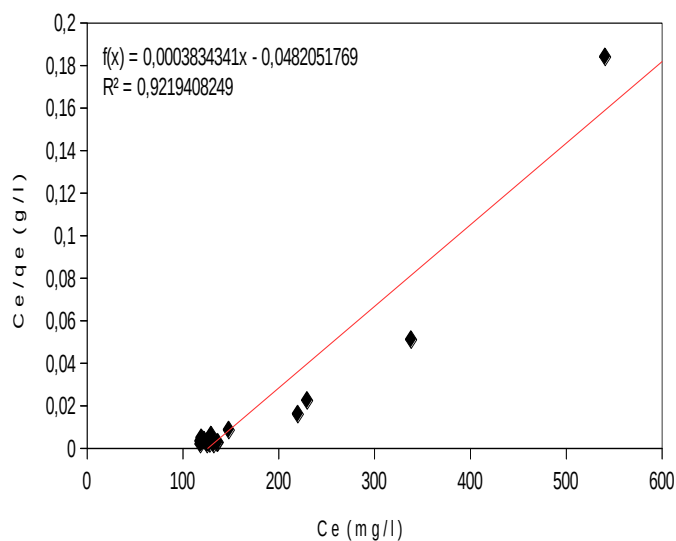


Figure III.14. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par le PS membranaire

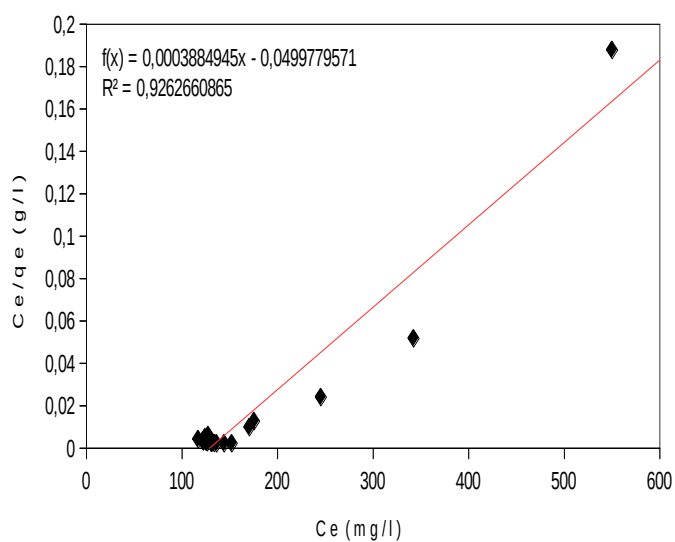


Figure III.15. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par le Nylon 6-6 membranaire

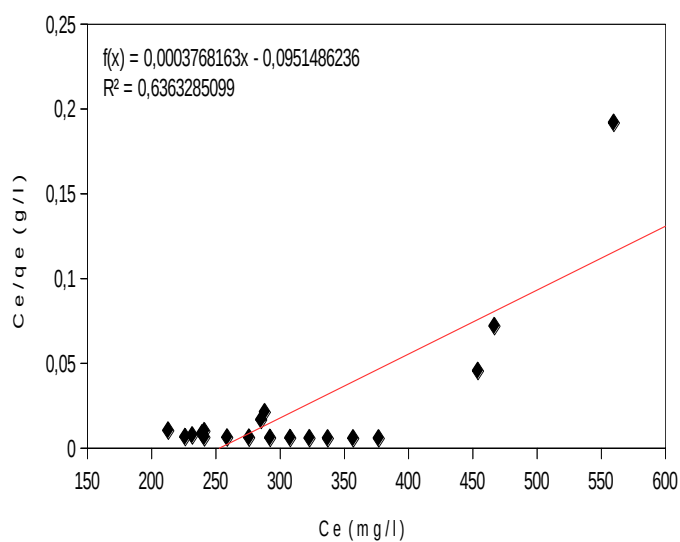


Figure III.16. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par le PVC membranaire

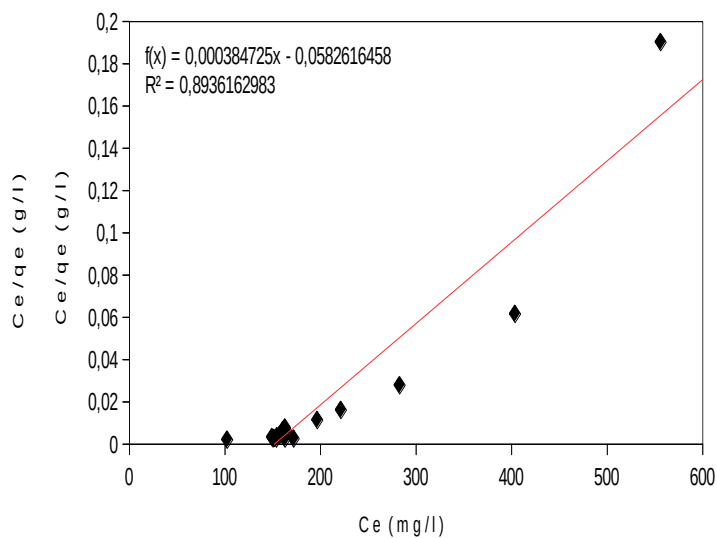


Figure III.17. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par le PP membranaire

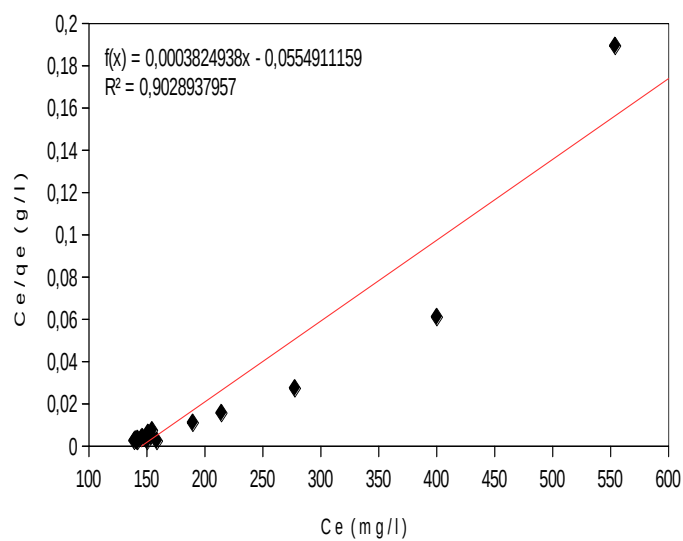


Figure III.18. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par le PMMA membranaire

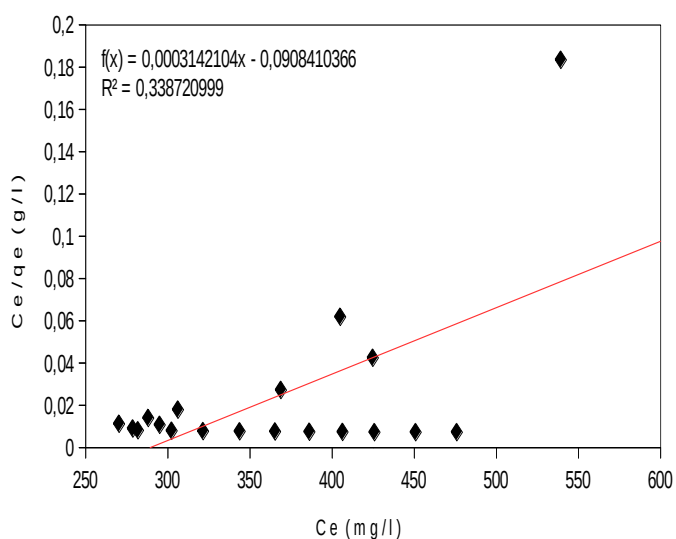


Figure III.19. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par le PPD-T membranaire

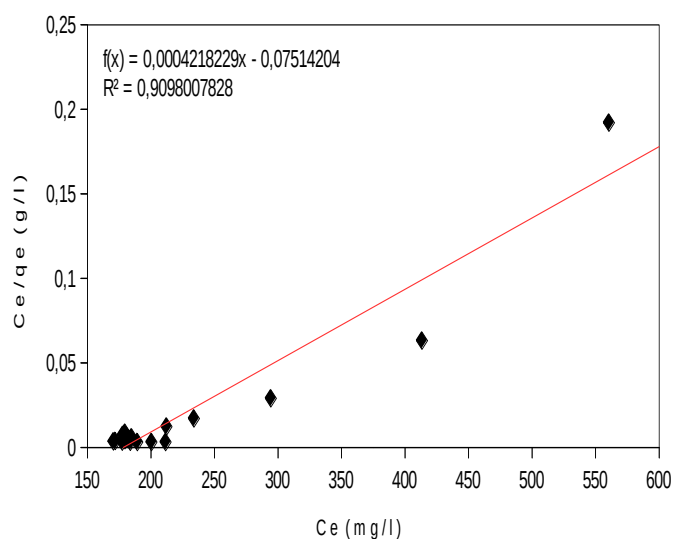


Figure III.20. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par l'AC membranaire

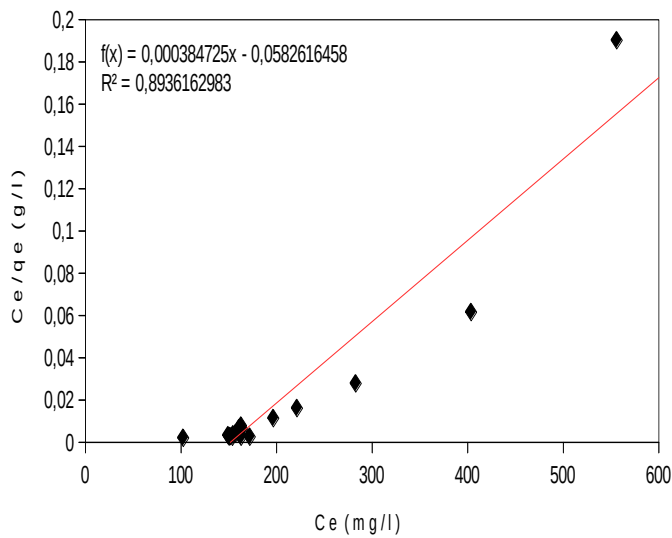


Figure III.21. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par le PC membranaire

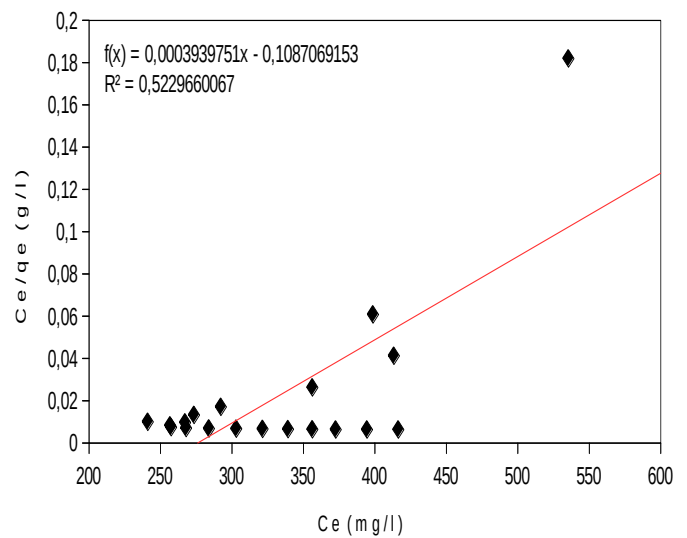


Figure III.22. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par le POM membranaire

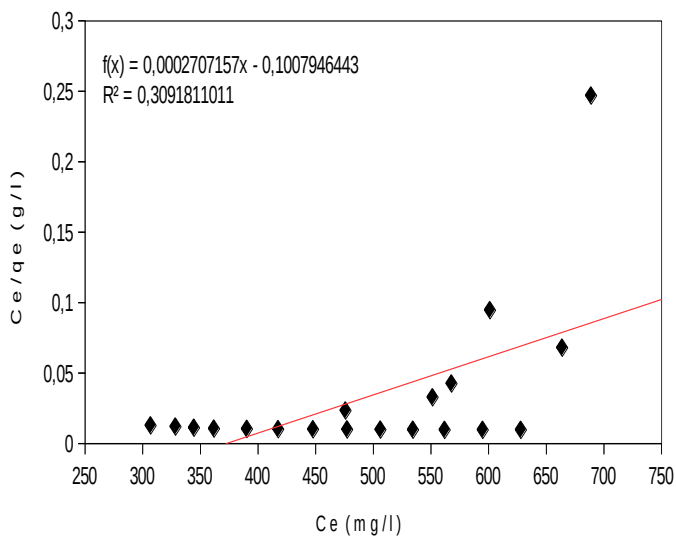


Figure III.23. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par le graphène membranaire

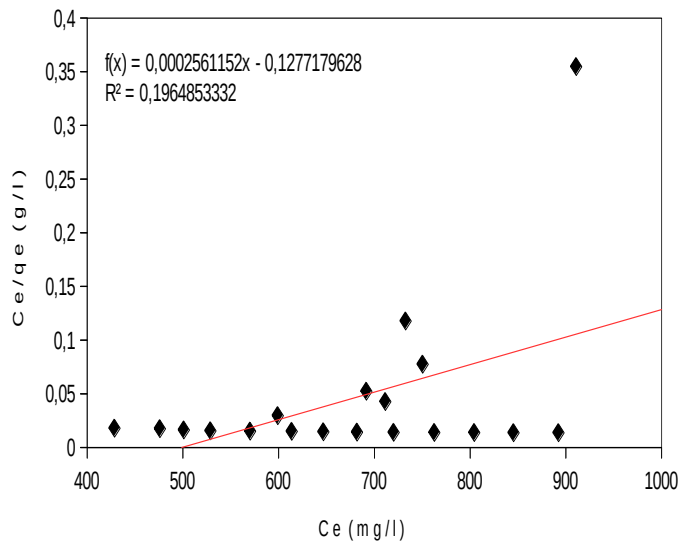


Figure III.24. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par le Fe₂SO₃ membranaire

III.2.2 Modèle d'ELOVICH

La relation d'Elovich (1962) diffère de celle de Langmuir au sujet de l'évolution des sites d'adsorption. Le nombre de site disponible varie dans ce modèle de manière exponentielle au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches (les figures [III.25-III.36]).

L'isotherme d'Elovich s'exprime par la relation :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \times \ln t \quad (\text{III.6})$$

Où:

- α : le taux d'adsorption initiale en ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$).
- β : constante liée à la surface extrinsèque et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g mg^{-1}).
- avec un temps initial égale à $t_0 = \frac{1}{(\alpha + \beta)}$ (III.7)

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour la description de la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (m) à la concentration correspondante (C_e) [56, 57].

Avec l'utilisation de l'équation III.3, on trace les courbes $q_e = f(\ln(t))$:

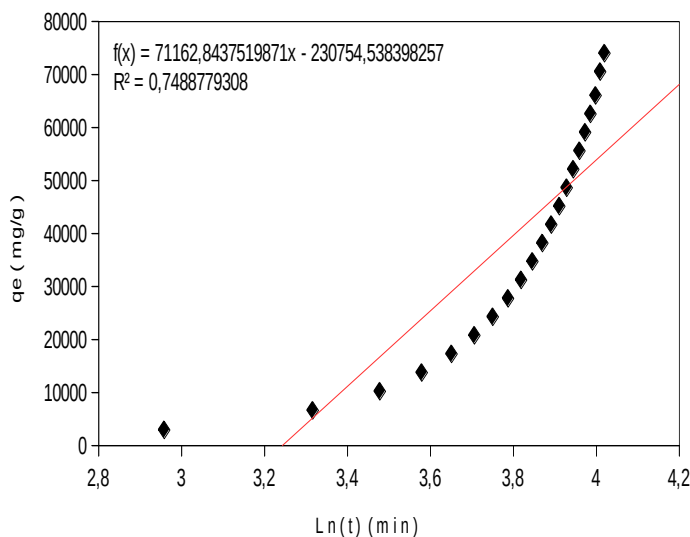


Figure III.25. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H_2S par le PEHD membranaire

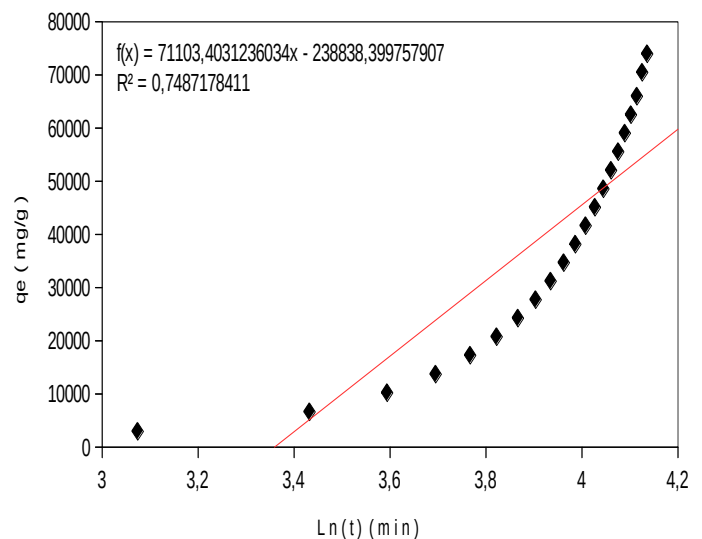


Figure III.26. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H_2S par le PS membranaire

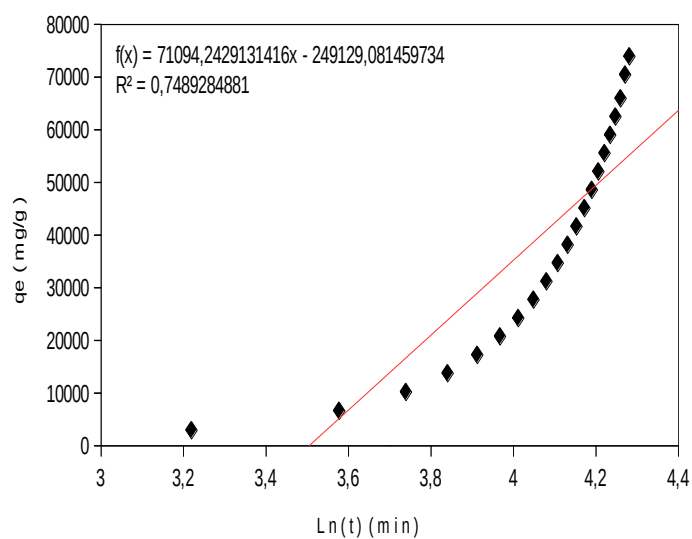


Figure III.27. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H₂S par le Nylon 6-6 membranaire

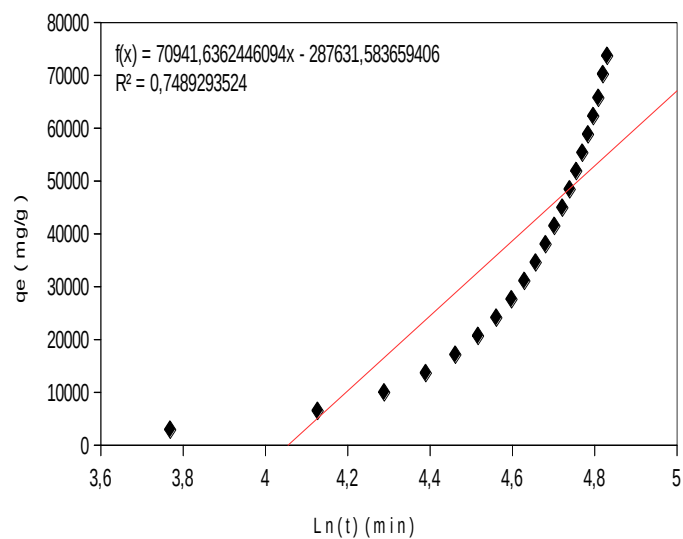


Figure III.28. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H₂S par le PVC membranaire

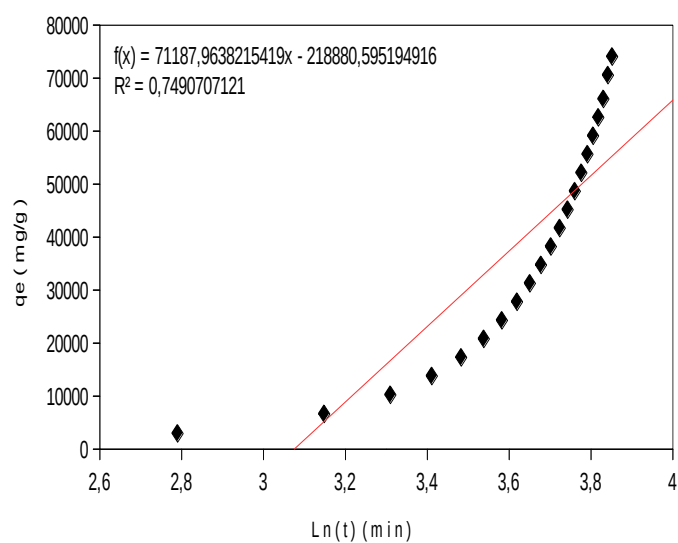


Figure III.29. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H₂S par le PP membranaire

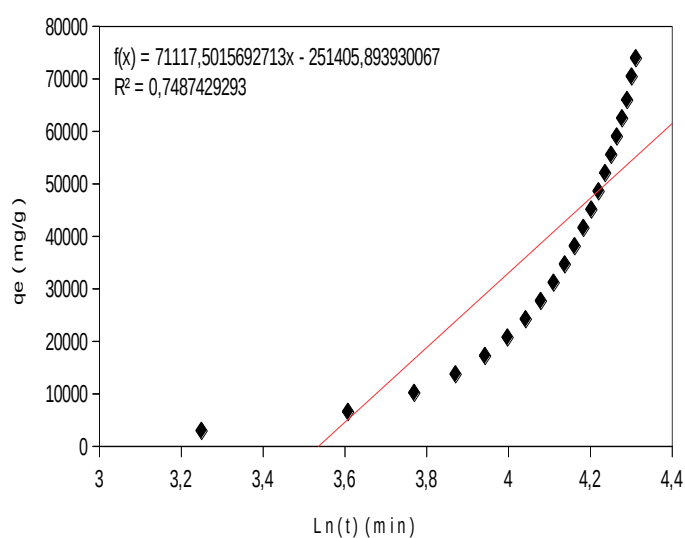


Figure III.30. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H₂S par le PMMA membranaire

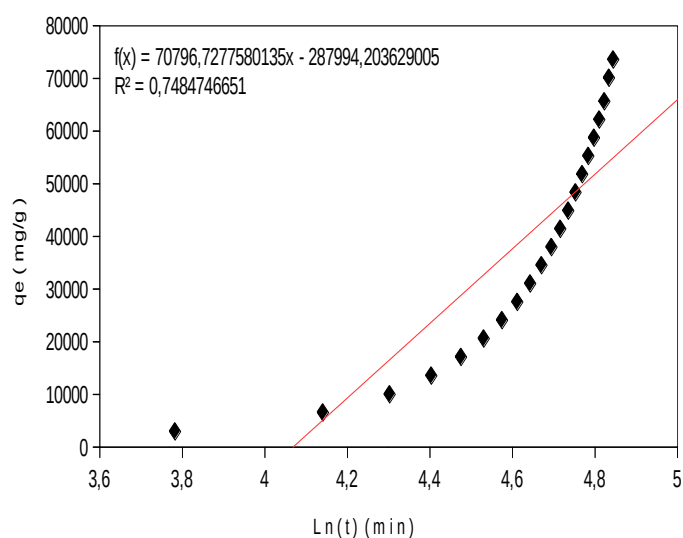


Figure III.31. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H₂S par le PPD-T membranaire

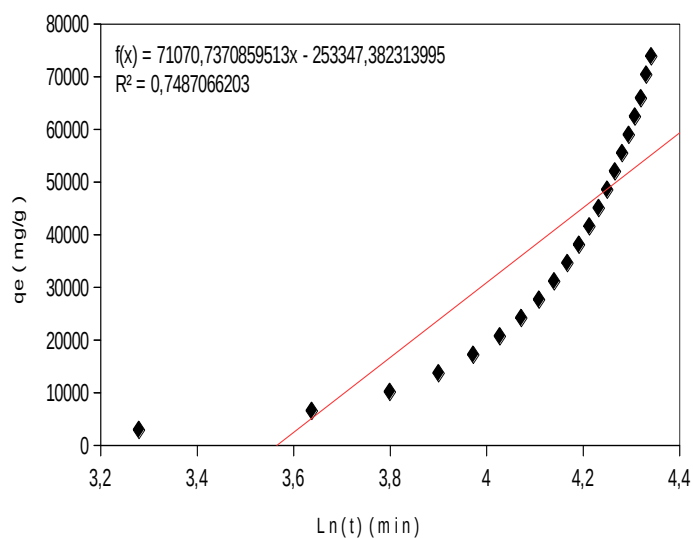


Figure III.32. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H₂S par l'AC membranaire

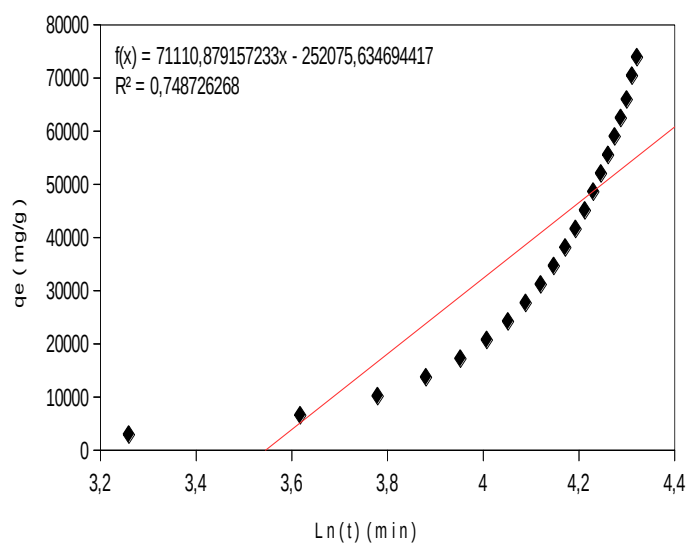


Figure III.33. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H₂S par le PC membranaire

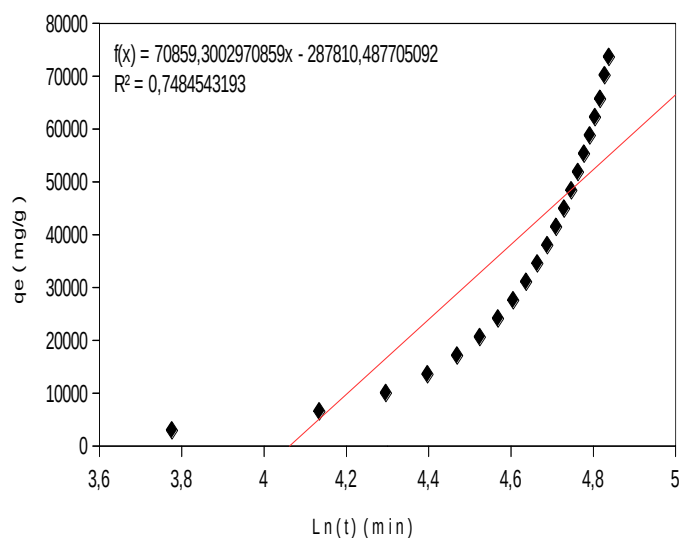


Figure III.34. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H₂S par le POM membranaire

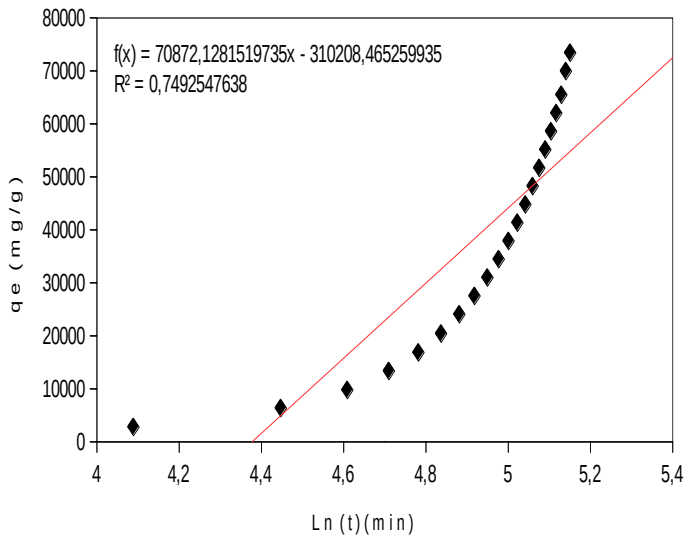


Figure III.35. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H₂S par le graphène membranaire

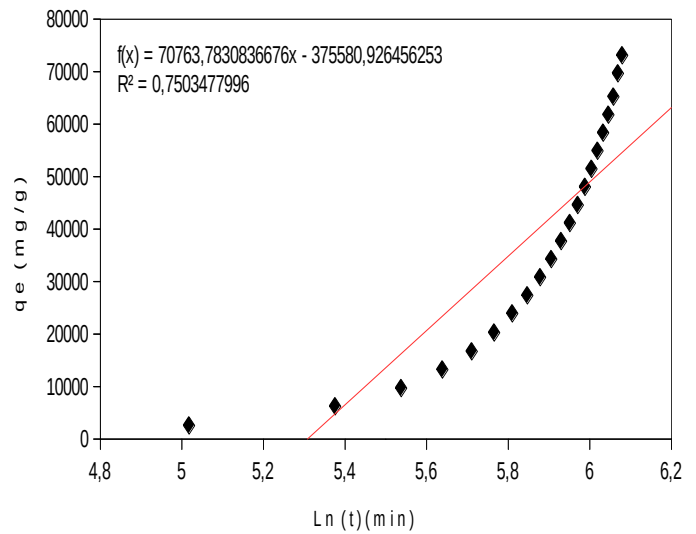


Figure III.36. Isotherme d'adsorption d'Elovich du H₂S par le Fe₂SO₃ membranaire

III.2.3. Le mode de HENRY

Dans ce premier mode de sorption, décrit par HENRY, le gaz se comporte comme un gaz parfait et la quantité de gaz dissout est directement proportionnelle à la pression appliquée par le gaz (Figures [III.37-III.48]) :

$$C = K_D \times P \quad (\text{III.8})$$

Où :

C : Concentration du gaz sorbé.

K_D : Pente de la droite, appelée constante de Henry qui est dans ce cas égal au coefficient de solubilité S ; P : Pression du gaz [61].

Les molécules du gaz acide H₂S sont dispersées aléatoirement dans la matrice (les pores des membranes). Il n'existe pas dans les membranes : PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC, POM, graphène et Fe₂SO₃ de sites préférentiels où se concentrent des molécules de gaz H₂S, de par les interactions membranes - H₂S fortes.

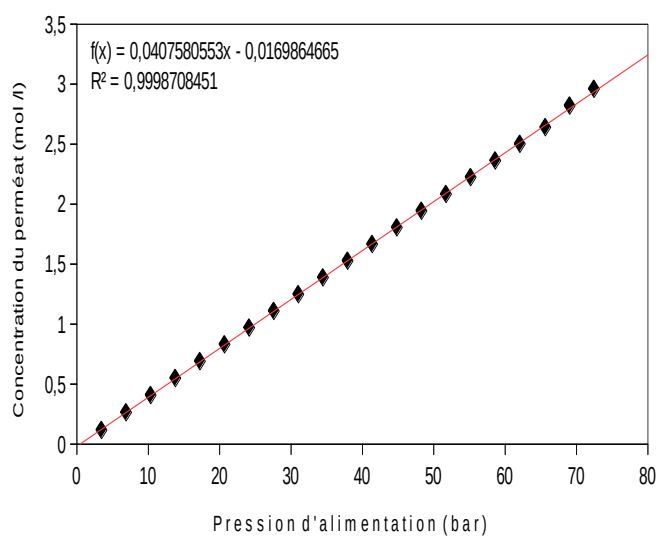


Figure III.37. Isotherme d'adsorption de HENRY du H_2S par le PEHD membranaire

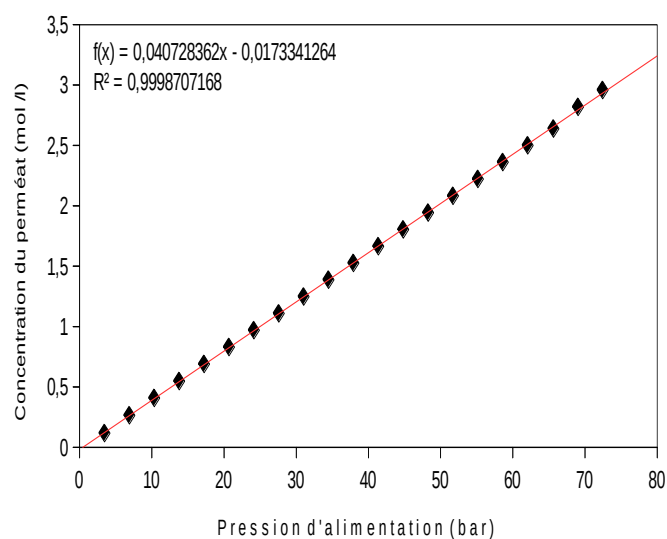


Figure III.38. Isotherme d'adsorption de HENRY du H_2S par le PS membranaire

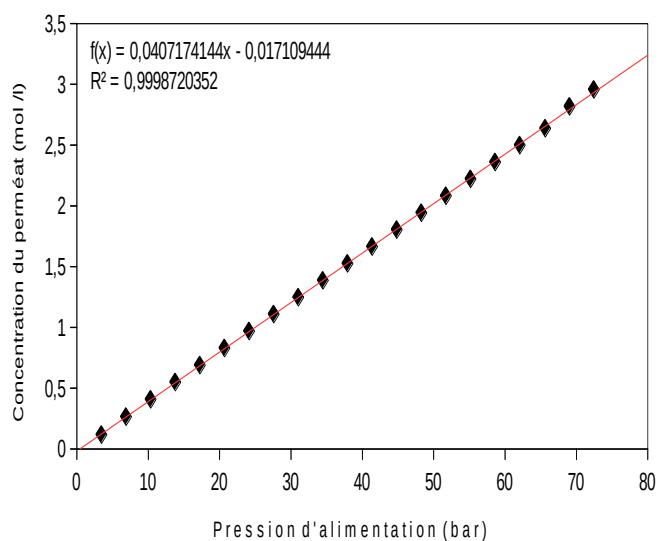


Figure III.39. Isotherme d'adsorption de HENRY du H_2S par le Nylon 6-6 membranaire

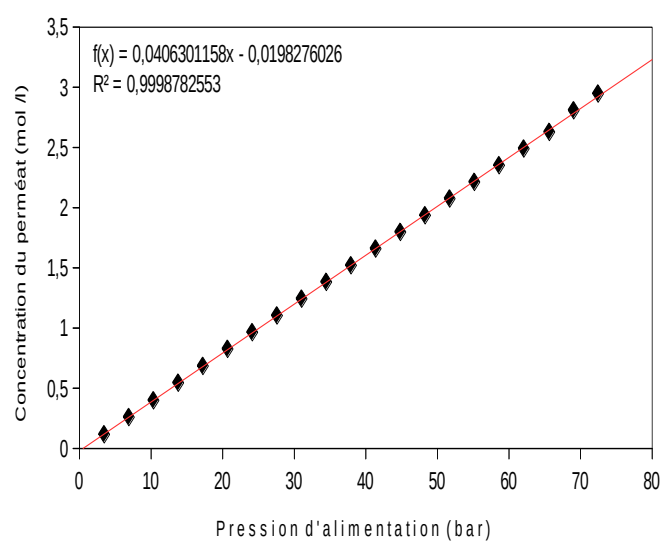


Figure III.40. Isotherme d'adsorption de HENRY du H_2S par le PVC membranaire

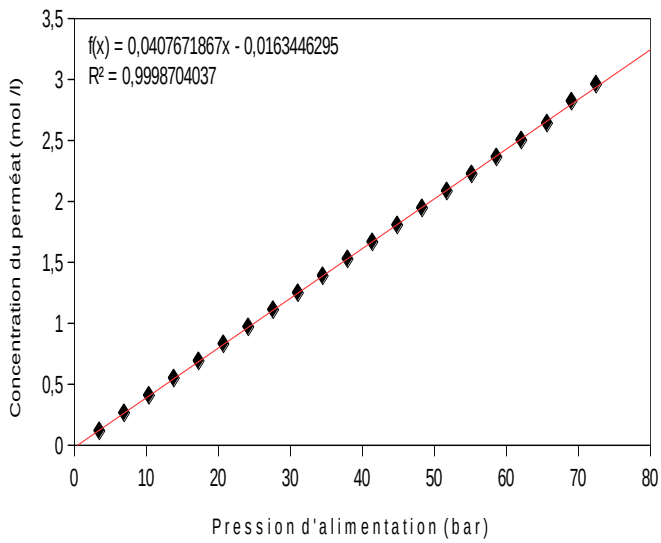


Figure III.41. Isotherme d'adsorption de HENRY du H₂S par le PP membranaire

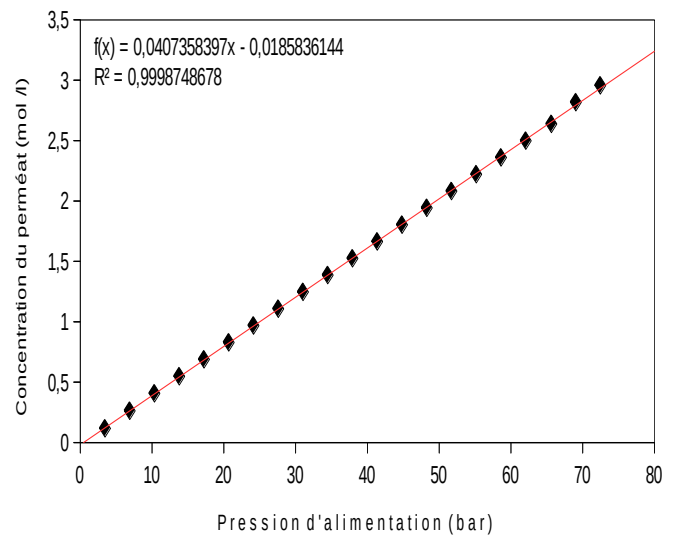


Figure III.42. Isotherme d'adsorption de HENRY du H₂S par le PMMA membranaire

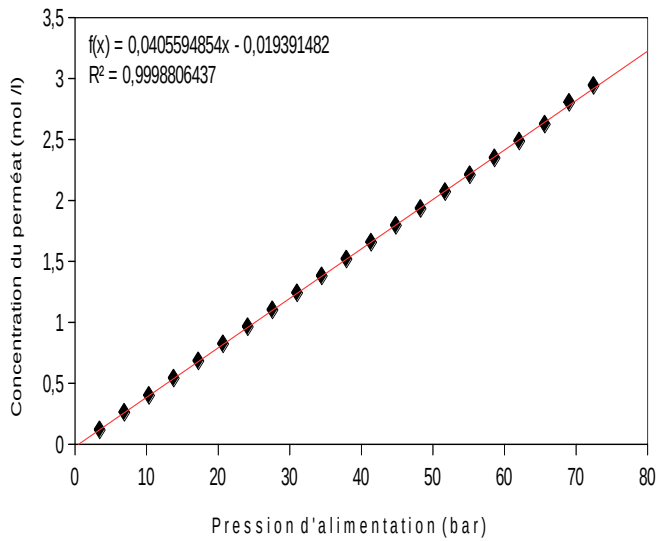


Figure III.43. Isotherme d'adsorption de HENRY du H₂S par le PPD-T membranaire

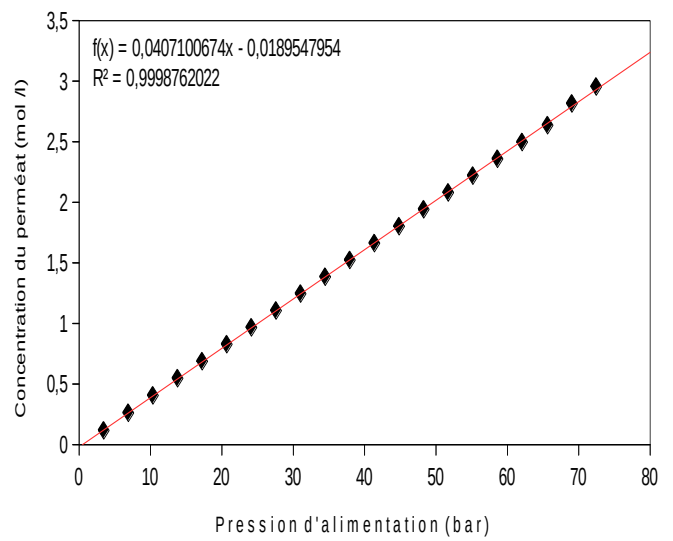


Figure III.44. Isotherme d'adsorption de HENRY du H₂S par l'AC membranaire

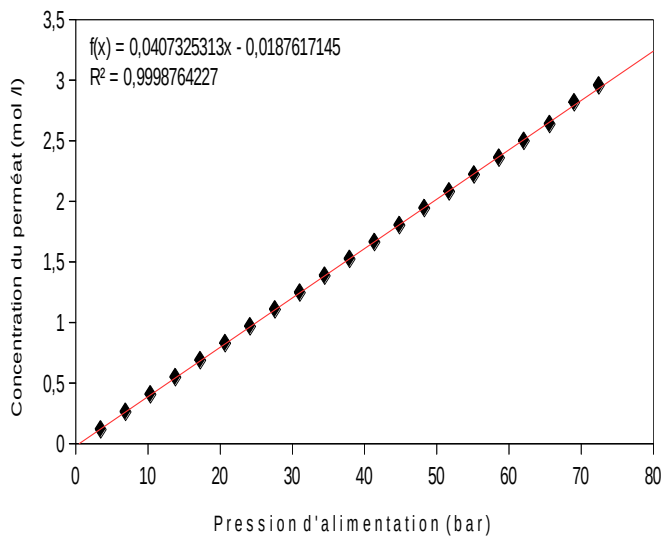


Figure III.45. Isotherme d'adsorption de HENRY du H_2S par le PC membranaire

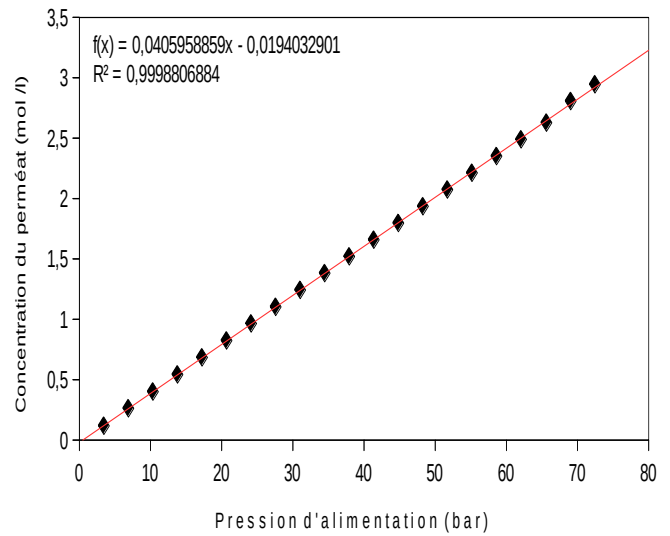


Figure III.46. Isotherme d'adsorption de HENRY du H_2S par le POM membranaire

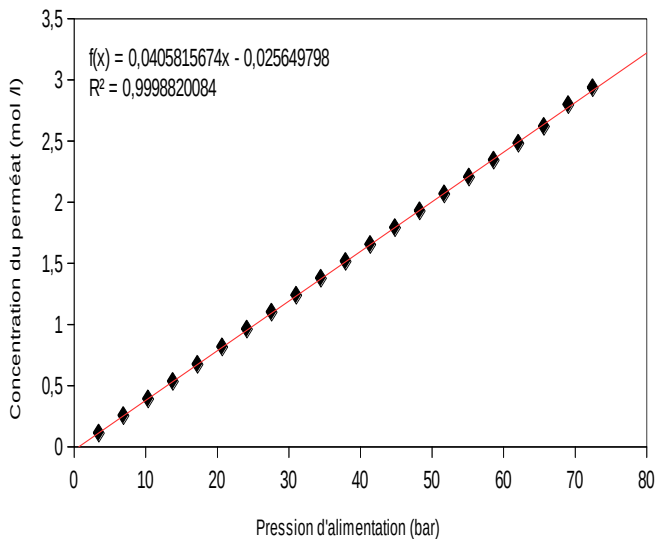


Figure III.47. Isotherme d'adsorption de HENRY du H_2S par le graphène membranaire

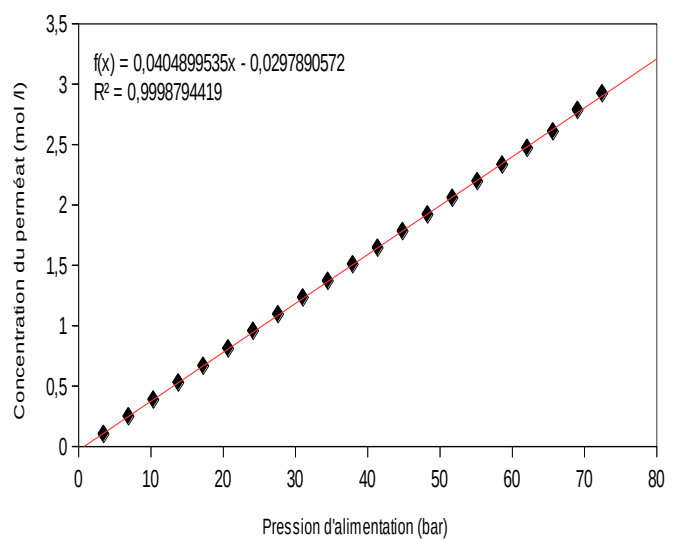


Figure III.48. Isotherme d'adsorption de HENRY du H_2S par le Fe_2SO_3 membranaire

D'après les figures [III.37-III.48], on peut déduire que la constante KD de HENRY est égale à $0,040 \text{ mol l}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ pour chaque membrane.

Les figures (III.13-III.24), (III.25-III.36) et (III.37-III.48) représentent les isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir, Elovich et Henry respectivement. Les données calculées utilisées sont représentées dans les tableaux [III.14- III.25].

Tableau III.14. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H₂S par le PEHD membranaire

	Langmuir			Elovich		Henry		
	q_{max} (mg/g)	k (g/mg)	R^2	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	KD (mol l ⁻¹ bar ⁻¹)	R^2
H ₂ S	2920,13	-0,0112	0,90	2782,55	1,405 10 ⁻⁵	0,748	0,0407	0,99

Tableau III.15. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules des molécules du H₂S par le PS membranaire

	Langmuir			Elovich		Henry		
	q_{max} (mg/g)	k (g/mg)	R^2	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	KD (mol l ⁻¹ bar ⁻¹)	R^2
H ₂ S	2608,01	-0,0079	0,921	2476,136	1,406 10 ⁻⁵	0,748	0,0407	0,99

Tableau III.16. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H₂S par le Nylon 6-6 membranaire

	Langmuir			Elovich		Henry		
	q_{max} (mg/g)	k (g/mg)	R^2	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	KD (mol l ⁻¹ bar ⁻¹)	R^2
H ₂ S	2574	-0,0078	0,926	2138,507	1,406 10 ⁻⁵	0,748	0,0407	0,99

Tableau III.17. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H₂S par le PVC membranaire

	Langmuir			Elovich		Henry		
	q_{max} (mg/g)	k (g/mg)	R^2	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	KD (mol l ⁻¹ bar ⁻¹)	R^2
H ₂ S	2653,79	-0,0039	0,636	1229,246	1,41 10 ⁻⁵	0,748	0,0406	0,99

Tableau III.18. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H₂S par le PP membranaire

	Langmuir			Elovich		Henry		
	q_{max} (mg/g)	k (g/mg)	R^2	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	KD (mol l ⁻¹ bar ⁻¹)	R^2
H ₂ S	3142,22	-0,0157	0,891	3297,232	1,404 10 ⁻⁵	0,749	0,0407	0,99

Tableau III.19. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H₂S par le PMMA membranaire

	Langmuir			Elovich		Henry		
	q_{max} (mg/g)	k (g/mg)	R^2	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	KD (mol l ⁻¹ bar ⁻¹)	R^2
H ₂ S	2614,38	-0,007	0,902	2075,055	1,406 10 ⁻⁵	0,748	0,0407	0,99

Tableau III.20. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H₂S par le PPD-T membranaire

	Langmuir			Elovich			Henry	
	q_{max} (mg/g)	k (g/mg)	R^2	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	KD (mol l ⁻¹ bar ⁻¹)	R^2
H ₂ S	3182,58	-0,0035	0,338	1120,711	1,57 10 ⁻⁵	0,761	0,0405	0,99

Tableau III.21. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H₂S par l'AC membranaire

	Langmuir			Elovich			Henry	
	q_{max} (mg/g)	k (g/mg)	R^2	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	KD (mol l ⁻¹ bar ⁻¹)	R^2
H ₂ S	2370,66	-0,0056	0,91	1867,22	1,56 10 ⁻⁵	0,7611	0,0407	0,99

Tableau III.22. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H₂S par le PC membranaire

	Langmuir			Elovich			Henry	
	q_{max} (mg/g)	k (g/mg)	R^2	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	KD (mol l ⁻¹ bar ⁻¹)	R^2
H ₂ S	2599,26	-0,0066	0,894	1900,8462	1,56 10 ⁻⁵	0,7611	0,0407	0,99

Tableau III.23. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H₂S par le POM membranaire

	Langmuir			Elovich			Henry	
	q_{max} (mg/g)	k (g/mg)	R^2	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	KD (mol l ⁻¹ bar ⁻¹)	R^2
H ₂ S	2538,23	-0,0036	0,522	1131,34	1,565 10 ⁻⁵	0,7607	0,0406	0,99

Tableau III.24. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H₂S par le graphène membranaire

	Langmuir			Elovich			Henry	
	q_{max} (mg/g)	k (g/mg)	R^2	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	KD (mol l ⁻¹ bar ⁻¹)	R^2
H ₂ S	3693,91	-0,0027	0,309	888,1	1,411 10 ⁻⁵	0,7492	0,0405	0,99

Tableau III.25. Paramètres calculés des modèles de Langmuir, Elovich et Henry appliqués à la sorption des molécules du H₂S par le Fe₂SO₃ membranaire

	Langmuir			Elovich			Henry	
	q_{max} (mg/g)	k (g/mg)	R^2	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	KD (mol l ⁻¹ bar ⁻¹)	R^2
H ₂ S	3904,5	-0,002	0,196	349,94	1,413 10 ⁻⁵	0,7503	0,0404	0,99

III.3. Coefficient de perméabilité

La perméabilité d'une membrane polymère aux gaz peut être définie comme la propriété à se laisser pénétrer puis traverser par des molécules. Dans un mécanisme Fickien, le coefficient de perméabilité est défini comme étant le produit des coefficients de diffusion D et de solubilité S :

$$Pe = D \times S \quad (\text{III.9})$$

Ou encore sous la forme :

$$Pe = \frac{V \times \delta}{S \times t \times P} \quad (\text{III.10})$$

Où :

V : volume de gaz en cm^3 dans les conditions standards.

δ : l'épaisseur de la membrane exprime en cm.

S : la surface de la membrane en cm^2 .

t : temps de contact en second.

P : la pression d'alimentation en bar [61].

En utilisant l'équation III.10, les coefficients de la perméabilité présentent dans le tableau III.26.

Tableau III.26. Coefficient de la perméabilité calculée à la sorption des molécules du H_2S par les membranes

Membrane	Coefficient de la perméabilité (Barrer)
PEHD	$2,51 \cdot 10^{-17}$
PS	$2,35 \cdot 10^{-17}$
Nylon 6-6	$2,20 \cdot 10^{-17}$
PVC	$1,670 \cdot 10^{-17}$
PP	$2,746 \cdot 10^{-17}$
PMMA	$2,20 \cdot 10^{-17}$
PPD-T	$1,67 \cdot 10^{-17}$
AC	$2,17 \cdot 10^{-17}$
PC	$2,14 \cdot 10^{-17}$
POM	$1,68 \cdot 10^{-17}$
graphène	$1,04 \cdot 10^{-17}$
Fe_2SO_3	$2,54 \cdot 10^{-18}$

Chapitre IV: Solubilité, diffusion intra particulaire et colmatage

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la solubilité, la diffusion intra particulaire et le colmatage des membranes (le poly éthylène à haute densité, polystyrène, nylon 6-6, polychlorure de vinyle, poly propylène, polyméthacrylate de méthyle, kevlar, acétate de cellulose, polyuréthane, polyacétal, graphène et tri oxyde de fer). Ce chapitre consacré aux résultats théoriques obtenus et leurs discussions.

IV.2. Solubilité

La solubilité S est un terme thermodynamique qui permet de calculer une concentration C de gaz solubilisée dans un polymère à l'équilibre, connaissant la pression de ce gaz, selon :

$$C = S \times P \quad (\text{IV.1})$$

il y a une autre façon d'écrire la solubilité :

$$S = \frac{V}{V' \times P} \quad (\text{IV.2})$$

Où :

C : la concentration de gaz exprimé en mol l^{-1} .

P : la pression d'alimentation en bar.

S : la solubilité en $\text{mol.l}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

V : volume de gaz solubilisé dans les conditions standards.

V' : volume de la membrane.

Ce terme thermodynamique dépend des interactions entre les molécules de gaz et les macromolécules [61].

D'après l'équation IV.1, on peut tracer les courbes de la concentration sorbée du H_2S par les membranes en fonction de la pression d'alimentation (les figures [IV.1-IV.12]).

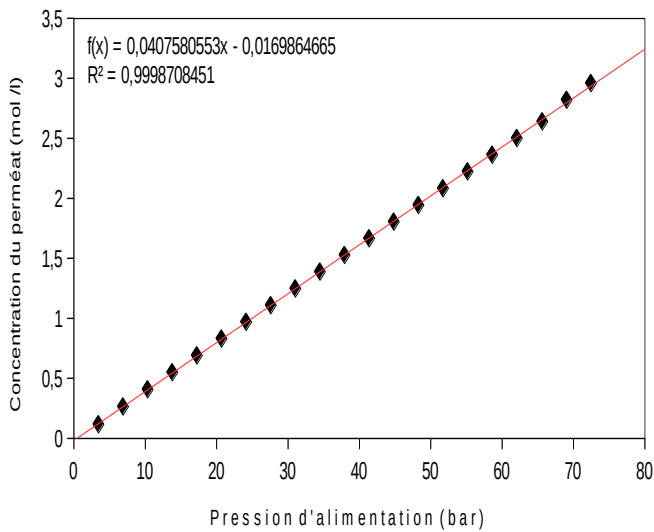


Figure IV.1. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H_2S dans le PEHD membranaire

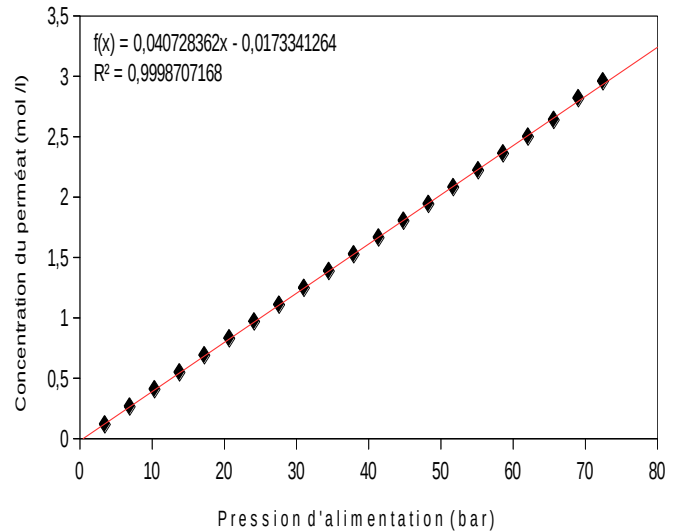


Figure IV.2. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H_2S dans le PS membranaire

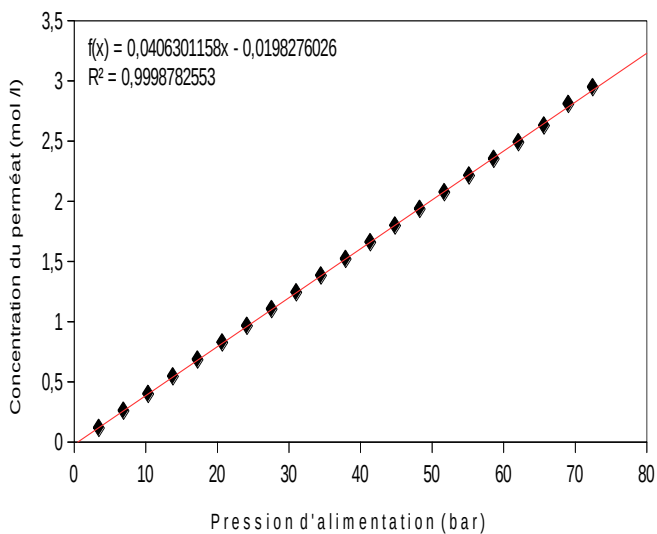


Figure IV.3. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H_2S dans le Nylon 6-6 membranaire

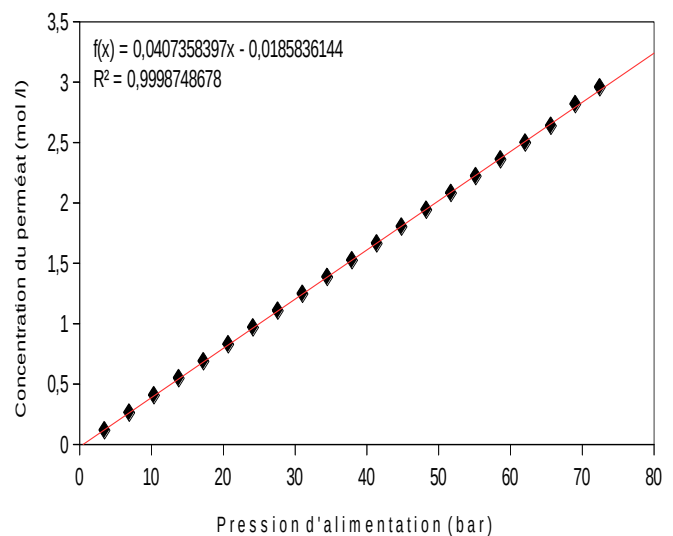


Figure IV.4. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H_2S dans le PVC membranaire

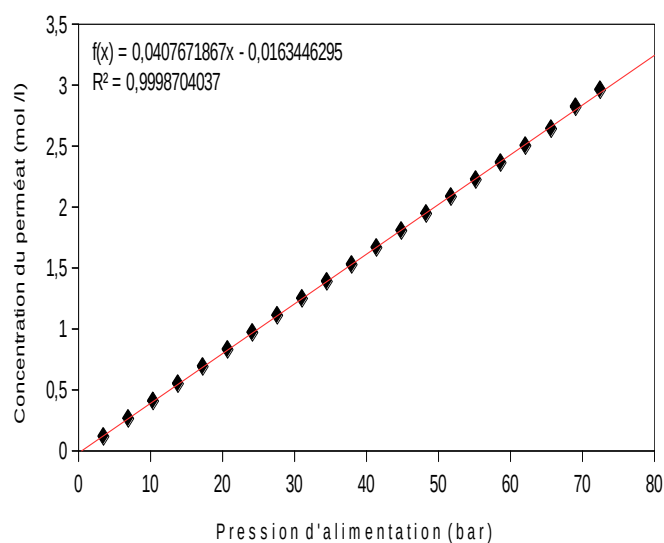


Figure IV.5. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H₂S dans le PP membranaire

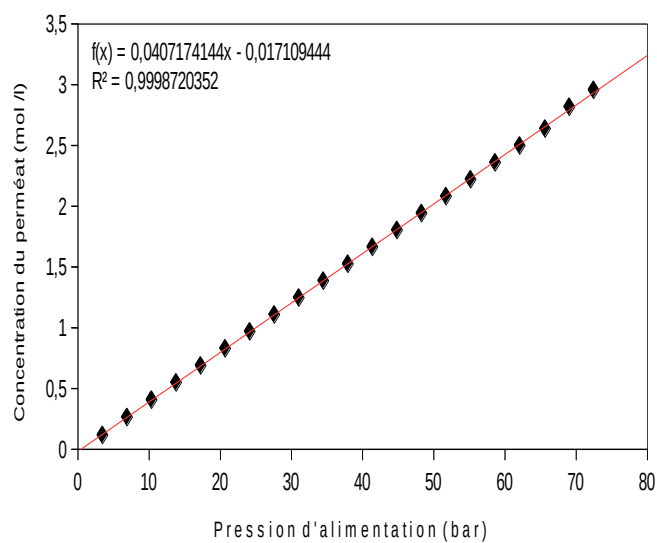


Figure IV.6. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H₂S dans le PMMA membranaire

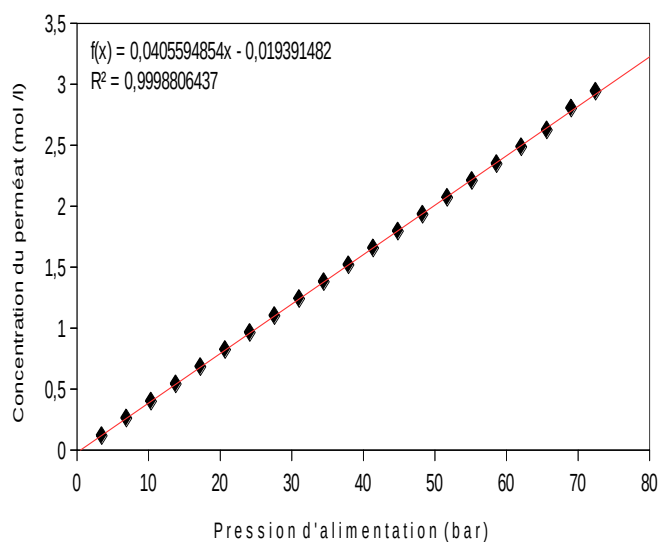


Figure IV.7. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H₂S dans le PPD-T membranaire

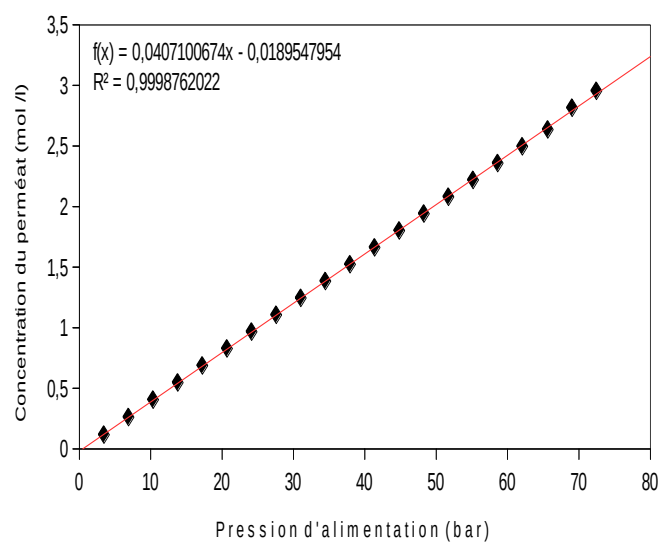


Figure IV.8. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H₂S dans l'AC membranaire

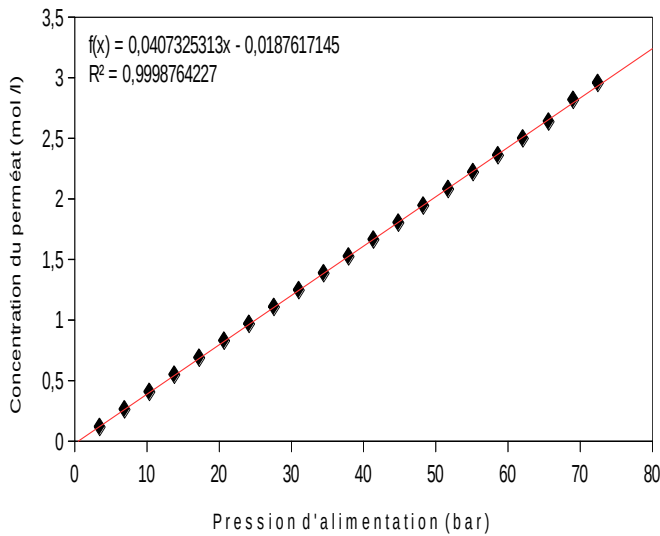


Figure IV.9. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H₂S dans le PC membranaire

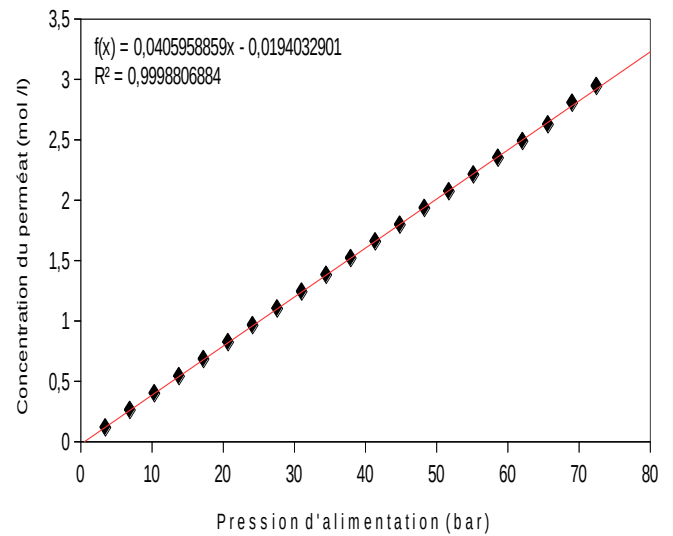


Figure IV.10. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H₂S dans le POM membranaire

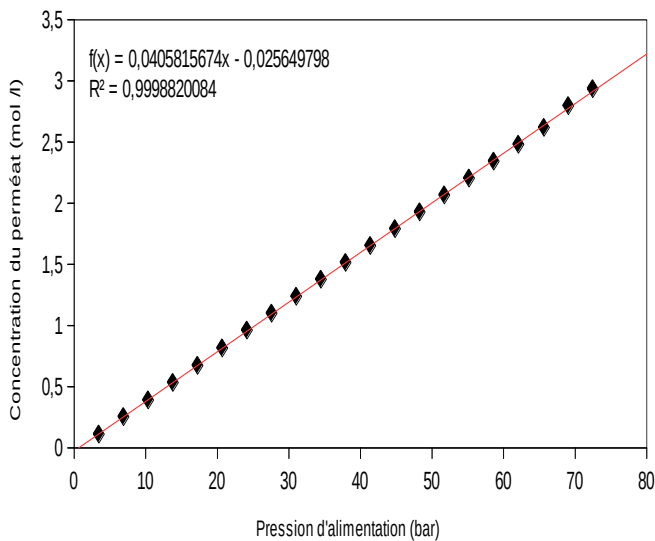


Figure IV.11. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H₂S dans le graphène membranaire

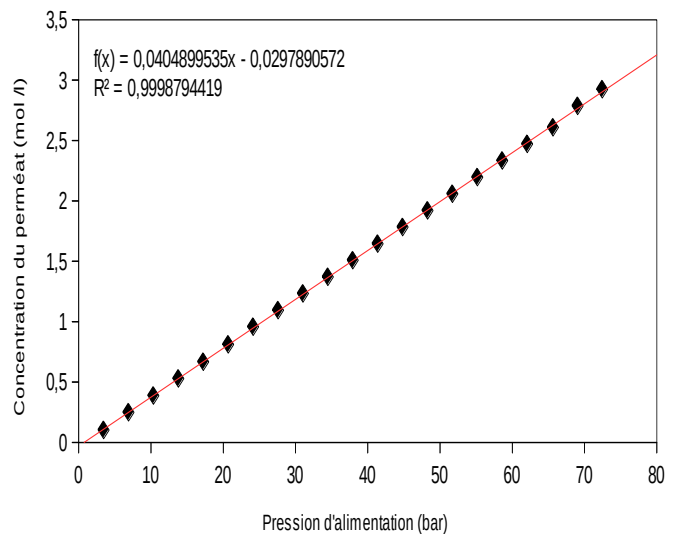


Figure IV.12. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de H₂S dans le Fe₂SO₃ membranaire

A partir des figures [IV.1-IV.12]. On peut déduire le coefficient de la solubilité, qui est égal pour chaque membrane 0,04 mol.l⁻¹.bar⁻¹.

IV.3. Processus de la diffusion intra-particulaire

La cinétique de la diffusion intra-particulaire est habituellement exprimée par:

$$q_t = K_{id} \times t_{1/2} + C \quad (IV.3)$$

Où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire et C est une constante [62].

Les allures de $q_t = f(t_{1/2})$ sont présentées dans les figures [IV.13-IV.24].

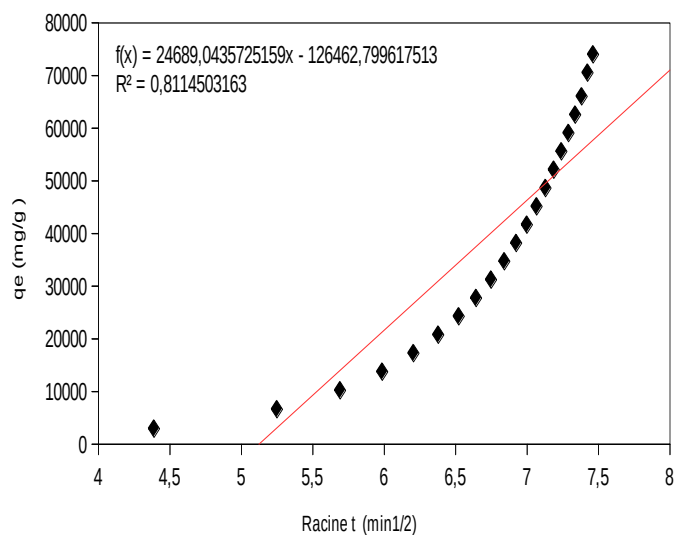


Figure IV.13. Diffusion intra-particulaire des molécules du H₂S par le PEHD membranaire

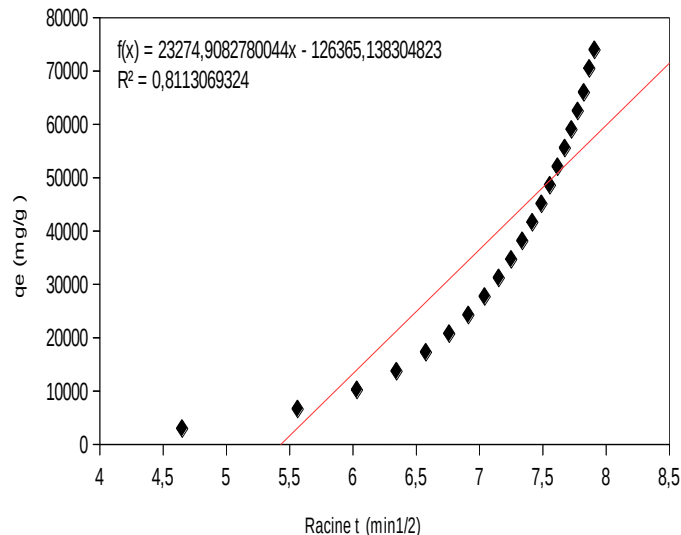


Figure IV.14. Diffusion intra-particulaire des molécules du H₂S par le PS membranaire

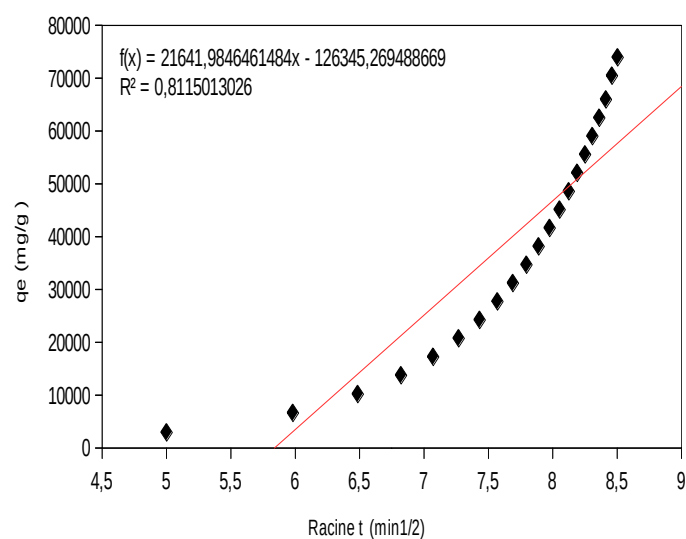


Figure IV.15. Diffusion intra-particulaire des molécules du H₂S par le Nylon 6-6 membranaire

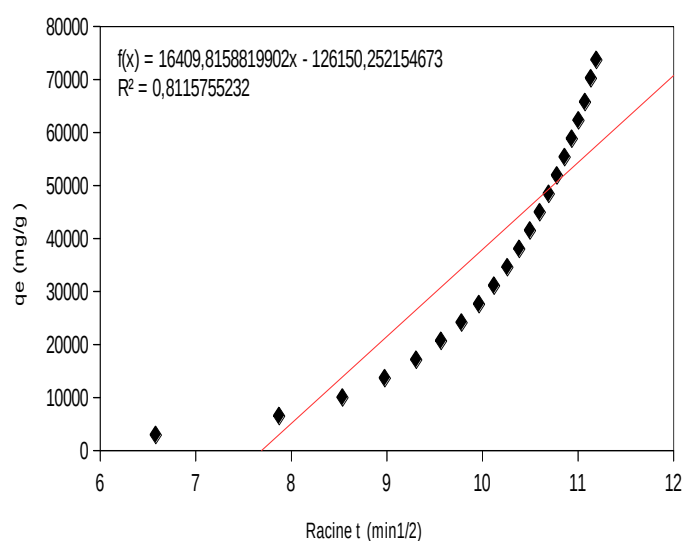


Figure IV.16. Diffusion intra-particulaire des molécules du H₂S par le PVC membranaire

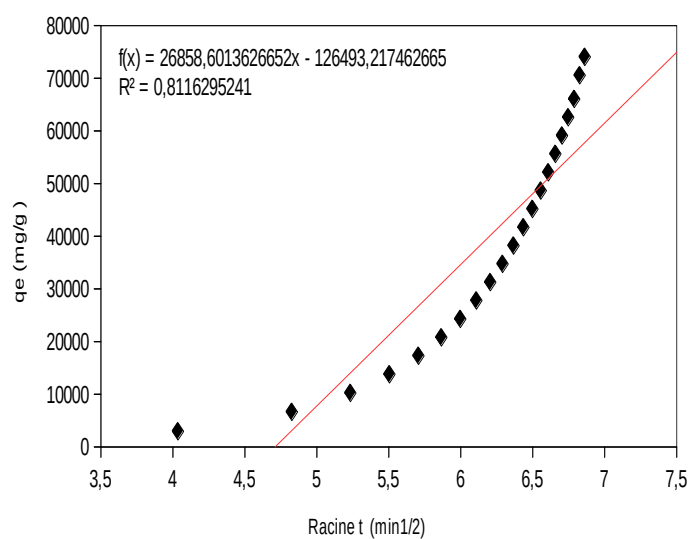


Figure IV.17. Diffusion intra-particulaire des molécules du H_2S par le PP membranaire

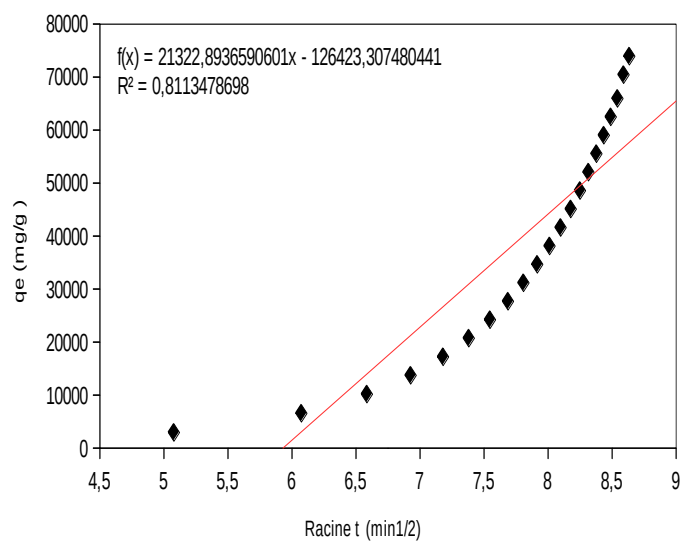


Figure IV.18. Diffusion intra-particulaire des molécules du H_2S par le PMMA membranaire

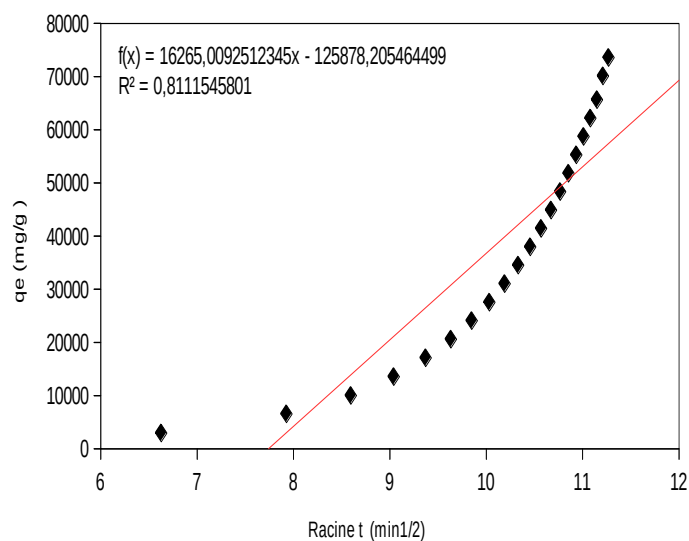


Figure IV.19. Diffusion intra-particulaire des molécules du H_2S par le PPD-T membranaire

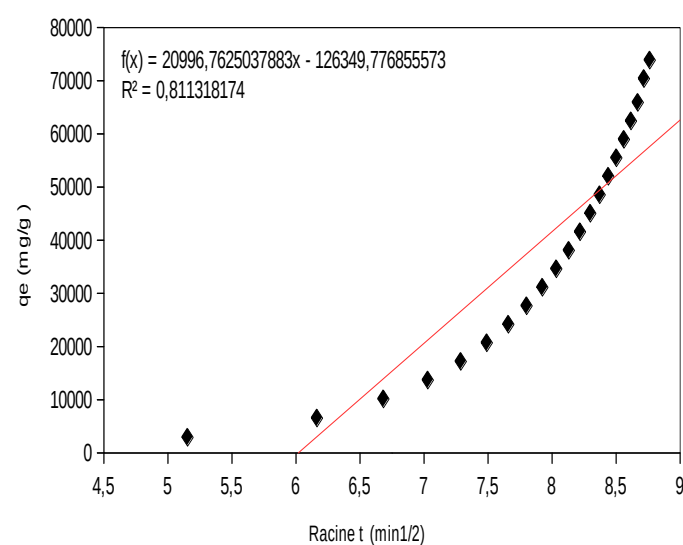


Figure IV.20. Diffusion intra-particulaire des molécules du H_2S par l'AC membranaire

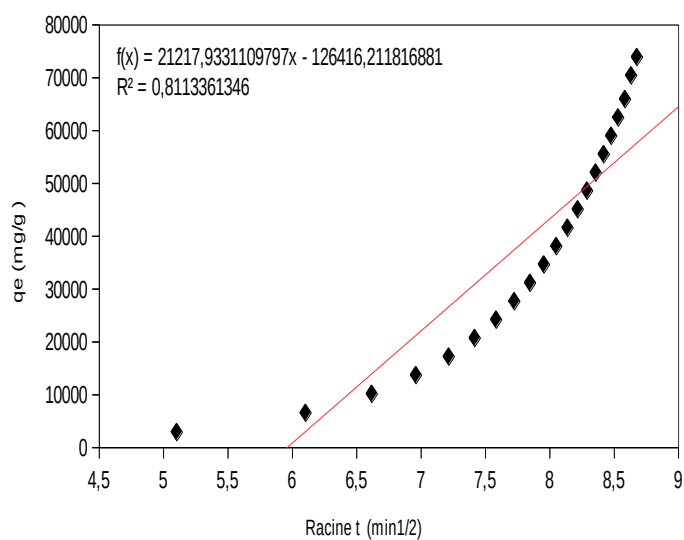


Figure IV.21. Diffusion intra-particulaire des molécules du H₂S par le PC membranaire

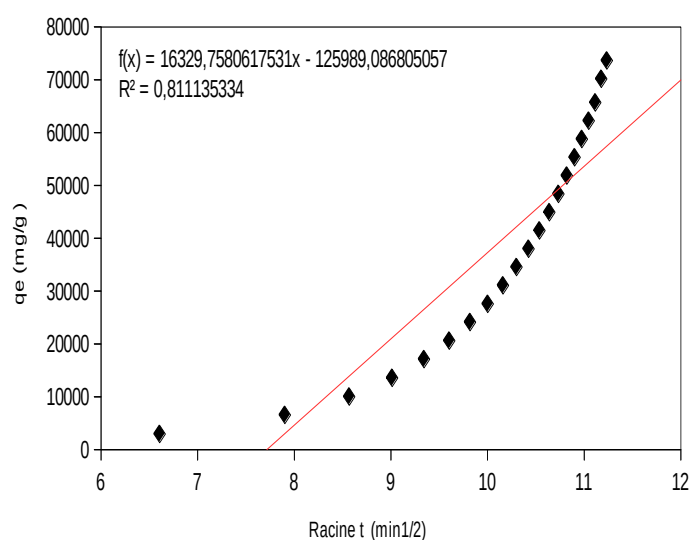


Figure IV.22. Diffusion intra-particulaire des molécules du H₂S par le POM membranaire

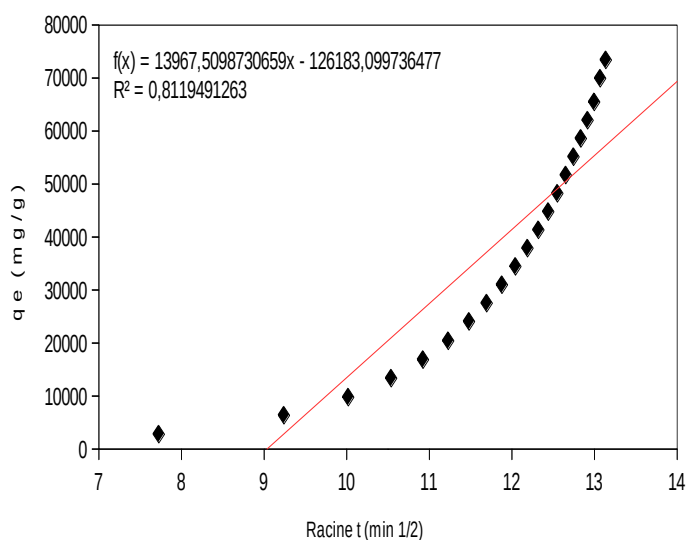


Figure IV.23. Diffusion intra-particulaire des molécules du H₂S par le graphène membranaire

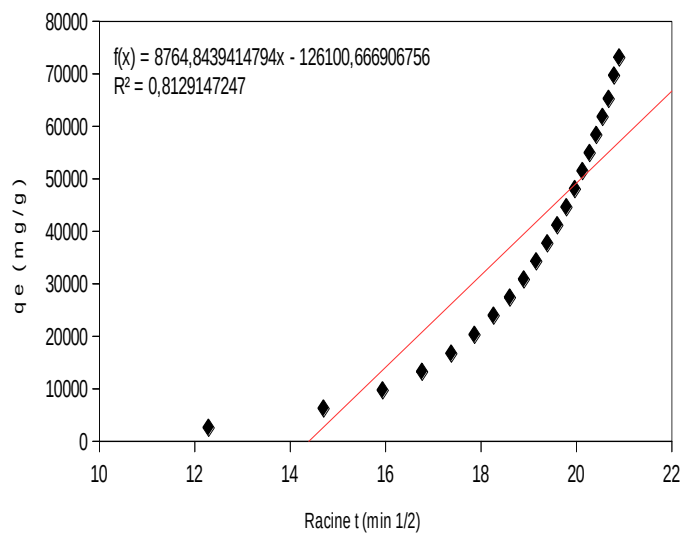


Figure IV.24. Diffusion intra-particulaire des molécules du H₂S par le Fe₂SO₃ membranaire

Les résultats de la constante de vitesses des diffusions intra-particulaires K_{id} représentent dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1. Paramètres calculés de la diffusion intra-particulaire appliquée à la sorption molécules du H₂S par les membranes

Membrane	K _{id} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C (mg.g ⁻¹)
PEHD	24689,04	-126462,8
PS	23274,91	-126365,14
Nylon 6-6	21641,98	-126345,27
PVC	16409,81	-126150,25
PP	26858,6	-126493,22
PMMA	21322,9	126423,31
PPD-T	16265	-125878,20
AC	20996,76	-126349,77
PC	21217,93	-126416,21
POM	16329,76	-12989,087
graphène	13967,51	-126183,1
Fe ₂ SO ₃	8764,844	-126100,67

Ces valeurs ont été déduites par des pentes et de l'interceptions, des allures précédentes respectivement.

IV.4. Colmatage de la membrane

Le colmatage de la membrane est un processus de filtration et de perméation sur la membrane. La formation de matière (couche) sous forme dispersée (gâteau) sur la surface de la membrane donne une saturation des pores de la membrane et une réduction du processus de perméation.

Les figures [IV.25-IV.36] représentent le flux de gaz (H₂S) traversant les membranes en fonction de la pression transmembranaire (PTM):

$$PTM = \frac{(P_{alimentation} + P_{retentat})}{2} - P_{permeat} \quad (IV.4)$$

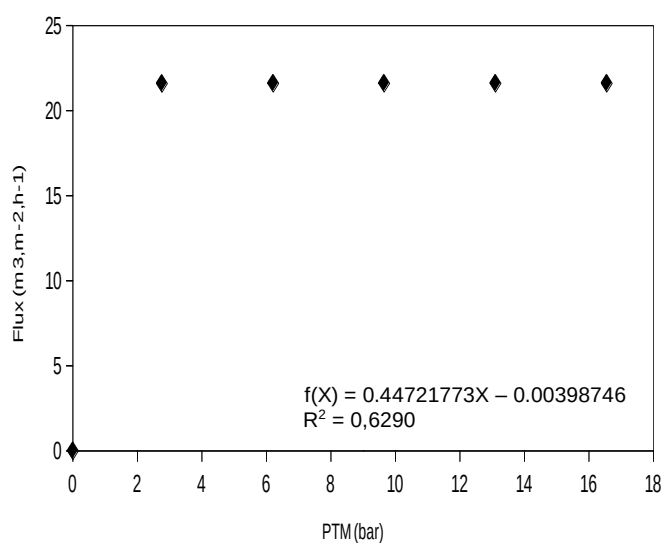


Figure IV.25. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PEHD membranaire

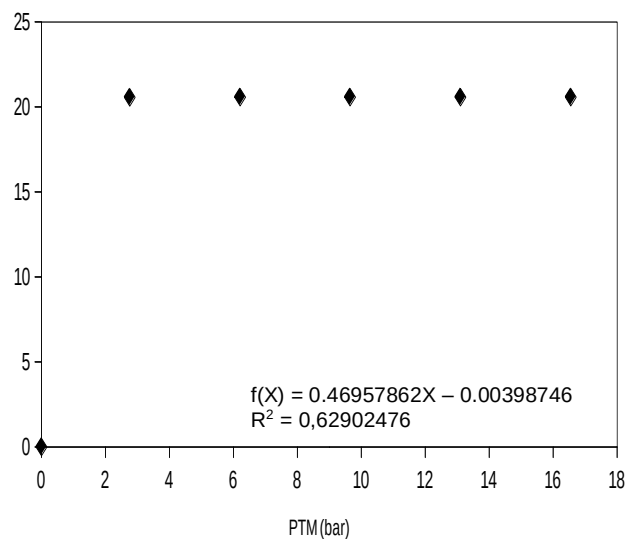


Figure IV.26. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PS membranaire

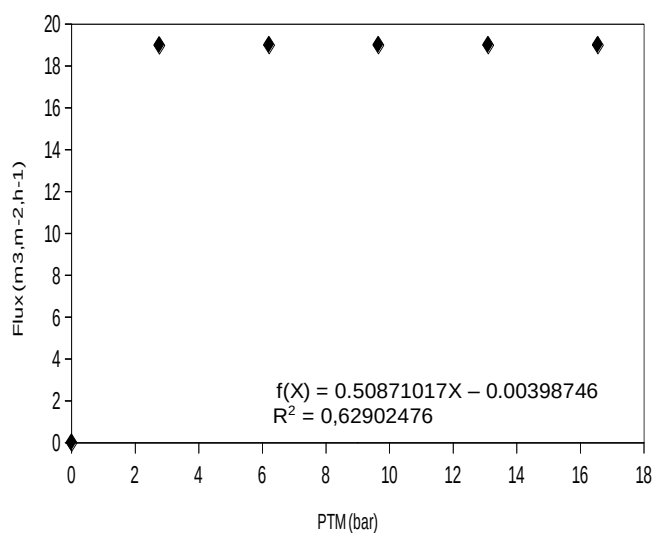


Figure IV.27. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le Nylon 6-6 membranaire

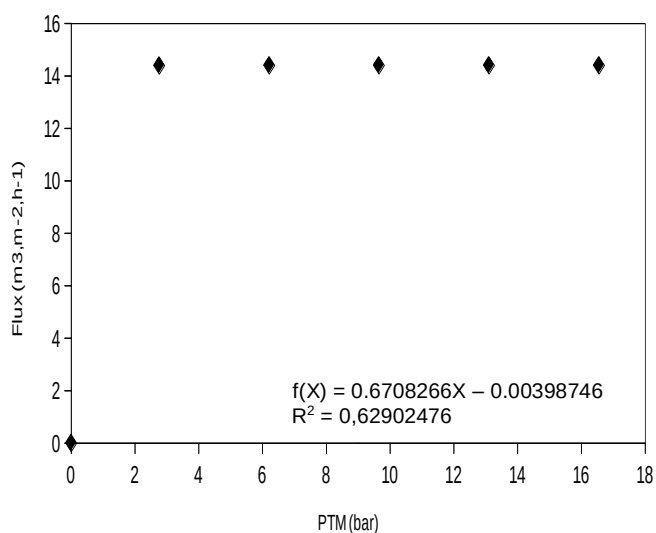


Figure IV.28. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PVC membranaire

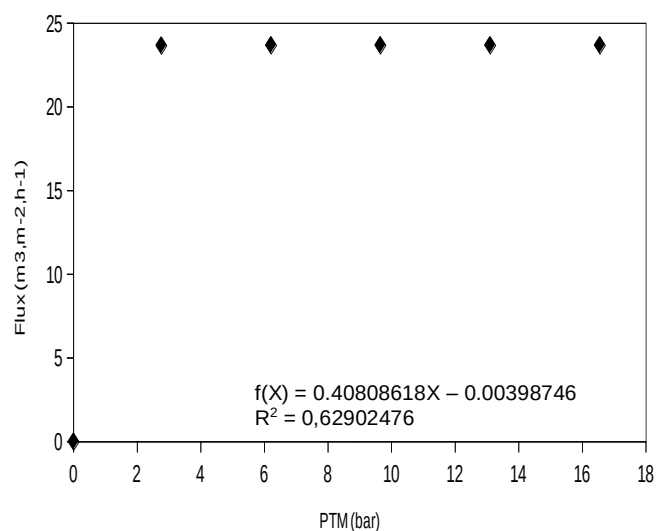


Figure IV.29. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PP membranaire

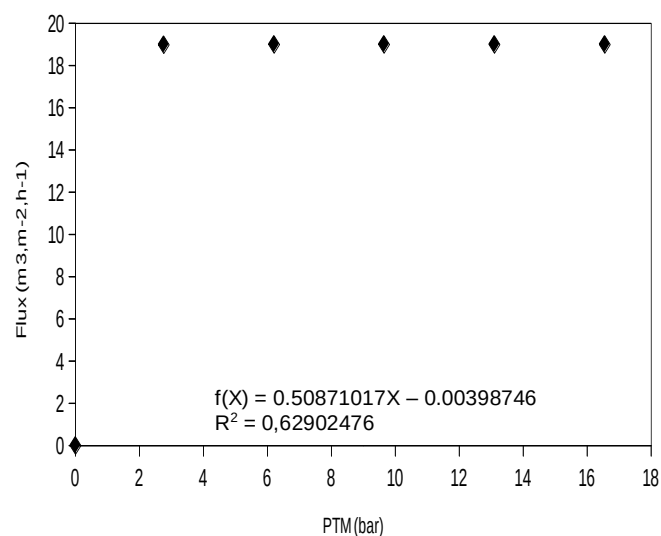


Figure IV.30. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PMMA membranaire

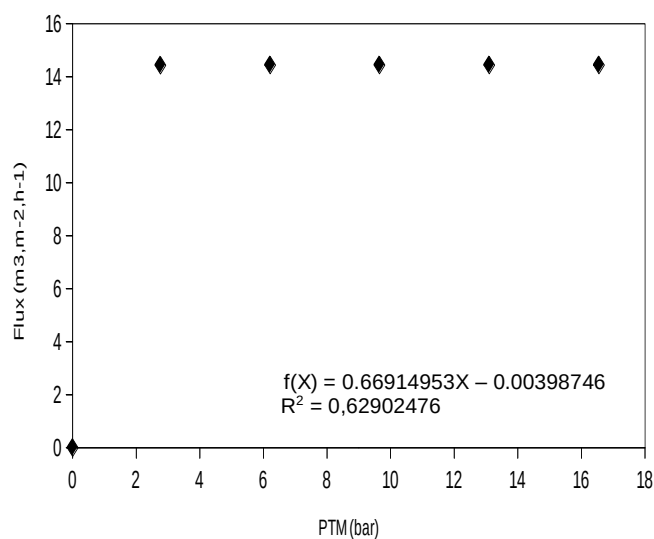


Figure IV.31. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PPD-T membranaire

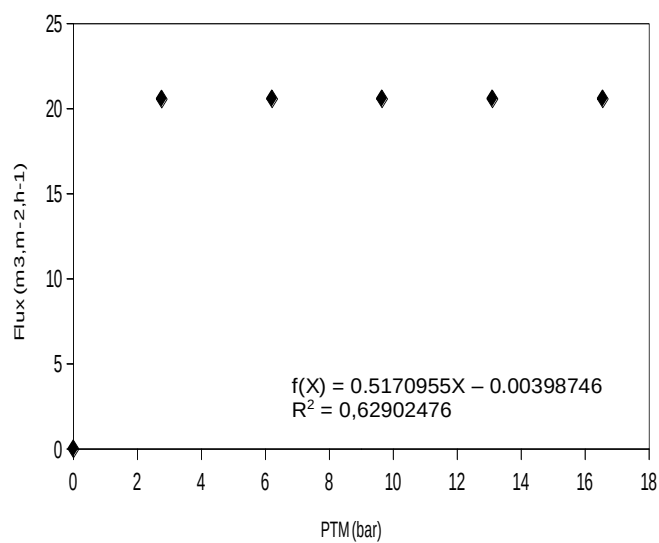


Figure IV.32. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour l'AC membranaire

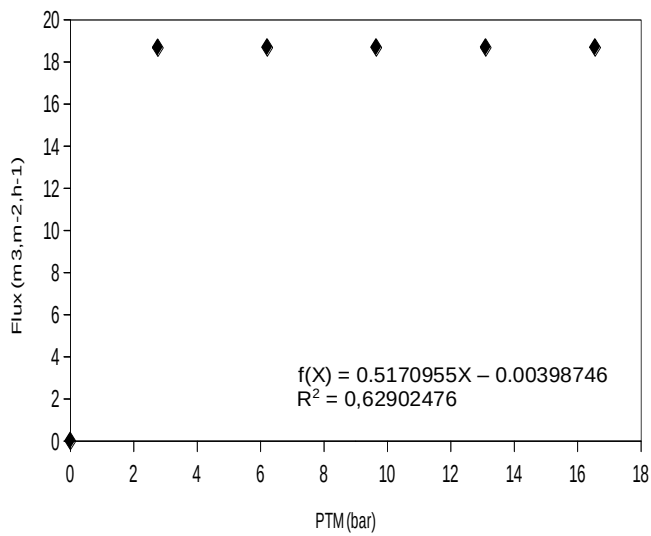


Figure IV.33. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PC membranaire

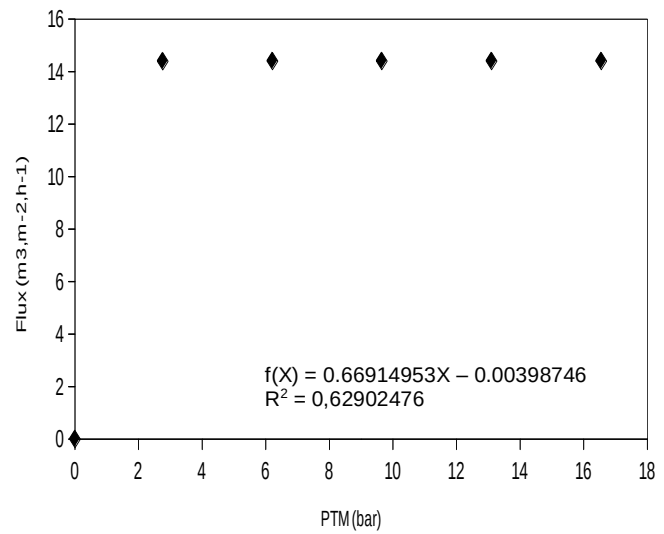


Figure IV.34. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le POM membranaire

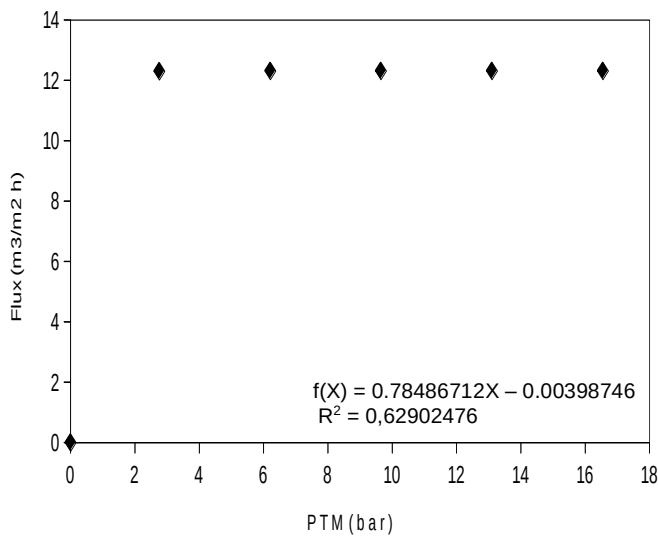


Figure IV.35. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le graphène membranaire

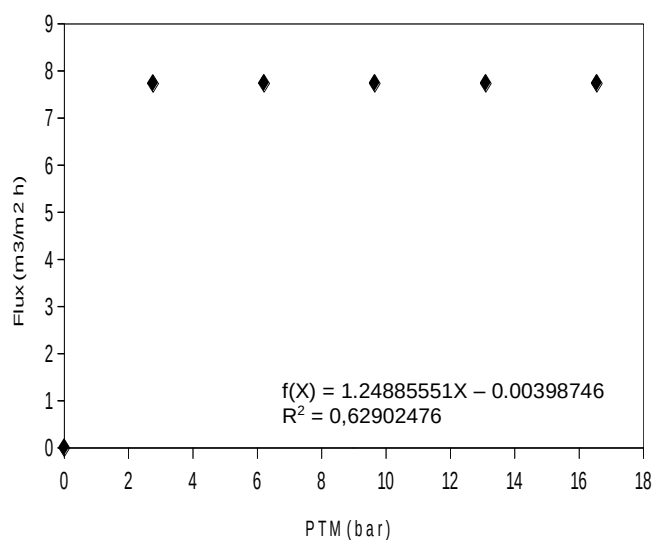


Figure IV.36. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le Fe₂SO₃ membranaire

D'après les figures [IV.25-IV.36], le flux de la filtration a augmenté linéairement et de façon monotone en fonction de la pression transmembranaire jusqu'à 2,76 bar. Ensuite, il s'est stabilisé à une valeur constante à l'équilibre en raison d'un phénomène de colmatage qui restreint le flux. Une couche solide (gâteau) est construite sur la surface de la membrane (formation d'un dépôt), et donne une mauvaise circulation des molécules des fluides dans la membrane. Le flux de perméation est lié à la pression transmembranaire selon:

$$J = Q / S = L_p.TMP \quad (IV.5)$$

Où J est le flux de perméation volumétrique, Q est le débit de perméation des gaz, S est la surface de la membrane et L_p est la perméabilité de la peau de la membrane [63].

En utilisant les résultats des figures (IV.25-IV.36), on peut déduire la perméabilité de la peau de la membrane (Tableau IV.2).

Tableau IV.2. Paramètres calculés de la perméabilité de la peau de la membrane à la sorption des molécules du H_2S par les membrane

Membrane	L_p ($m^3.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)
PEHD	0,45
PS	0,47
Nylon 6-6	0,509
PVC	0,671
PP	0,408
PMMA	0,509
PPD-T	0,67
AC	0,517
PC	0,517
POM	0,67
graphène	0,785
Fe_2SO_3	1,25

Conclusion

Les résultats de notre étude ont été concluants pour réduire les problèmes de corrosion et érosion dans les gazoducs, les installations de traitement, les équipements (pompes, compresseurs et turbines), les sphères et les bacs de stockage.

Le gaz naturel algérien contient de 0,05% d'hydrogène sulfureux (H_2S). Cependant, pour être compétitif, ce contenu doit être réduit à une limite acceptable.

Pour cela, une simulation du processus d'adsorption sur les films membranaires : PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC, POM, graphène et Fe_2SO_3 a été développée.

Les calculs de la cinétique ont révélé un temps de contact optimal de 53 min, 59,7 min, 69 min, 119,56 min, 45 min, 71,2 min, 121,2 min, 73,3 min, 72 min, 120,5 min, 164,7 min et 422,27 min pour les PEHD, PS, Nylon 6-6, PVC, PP, PMMA, PPD-T, AC, PC, POM, graphène et Fe_2SO_3 membranaires respectivement, correspondant à des sélectivités maximales de 99,88%, 99,80%, 99,77%, 99,43%, 99,92%, 99,76%, 99,28%, 99,68%, 99,74%, 99,37%, 99,05% et 98,65% respectivement.

Une pression d'alimentation de 58,62 bars avec une concentration de 59,1 g l⁻¹ de H_2S ont été imprégnés avant le colmatage dans toutes les membranes. Des temps supérieurs au temps de contact ne permettaient pas d'améliorer la sélectivité car les pores de ces membranes étaient saturés. En pratique, cette information pourrait être très utile pour mettre en place une procédure de régénération et réutilisation (une autre fois) ou bien de changement des membranes saturées par des membranes vierges.

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption montrent que la capacité d'adsorption maximale variée entre 2370,66 mg g⁻¹ et 3904,5 mg.g⁻¹ pour tous les membranaires étudiées.

L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption des molécules H_2S est favorable. Les valeurs négatives de l'enthalpie montrent que la réaction entre les molécules du H_2S et les molécules des membranes étudiées est exothermique. Pour éviter le colmatage des membranes, il est obligatoire de travailler avec une pression transmembranaire inférieure à 2,76 bar et une perméabilité de la peau de la membrane ne dépassant pas 0,408 m³.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ pour tous les membranes étudiées.

Le tri oxyde de fer (Fe_2SO_3) est un meilleur adsorbant à cause de leur disponibilité, de leur sélectivité, de leur grande capacité d'adsorption ($3904,5 \text{ mg.g}^{-1}$), de leur grande densité que les autres, et même de leur grande perméabilité de la peau de la membrane.

Les membranes étudiées sont des meilleurs adsorbants et il serait souhaitable d'élargir l'étude à d'autres polluants gazeux acides pour améliorer la qualité du gaz naturel.

References et Bibliographies

1. Melise, F.D.A.; Gerson, L.V.C. Adsorption of sulfur compounds from natural gas by different adsorbents and desorption using supercritical CO₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2017, 5(5), 4353-4364.
2. Kabouche, A.; Meniai, A.H.; Bencheikh Lehocine M. Modeling the absorption of acids gases by Alkanolamine Solutions Incorporating Several Reactions. *Journal on Chemical Engineering and technology*, 2005, 28(1), 67-71.
3. Wanjun, G.; Fei, F.; Guohui, S.; Jun, X.; Laihong, S. Simulation and energy performance assessment of CO₂ removal from crude synthetic natural gas via physical absorption process. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, 21(6), 633-638.
4. Arun, S.K.R.; Chan, S.P.; Joseph, M.N. Synthesis gas production using steam hydrogasification and steam reforming. *Fuel Processing Technology Journal*, 2009, 90(2), 330-336.
5. Gigi G.; Nidhika B.; Sama A.; Ahmed A.; Vikas M. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. *Separation and Purification Technology*, 2016, 158, 333–356.
6. Hao, J.; Rice, P.A.; Stern, S.A. Upgrading low-quality natural gas with H₂S and CO₂ selective polymer membranes, Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(2) 108-122.
7. Speight J.; Adolph L. *Lange's handbook of chemistry*. Mc Graw-Hill 16. ISBN 978-0-07-143220-7 2005 p. 2807 et 2762.
8. Pons C.; Farcas F.; Richaud E.; Fayolle B.; Bouchez T.; Mazeas, L.
Influence de la préoxydation d'un PEHD sur l'extraction des carbonyles et la croissance d'un biofilm. *Matériaux & Techniques*. 2012 100(3) 211-220.
9. David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 90^e éd., 2804 ., (ISBN 978-1-420-09084-0), 2007, p. 294 .
10. D.W. van Krevelen et Klaas te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, 4^{ème} édition, 2009.
11. James E. Mark, *Physical Properties of Poly Handbook*, Springer, 2^e éd., (ISBN 0387690026, 2007, p. 294.
12. David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90^e éd., 2009, p.2804
13. Yves Gnanou et Michel Fontanille, *Organic and Physical Chemistry of Polymers*, John Wiley & Sons, 617, 2008, (ISBN 978-0-471-72543-5), p. 17.
14. Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Anthony Daniels et Mark T. Berard, *PVC Handbook*, Munich, Hanser Verlag, 1^{re} éd., 2005 (ISBN 978-1-56990-379-7).
15. Jean-Louis Vigne, "polychlorure de vinyle", Société chimique de France, 2017.
16. J.G. Speight et Norbert Adolph Lange, *Lange's handbook of chemistry*, McGraw-Hill, 16^e éd., 1623 p. (ISBN 0-07-143220-5), 2005, p. 2.807.
17. James E. Mark, *Physical Properties of Polymer Handbook*, Springer, 2007, 2^e éd., 1076 p. (ISBN 0387690026), P294.
18. David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90^e éd., 2804 p., 2009 (ISBN 978-1-4200-9084-1).
19. Yves Gnanou et Michel Fontanille, *Organic and Physical Chemistry of Polymers*, John Wiley & Sons Ltd, (ISBN 978-0-47172543-5), 2008 , p.17
20. David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90^e éd., 2009, (ISBN 978-1-420-09084-0) p 2804.
21. Iftikhar M. Ali, Awattif a.mohammed, CdS/PMMA-based inorganic/organic hetero junction for H₂S gas sensing, *Chalcogenide Letters*, 2017, 14(4), 133-138.
22. James E. Mark, *Physical Properties of Polymer Handbook*, Springer, 2^e éd, 2007,

- ISBN 0387690026, p. 294
23. Maurice R., Technologie des composites, 2^eéd, Éd. Hermes, 1998, ISBN 2-7462-3333-9.
 24. Leslie H. S., Introduction to Physical Polymer Science, Hoboken, New Jersey, Wiley, 2006, ISBN 978-0-471-70606-9, p. 75
 25. Speight J. G. and Norbert A. L., Lange's handbook of chemistry, McGraw Hill, 2005, 16^e éd. ISBN 0-07-143220-5, p 2807.
 26. Jozef B., Prediction of polymer properties, New York, Marcel Dekker, 2002, 3^e éd., ISBN 0-8247-0821-0, p. 196.
 27. Speight J. G., Norbert A. L., Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, 2005, 16^e éd., ISBN 0071432205, p. 2758.
 28. David R. L., CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90^e éd., ISBN 978-1-420-09084-0, p2804.
 29. Alfred R., The elements of polymer science and engineering an introductory text and reference for engineers and chemists, San Diego, Academic Press, 1999, 2^e éd., ISBN 0-12-601685-2), p. 454.
 30. Jozef B., Prediction of polymer properties, Marcel Dekker, 2002, 3^e éd., ISBN 0-8247-0821-0, p.196.
 31. Lide D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2009, 90^e éd, ISBN 978-1-420-09084-0, p 118.
 32. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing et Coll K.S.W. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications Academic. Press 2nd edition 2014.
 33. Sun F.; Meunier F.; Brodu N.; Manero M. Adsorption-Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur, 2016, J2730 (2).
 34. Duval X. ADSORPTION. Encyclopædia Universalis 2016.
 35. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal - a review. Bioresource Technology, 2005, 97(9) 1061-1085.
 36. BERLAND J. M.; JUERY C. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. 2002, FNDAE (14).
 37. Desseigne J. M. filtration tangentielle. Banque des données des matériels viti-vinicoles. 2005, 3.
 38. Dominique L. Filtration frontale avec adjuvants. Techniques de l'Ingénieur 2005, 2940 (1).
 39. Michel R. MEMBRANES, transferts. Encyclopædia Universalis 2015.
 40. Gérald P. Membranes polymères en milieu aqueux. Procédés membranaires : état de l'art et perspectives. Actualités G.F.P. 99 2004.
 41. Brian K.; William J.K.; Johnson R.; Oguz K. Dense film polyimide membranes for aggressive sour gas feed separations. Journal of Membrane Science, 2013, 428, 608-619.
 42. Haolong B.; Yitong Z.; Xuan W.; Liping Z. The permeability and mechanical properties of cellulose acetate membranes blended with polyethylene glycol 600 for treatment of municipal sewage. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16, 346-351.
 43. Patrice B. Principes de base des Technologies à Membranes. 2^{ème} Ecole d'Été Franco Maghrébine " Sciences et Technologies à Membranes " 2005 1-9.
 44. Gabriela C.; Gabriela C.; Lacramioara L.; Maria H. ETUDE DU COLMATAGE DES MEMBRANES. SCIENTIFIC STUDY AND RESEARCH, 2006, (2), 1-8.
 45. Thibaut S. Conception et réalisation des fibres creuses industrielles d'ultrafiltration en poly (fluorure de vinylidène) (PvDF) contenant des copolymères, 2013, 1-306.
 46. William M. H. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton 2012 5-69.
 47. Coralie S. Le gaz naturel, une solution un peu trop fossile. 2017.
 48. Composition du gaz naturel algérien. Complexe GL1/Z. 2016.
-

49. Chengzhen, S.; Boyao, W.; Bofeng, B. Application of nanoporous graphene membranes in natural gas processing: Molecular simulations of CH₄/CO₂, CH₄/H₂S and CH₄/N₂ separation; Chemical Engineering Science, 2015, 138, 616-621.
50. Quan, X.; Hong, X.; Jiarui, C.; Yunzu, L.; Chenbo, D.; and Theruvakkattil, S. Graphene and graphene oxide: advanced membranes for gas separation and water purification. Inorganic Chemistry Frontiers, 2015, 2(5), 417-424.
51. Habin, C.; Michael, B.; Kwang-Joon, M.; Jin-Kuk, K. Automated process design of acid gas removal units in natural gas processing. Computers & Chemical Engineering - Journal, 2015, 83, 97-109.
52. Zhi, L.; Feiyyang, L.; Fei, J.; Bei, L.; Shuai, B.; Guangjin, C.; Changyu, S.; Peng, X.; Yifei, S. Capture of H₂S and SO₂ from trace sulfur containing gas mixture by functionalized UiO-66 (Zr) materials: A molecular simulation study. Journal of Fluid Phase Equilibria, 2016, 427, 259-267.
53. Suarez F.; Springfield J.; Levitt M. Identification of gases responsible for the odor of human flatus and evaluation of a device purported to reduce this odor., 1998, 43(1) 100-104.
54. Georges H., Modélisation des Grands Systèmes Chimiques, Université de Liège, 2012.
55. Simone, C.; 'Techniques du vide', Report; Polytechnique Paris, 2011, pp102.
56. Urszula, D.; Anna, W.; Zbigniew, D.; Monika, K. Separation of binary mixtures based on limiting activity coefficients data using specific ammonium-based ionic liquid and modelling of thermodynamic functions. Fluid Phase Equilibria, 2018, 460, 155-161.
57. Aziz, A.; Elandalousi, E.H.; Belhafaoui, F.; Ouali, M.S.; de Ménorval, L.C. Efficiency of succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions. Colloids and Surfaces B: Bio interfaces, 2009, 73 (2), 192-198.
58. Liu, D.; Zhou, W.J.; Wu, J.; La₂CuO₄/ZSM-5 sorbents for high-temperature desulphurization. Fuel, 2016, 177 (8), 251-259.
59. Lifang, L.; Jiaqi, Z.; Gening B.; Yufei, L.; and Runping H. APETC, 2017, 754-759, doi: 10.12783/dtetr/apetc 2017/11078.
60. Djilali, Y.; Elandalousi, E.H.; Aziz, A.; Louis-Charles D. M. Alkaline treatment of timber sawdust : A straightforward route toward effective low-cost adsorbent for the enhanced removal of basic dyes from aqueous solutions. Journal of Saudi Chemical Society, 2016, 20, 241-249.
61. Florian Sarrasin ; Étude de la perméabilité de polymères semi-cristallins en présence de mélanges de gaz ; NNT : 2013LYO10079; 2013 ; P 25 et 26.
62. Itodo, A.U. ; Abdulrahman, F.W. ; Hassan, L.G. ; Maigandi, S.A. ; Itodo, H.U. Intraparticle Diffusion and Intraparticulate Diffusivities of Herbicide on Derived Activated Carbon. Researcher, 2010, 2(2), 74-86.
63. Itodo, A.U. ; Abdulrahman, F.W. ; Hassan, L.G. ; Maigandi, S.A. ; Itodo, H.U. Intraparticle Diffusion and Intraparticulate Diffusivities of Herbicide on Derived Activated Carbon. Researcher, 2010, 2(2), 74-86.