

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche
Scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université Ain Témouchent-Belhadj Bouchaib



Faculté : Sciences et de la Technologie
Département : chimie macromoléculaire
Laboratoire de chimie



MEMOIRE

Présentée pour l'obtention du **diplôme de Master**
Domaine : Sciences et technologie
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Macromoléculaire
Par : BELHADJ Mourad

Intitulé

Rinçage des futs Odorisation du Gaz Naturel

Soutenue publiquement, le 16/07 /2023 , devant le jury composé de :

Nom & Prénom(s)	Grade	Qualité	Etablissement de rattachement
BELARBI LAHCEN	Pr	Président	UBB AIN TEMOUCHENT
BAILICHE ZOHRA	MCA	Rapporteur	UBB AIN TEMOUCHENT
RAMDANI NASSIMA		Co-rapporteur	UBB AIN TEMOUCHENT
BOUSSELEM SAMAIN		Examineur	UBB AIN TEMOUCHENT
MAAROUF HAFIDA incubateur		Examineur	UBB AIN TEMOUCHENT
BOUKOUSSA		Invité	USTO ORAN
BEN ZEGUIR NOUREDDINE	CHEF DIVISION		SONELGAZ TRANSPORT GAZ AIN TEMOUCHENT

Année Universitaire : 2022/2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

REMERCIEMENTS

Au terme de ces trois ans de mastère je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma gratitude à toutes les personnes qui ont remporté de près ou de loin à la réalisation de ma mémoire de fin d'études. C'est avec une profonde reconnaissance que je partage ces mots de remerciements.

Je vous invite à remercier les professeurs pour sa contribution et ses commentaires préférés qui ont grandement enrichi mon travail M^R BELARBI ,M^R BOUSSALEM , M^R BOUKEMOUSSA M^{ADAME} KIBOU , M^{ADAME} REMDANI , M^{ADAME} BAILICHE , Notre expertise dans le domaine chimie macromoléculaire et ont été d'une grande valeur et a porté une perspective unique à mon mémoire.

Je souhaite également adresser mes remerciements à tous les professeurs et membres du corps enseignant qui a partagé leurs connaissances et leur expérience avec moi tout au long de mon parcours académique. Vos enseignements ont été d'une grande importance pour mon développement personnel et professionnel.

Un grand merci à mes parents mes amis et mes frères et sœurs pour leur soutien et leur amour. Un grand merci également à ma petite famille ma femme et mes enfants ADEM et ALAA mes frères et mes sœurs de la famille BELHADJ.

À mes amis et qui m'ont soutenu tout au long de cette aventure. Vos encouragements, votre compréhension et votre soutien indéfectible ont été une source de motivation et de réconfort pendant la formation.

Je suis également reconnaissant envers toutes les personnes qui ont accepté de participer à mon étude en tant que participants. Leur contribution a été précieuse pour la collecte des données et la réussite de mon travail de recherche.

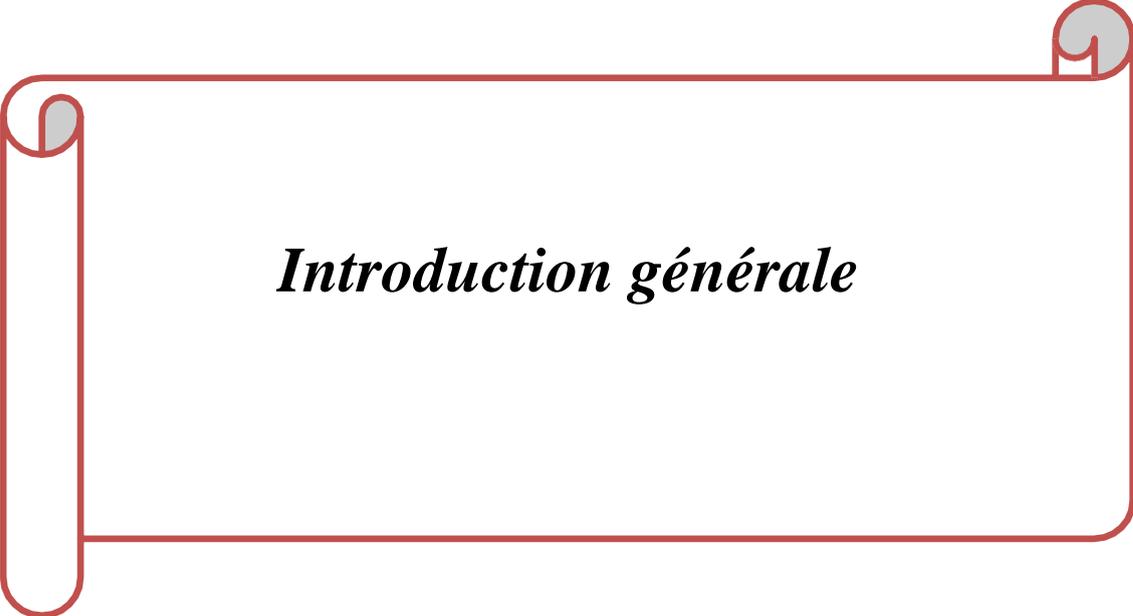
Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude envers mon institution académique chimie macromoléculaire pour m'avoir offert l'opportunité de suivre mes études dans un environnement stimulant et propice à l'apprentissage.

Ce mémoire de fin d'études n'aurait pas été possible sans le soutien et la contribution de notre entreprise SONELGAZ TRANSPORT GAZ /OUEST LE DIRECTEUR REGIONAL M^RZAZ, M^R AALICHE et M^R BENZGUIRE tous les personnes. Je suis reconnaissant d'avoir eu la chance de travailler avec des personnes aussi bienveillantes, capables et inspirantes.

Encore une fois, je vous remercie du fond du cœur pour votre soutien inconditionnel tout au long de mon parcours académique M^{ME} KIBOU.

Table de Matière

Introduction Générale.....	01
Recherche Bibliographique	03
Généralités sur la zéolite	03
Type des zéolites	05
Propriétés des zéolites	06
Utilisation (applications des zéolites)	09
Généralités sur les THIOLES	10
Généralités sur les thiols	10
Nomenclature	10
Préparation	11
Propriétés	12
Applications	14
L'odorisant t.h.t (tétra Hydro Thiophène C₄H₈S)	15
Introduction	15
L'ODORISANT t.h.t (tétra Hydro Thiophène C ₄ H ₈ S)	15
Synthèse	16
Propriété	18
Chloration.....	19
Déshydrogénation.....	20
Oxydation	20
Photolyse	20
Applications	21
Conclusion.....	21
Conclusion générale	22



Introduction générale

Pollution et la problématique

Du fait du mélange complexe et hyper dilué que constitue l'air odorant, plusieurs procédés d'épuration ont été développés et mis en œuvre industriellement. Ces procédés de traitement s'appuient généralement sur les caractéristiques physicochimiques des molécules odorantes.

L'état de l'art présenté reprend les connaissances actuelles, en termes de mécanismes, de performances, de mise en œuvre et de simulation des procédés de désodorisation. Les systèmes les plus classiques sont abordés :

- masquage et l'incinération
- l'absorption et l'adsorption
- les traitements biologiques.

Reprenant cette approche par procédés, il sera possible d'envisager les thèmes de recherche et développement à entreprendre.

Chaque procédé de traitement sera donc analysé en termes de besoins d'amélioration des performances du procédé lui-même, mais aussi en termes de connaissance et de compréhension des mécanismes mis en jeu. .

Une seconde approche possible est de déterminer des perspectives de recherche sur les procédés de désodorisation par branches industrielles. Il est bien évident que ceci ne peut être exhaustif. Nous axerons le travail sur quelques grands domaines, abordés d'une manière globale .

Pollution et la problématique

La pollution est un problème majeur qui affecte notre environnement dans le monde. C'est le résultat d'une variété d'activités humaines, telles que l'industrie, l'agriculture intensive, les transports et un nombre limité de ménages. Cette pollution a de graves répercussions sur la qualité de l'air, de l'eau et des sols, ainsi que sur la biodiversité et la santé humaine.

L'un des problèmes liés à la pollution est la détérioration de la qualité de l'air. Les émissions de gaz à effet de serre, de particules fines et de polluants atmosphériques provenant des activités industrielles et des véhicules contribuent à la pollution de l'air. Ceci est une conséquence des jeûnes sur la santé respiratoire de l'individu, ainsi que sur le climat et les écosystèmes.

La pollution de l'eau est un problème très important. Les rejets de substances chimiques, de déchets industriels et agricoles, ainsi que les eaux usées non contaminées contaminent les sources d'eau douce, les rivières et les océans. Du fait de cette vie aquatique, l'eau impropre la consommation humaine et limite les ressources en eau disponibles pour la population.

La pollution des sols est également une préoccupation majeure. L'utilisation excessive de pesticides, de produits chimiques nocifs et de toxines déchets contenant des produits chimiques, réduit la fertilité et réduit la biodiversité. De plus, les décharges de déchets non contrôlés et les pratiques de déforestation contribuent à la dégradation des sols, entraînant la perte de terres arables.

La problématique de la pollution nécessite des actions urgentes pour la prévention, la réduction et le contrôle des polluantes. Cela s'applique à l'adoption de pratiques durables dans tous les secteurs, à la promotion des énergies propres, à la gestion de l'efficacité des régimes alimentaires et à l'adoption de politiques et de réglementations environnementales strictes.

Il est essentiel que l'individu, l'entreprise, le gouvernement et les organisations soient étroitement alignés pour apporter des solutions innovantes et durables aux problèmes de pollution. Cela comprend l'adoption de technologies propres, la sensibilisation et l'éducation environnementale, ainsi que la promotion de modes de vie respectueux de l'environnement.

C'est un problème, que la pollution est un problème complexe et multidimensionnel qui cause notre environnement et notre bien-être. Elle est le précurseur impératif des mesures immédiates et concertées pour réduire les émissions polluantes, protéger les écosystèmes fragiles et assurer un avenir durable aux générations futures.



Chapitre I

Recherche bibliographique

1. GENERALITES SUR LA ZEOLITE

1.1 Histoire de la zéolite

Zéolite nom avec lequel le minéralogiste chimiste suédois Axel Fredrik CRONSTED nomma sa découverte en 1756[2] [3], après la constatation que ce nouveau minéral a la capacité de libérer de l'eau sous la forme de vapeur quand il est chauffé. Ce nom se compose de deux mots qui viennent du grec ancien qui signifient : « zeo » = « bouillir » et « lithos » = « pierre », le mot Zéolithe signifie donc « pierre qui bouille ». Ce minéral fut appelé par la suite « stilbite » et il représenta la première zéolithe connue au monde. [4]

Avec toute l'importance et l'intérêt que représente cette découverte, c'est qu'avec quelque décennie plus tard que sa véritable valeur fut estimée. C'est en 1840 que DAMOUR [5] fit la découverte que les cristaux de la zéolithe pouvaient être déshydratés par un processus réversible et que cette déshydratation n'induisait aucun changement dans la morphologie de ces matériaux. En 1858, Eichhorn [6] mit en évidence la réversibilité du phénomène d'échange d'ions dans les minérales.

En 1862, Deville [7] établit la première synthèse hydrothermale de la zéolithe. En 1896, Friedel [8] développa l'idée que la structure des zéolithes déshydratées est constituée de sous structures ouvertes après avoir vu que de nombreux liquides comme l'alcool, le benzène, et le chloroforme peuvent y être enfermés. En 1930, les premières structures de zéolithes furent déterminées par Taylor [9] et Pauling [10] [12]. Au milieu des années 1930, on commença à trouver des ouvrages qui décrivent les procédures d'échanges d'ions, les propriétés d'adsorption, de tamisage moléculaire, et les propriétés structurales de zéolithes naturelles et synthétiques. Pendant cette période et jusqu'aux années quarante, Barrer commença un travail innovant sur l'adsorption et la synthèse de zéolithes. Il établit en 1945 [12], la première classification fondée sur la taille moléculaire des zéolithes connues à l'époque et présenta en 1948 [13], la première synthèse de zéolithes y compris la synthèse d'une modernité analogue de la naturelle. En 1950, au laboratoire de l'entreprise Union Carbide, Dr. Robert M. Milton synthétisa la faujasite X de manière reproductible avec une grande pureté. Une année après, Dr. Donald W. Breck rejoignit le groupe de Milton et synthétisa, en 1954, la faujasite Y [14]. En 1959, l'Union Carbide commercialisa la zéolithe HY comme catalyseur pour l'isomérisation des paraffines [15].

Chapitre I – Recherche Bibliographique

1.2 Définition de la zéolite

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent [16]. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolites des autres adsorbants microporeux [17].

Il existe de nombreuses structures de zéolites qui se différencient par l'agencement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . L'International Zeolite Association (2007) référence à ce jour 176 structures cristallines identifiées par un code à trois lettres. Les zéolithes constituent une importante famille de minéraux : une cinquantaine d'espèces ont été identifiées dans la nature et plus de cent-cinquante zéolithes ont été synthétisées à ce jour [18].

Elles possèdent une structure ouverte, leur charpente minérale présente des canaux et des cavités de dimensions régulières, comparables à la taille de nombreuses molécules organiques et communiquant avec le milieu extérieur. La porosité parfaitement contrôlée et la présence de charges dues à la présence de l'aluminium dans la charpente confère à ces matériaux des propriétés particulières qui donnent lieu à des applications très diverses (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse). En raison de forte demande de zéolithes stables et à grandes ouvertures de pores, leur synthèse est un défi à relever par les spécialistes de la synthèse hydrothermale [19].

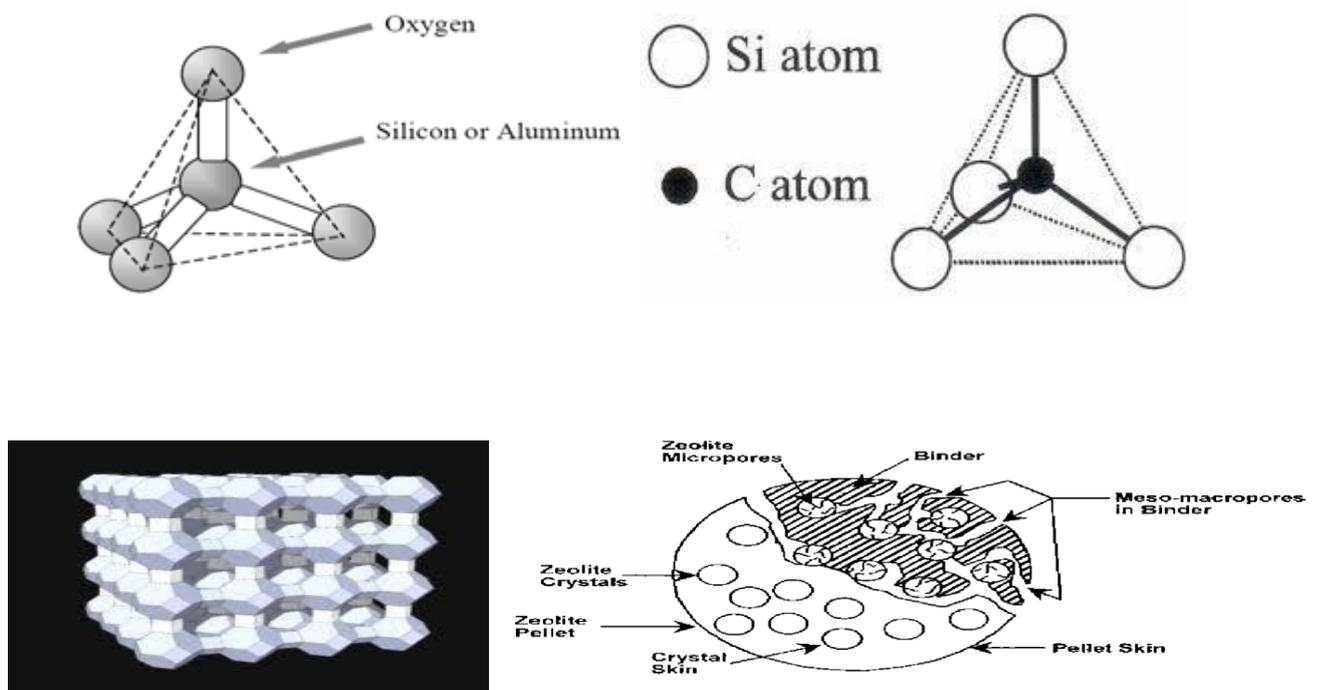


Figure I.1-différent model de molécule de zéolite

Chapitre I – Recherche Bibliographique

2. Type des zéolites

2.1 Zéolithe naturel

Les zéolites dans la nature sont souvent formées sous forme de cristaux dans de petites cavités de roches basaltiques au cours des années ou comme des tufs ou des verres volcaniques altérés par l'interaction avec de l'eau salée. Ces zéolithes naturelles sont formées dans un certain nombre d'environnements géologiques tels que les déserts alcalins, les sédiments lacustres, les étangs de cendres et les sédiments marins à température relativement basse, dans des conditions naturelles. Ils se cristallisent également dans des roches métamorphiques géologiquement jeunes dans les régions montagneuses. Dans les années 1950, les géologues ont découvert que des dépôts de tufs volcaniques de l'ordre de million de tonnes constitués principalement de matériaux zéolitiques ne sont pas courants [21][22]. De tels cristaux zéolitiques, grâce à leurs structures uniques, se remplissent d'eau qui peut être chassée par chauffage. En tant que tel, les cristaux séchés possèdent une structure en forme de nid d'abeilles constituée d'ouvertures ou de pores de l'ordre de quelques atomes de largeur (2-10 Å) [23] [24]. La formule la plus générale des zéolithes naturelles est décrite ci-dessous [25] [26][27] :



Où p ; est le nombre d'ion métallique monovalent, q ; est le nombre d'ions métalliques divalents, n ; est la moitié du nombre d'atomes d'oxygène et m ; est le nombre de molécules d'eau.

Les zéolithes naturelles telles que la clinoptilolite et la Chabazite ont des applications dans divers domaines diversifiés tels que le traitement de l'eau, l'application d'engrais pour l'amendement du sol et la croissance des plantes en établissant une meilleure conservation des nutriments. La clinoptilolite a été largement acceptée pour son utilisation dans l'agriculture, la modification du sol et les additifs alimentaires en raison de sa teneur plus élevée en silice résistant aux acides (à savoir, $\text{Si}/\text{Al} = 1-5$) [28]. Cependant, de telles zéolithes sont contaminées par d'autres minéraux (Ex : Fe^{2+} , SO_4^{2-} , Quartz, autres zéolithes et verre amorphe) et peuvent donc ne pas convenir à plusieurs applications commerciales importantes où l'uniformité et la pureté sont essentielles [29].

Chapitre I – Recherche Bibliographique

2.2 Zéolite synthétique

Ces zéolites sont synthétisées par des procédés chimiques, ce qui se traduit par un état plus uniforme et plus pur par rapport aux types naturels en termes de structures en treillis, de tailles de pores et de cages dans leurs cadres. Les principales matières premières utiles pour la synthèse des zéolithes synthétiques peuvent être des produits chimiques purs riches en silice et en alumine, des minéraux disponibles sur terre ou des sous-produits d'industries [29][30]. Le type de zéolithes formé est fonction de la température, de la pression, de la concentration des solutions réactives, du pH, du processus d'activation et de la période de vieillissement et des teneurs en SiO₂ et Al₂O₃ des matières premières [30][31]. Sur la base du rapport molaire Si/Al les zéolithes peuvent être classées comme "zéolithes à faible teneur en silice", "zéolithes de silice intermédiaires" et "zéolithes à haute teneur en silice", comme indiqué dans le tableau I.1. En général, pour les zéolithes, une augmentation de ce paramètre (c-à-d, Si/Al de 0,5 à l'infini) [32] peut entraîner une augmentation significative de divers paramètres (à savoir la résistivité acide, la stabilité thermique et l'hydrophobicité), à l'exception de quelques paramètres (À savoir, l'hydrophilie, la densité du site acide et la concentration cationique) qui diminuent [33][34][35][36]. En général, les zéolithes synthétiques présentent des avantages importants par rapport aux zéolithes naturelles de leurs homologues [37][38] [39][40][41].

Tableau I.1- classification des zéolithes en fonction du rapport Si/Al [23]

Degré de Zéolithe	Rapport molaire Si/Al	Certains des noms minéraux communs et leurs codes-cadres
Teneur faible en silice	≤ 2	Analcime (ANA), Cancrinite (CAN), Na-X (FAU), Natrolite (NAT), Phillipsite (PHI), Sodalite (SOD)
Teneur moyenne (intermédiaire) en silice	2-5	Chabazite (CHA), faujasite (FAU), mordenite (MOR), Na-Y (FAU)
Teneur élevé en silice	> 5	ZSM-5(MFI), zéolithe-b (BEA)

3. Propriétés des zéolithes

Les zéolithes possèdent divers propriétés et caractéristiques parmi elles [42] :

Chapitre I – Recherche Bibliographique

3.1 Propriétés physique

Les propriétés physiques les plus générales des zéolithes sont la densité apparente et la gravité spécifique (c'est-à-dire entre 2 et 2,4), ce qui peut être en corrélation avec leur porosité et la capacité d'échange cationique (CEC) [42][43][44][45].

La propriété physique la plus courante des zéolithes est sa surface spécifique [46], Une autre propriété physique importante des zéolithes est leur volume vide qui peut être directement corrélé avec la CEC du produit synthétisé et qui dépend à son tour de la surface spécifique. En outre, la CEC et la superficie des zéolithes se révèlent subir des variations significatives avec une augmentation de la molarité et le temps de réaction [47].

Une autre propriété physique importante des zéolithes est leur rayon des pores R_p . Ce paramètre aide à étudier les propriétés d'adsorption des zéolithes comme adsorbant. R_p peut être corrélée avec la ASSBET de l'aire de surface spécifique (voire figure I.3), qui peut être déterminée par une technique d'adsorption d'azote (c'est-à-dire en utilisant la méthode BET et la relation, $R_p=2V_p/ASSBET$, où V_p est le volume des pores) [48].

3.2 Propriétés chimiques

Les zéolithes sont constitués d'oxyde d'aluminium, oxyde de calcium, oxyde de fer, oxyde de magnésium, oxyde de potassium, oxyde de silicium et oxyde de sodium dans leur structure avec des molécules d'eau et/ou des cations dans les pores et les cages [49, 50, 51- 52]. Les chercheurs ont suggéré que, pour qu'un matériau soit zéolé, le rapport de $(Si+Al)/O$ devrait être égal à 0,5 [53][54][55]. La capacité d'échange de cations (CEC), les propriétés d'adsorption, le pH et la perte sur l'immersion acide des zéolithes sont certaines des propriétés

Chimiques qui dépendent de la composition chimique des produits synthétisés. Le tableau I.3 présente la composition chimique typique d'une zéolithe naturelle et ses constituants cristallins, une zéolithe synthétique de qualité commerciale, une zéolithe à cendres volantes et leur comparaison [56].

On peut remarquer à partir des données présentées dans le tableau I.3 que la composition chimique des zéolithes naturelle est relativement riche en silice avec un rapport Si/Al égal à 4, alors que les zéolithes de cendres volantes (c'est-à-dire synthétisée par Ojha et al.[57] et Park et al.) est très proche de la note commerciale Zéolithe synthétique 13X avec un rapport Si/Al égal à 1,5 [58],

Chapitre I – Recherche Bibliographique

3.3 Propriétés d'adsorption et la capacité à l'échange d'ion

Les zéolithes génèrent généralement des cations (à savoir Na^+ , K^+ et NH_4^+) pendant le processus de synthèse ou par interaction avec le milieu environnant en raison de leurs caractéristiques d'échange d'ions ou d'adsorption [59][60][62][60][61]. En fait, les cations sont nécessaires pour équilibrer la charge négative développée sur les surfaces des pores dans les zéolithes. Cela peut être attribué au remplacement de l'atome de Si par l'atome d'Al dans certains des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et sa conversion dans le tétraèdre $[\text{AlO}_4]^{5-}$ qui est interconnecté à d'autres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tétraèdres par un atome d'oxygène commun représenté ci-dessus à la Figure I.4 a,b ci-dessous:

Le procédé d'échange d'ions peut être décrit avec l'exemple d'exposition d'une zéolithe de sodium à un échantillon d'eau usée ou à une solution fraîche contenant d'autres cations métalliques (par exemple NH_4^+). En effet, les ions sodium de la zéolithe peuvent être échangés par des ammoniums pourvu qu'ils ne soient pas exclus des pores de la zéolithe en raison de la plus grande taille moléculaire. Sur la base des résultats des chercheurs précédents, un processus d'échange d'ions typique du traitement des eaux usées par application de zéolithe à température ambiante est simulé ci-dessous en permettant à la solution de chlorure d'ammonium de passer à travers un échantillon de zéolithe, comme représenté sur la Figure I.5. On remarque que le Na^+ de la zéolithe peut facilement être échangé avec le NH_4^+ par ce processus d'échange d'ions.

3.4 La physisorption

Entre la surface et la molécule adsorbable il peut exister des attractions répulsions Basées sur un système de forces électrostatiques :

- les interactions ioniques suivant le modèle de Gouy-Chapman-Stern
- Des forces de Van der Waals englobant trois formes distinctes d'interactions :
 - ✓ Interactions entre deux dipôles permanents (Forces de Keesom) GEODE - RECORD
 - ✓ Interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (Forces de Debye).
 - ✓ Forces de dispersion (Forces de London)

Ces liaisons molécule-surface sont de faible énergie et l'on admet généralement une gamme de valeurs entre 0 et 40 kJ/mol. Ces données sont d'une grande importance dans le cas d'une régénération thermique de l'adsorbant qui sera présentée au paragraphe 4.3.3.

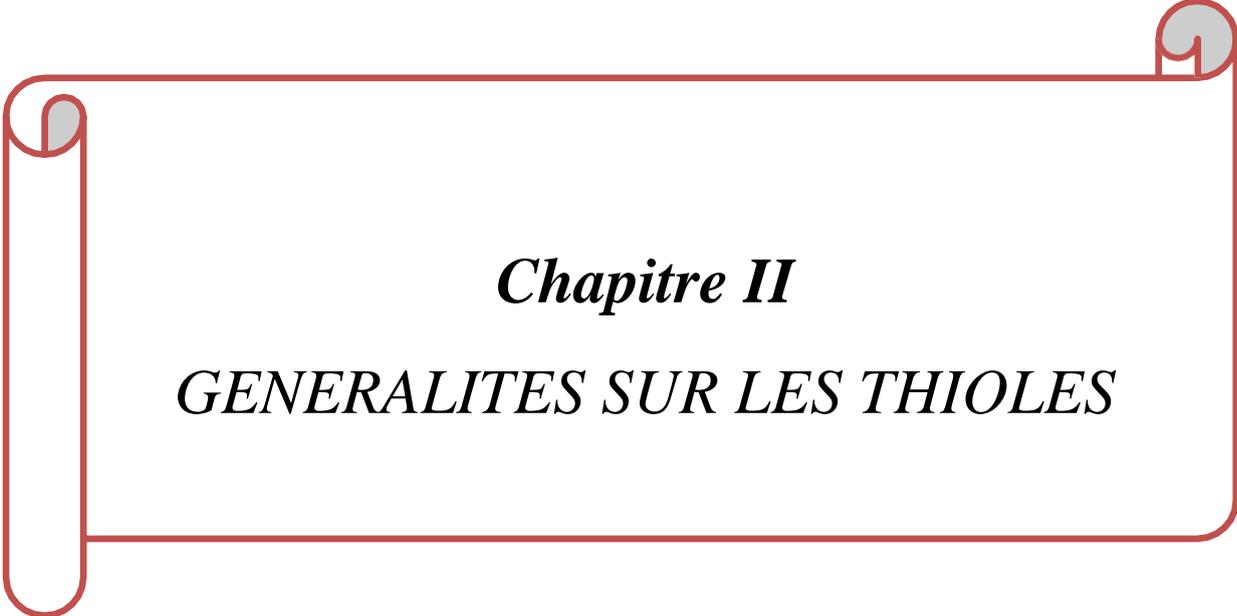
3.5 La chimie-sorption

Dans le cas de formation de liaisons du type covalente entre la surface et l'adsorbant on parle alors de chimie-sorption. Ces interactions peuvent voir le jour lorsque le matériau possède des fonctions de surface, c'est le cas par exemple du charbon actif ou de l'alumine activée. Ces liaisons sont de plus forte énergie, supérieure à 40 kJ/mol. Dans des applications spécifiques, il est souvent intéressant d'obtenir ce type d'interactions. Dans ce cas, il est nécessaire de favoriser la formation de fonctions de surface sur un matériau par des traitements physiques ou chimiques. Dans la suite de ce chapitre, des caractéristiques d'adsorbants seront décrites et en particulier les fonctions de surface seront abordées.

4. Utilisation (applications des zéolithes)

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées selon leurs caractères d'utilisation. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles [63]:

- Leur caractère hydrophile est employé dans le séchage des gaz.
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation.
- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau.
- Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques.
- Dans l'industrie pétrochimique, elles sont notamment utilisées pour capter des composés organiques volatiles (COV) dans des fumées [64].



Chapitre II
GENERALITES SUR LES THIOLES

1. Généralités sur les thiols

1.1 Introduction :

- La formule générale des thiols laisse présager des analogies avec les alcools (R-OH) car dans une molécule de thiol, un atome de soufre remplace l'atome d'oxygène de la molécule d'alcool. (O et S sont dans la même colonne de la classification périodique)
- Les thiols portent le nom de thio-alcools ou de mercaptans.
- Lorsqu'un atome de soufre remplace l'atome d'oxygène d'un éther-oxyde (R-O-R') la molécule qui en résulte (R-S-R') porte le nom de thioéther.

1.2 Définition

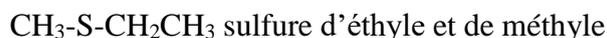
- Un thiol est un composé organosulfuré de formule générique R-SH, où R est un radical organique (alkyle ou aryle, par exemple) et -SH le groupe sulfhydryle, analogue au groupe hydroxyle -OH des alcools en remplaçant l'atome d'oxygène par un atome de soufre. Les thiols ont été découverts par William Christopher Zeise, qui les avait nommés mercaptans /mɛʁ.kap.tã/, du latin mercuriuscaptans, « qui capte le mercure », en raison de la tendance des thiolates à former des liaisons très fortes avec le mercure.
- Ce sont en général des composés à l'odeur forte, évoquant l'ail ou l'œuf pourri. Les thiols sont de ce fait souvent utilisés comme composés odorants, en étant par exemple ajoutés en faible quantité dans le gaz domestique, qui est inodore, afin de permettre d'identifier plus facilement les fuites grâce à l'odeur de ces thiols. Les mouffettes projettent un liquide riche en thiols volatils pour dissuader leurs prédateurs de les attaquer. Les « boules puantes » sont un usage récréatif (farces et attrapes) des thiols.
- Dans le monde animal, les thiols sont présents dans certaines protéines impliquées dans la captation de métaux lourds ou d'autres métaux toxiques ; ces protéines intervenant dans la détoxification des organes et/ou d'organismes sont dites thioprotéines. Elles sont cependant inefficaces contre le thallium, considéré comme le plus toxique de tous les métaux lourds.

2. Nomenclature :

- On nomme les thiols en ajoutant le suffixe thiol après le nom, ou en utilisant le préfixe sulfanyl ou thio lorsque ce substituant n'est pas prioritaire :

méthanethiol	CH ₃ SH
éthane-1,2-dithiol	HSCH ₂ CH ₂ SH
2-thioéthan-1-ol	HSCH ₂ CH ₂ OH

Dans le cas des **thioéthers**, on utilise le terme **sulfure** :



3. Préparation :

Les thiols peuvent s'obtenir par des réactions calquées sur certaines de celles qui conduisent aux alcools :

3.1 Addition de sulfure d'hydrogène sur un alcène

Cette réaction est analogue à l'hydratation des alcènes, elle s'effectue en présence d'acide sulfurique et obéit à la règle de Markovnikov.

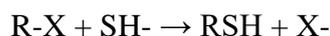
- **Rappel de la règle de Markovnikov** :

Lors de l'addition d'un composé hydrogéné XH sur un alcène dissymétrique, l'hydrogène se fixe sur le carbone le moins substitué (le plus hydrogéné) et le groupe restant sur l'autre carbone.



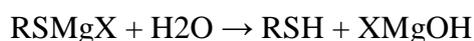
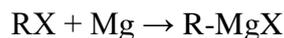
3.2 Substitution d'un dérivé halogéné :

On fait réagir de l'hydrogénosulfure de sodium (Na⁺ + SH⁻) qui donne sur dérivé halogéné un thiol.



3.3 Réaction du soufre sur un organomagnésie :

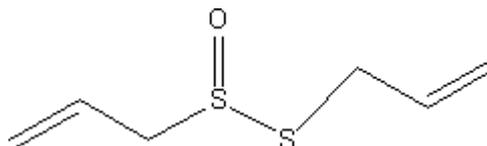
Par action du magnésium sur un dérivé halogéné en milieu anhydre on obtient l'organomagnésien, sur lequel on fait agir le soufre, pour obtenir finalement le thiol par hydrolyse du produit formé.



4. Propriétés :

4.1 Propriétés physiques :

Odeur très désagréable, nauséabonde (Par exemple, pour se défendre le scorpion projette des composés volatils comme le 3-méthylbutan-1-thiol et le E-but-2-ène-1-thiol ; l'urine des renards contient des thiols...), détectable dans l'air par l'odorat à des concentrations très faibles 1 partie pour 50 milliards. Parmi les plus notoires, citons le sulfure d'hydrogène H₂S et des composés naturels comme l'allicine qui donne l'odeur alliacée de l'ail fraîchement coupé :

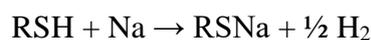


Point d'ébullition très basse par rapport à l'alcool correspondant. (CH₃OH t_{éb} =64,7°C ; CH₃SH t_{éb} =6°C) Cette grande différence est liée à l'absence de liaisons hydrogène entre les molécules de thiols. Le soufre étant moins électronégatif que l'oxygène, la liaison S-H est moins polarisée que la liaison O-H. Cela explique aussi que les thiols soient beaucoup moins solubles dans l'eau que les alcools correspondants.

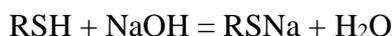
4.2 Propriétés chimiques :

a) Acidité.

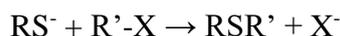
- Les thiols sont nettement plus acides que les alcools. (pK_a de l'ordre de 11 pour les thiols alors qu'il est supérieur à 15 pour les alcools). Cette propriété est liée à la différence de rayon entre S et H et à la longueur de liaison S-H car la différence d'électronégativité entre S et O laisse prévoir une plus grande acidité des alcools. De plus, ils sont aussi de meilleures bases de Lewis (une base de Lewis est une espèce chimique " donneuse " d'électrons).
- Les thiols donnent plus facilement des dérivés métalliques (thiolates) que les alcools.



- Les thiols réagissent avec la soude pour donner du thiolate de sodium.



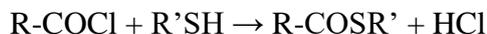
- L'ion thiolate RS⁻ se comporte comme un réactif nucléophile (qui recherche un site présentant un défaut d'électrons) susceptible d'effectuer des réactions de substitution :



Dans ce cas on obtient un thioéther.

b) Estérfication.

- Elle est difficile avec les acides organiques mais facile avec les chlorure d'acyle :



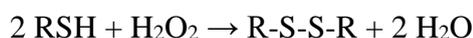
c) Oxydation :

- L'oxydation des thiols est très différente de celle des alcools

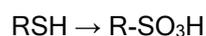
Un oxydant modéré, comme le diiode conduit à un disulfure d'alkyle (principe de la coiffure permanente), parce que, contrairement à la liaison O-O (35 kcal.mol⁻¹), la liaison S-S (65 kcal.mol⁻¹) est très stable.



Il en est de même avec l'eau oxygénée ou un hypochlorite alcalin :



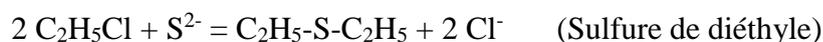
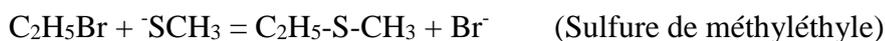
- L'acide nitrique transforme les thiols en acides sulfoniques:



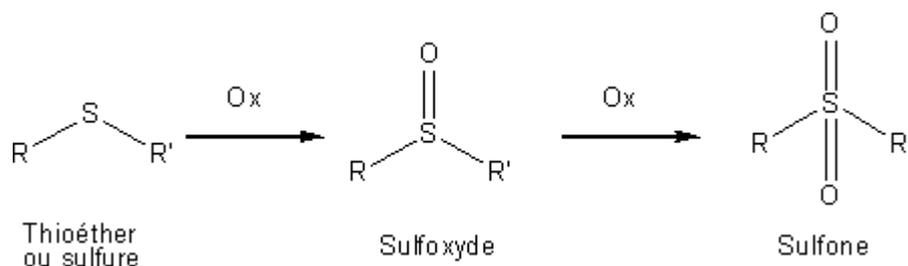
Le groupement fonctionnel thiol et les ponts disulfures jouent un rôle important dans divers processus biologiques. (Synthèse des protéines et des acides gras).

d) Préparations et propriété chimique des thioéthers :

La méthode de Williamson de synthèse des éthers-oxydes est utilisable à la préparation des desthioéthers symétriques R-S-R ou dissymétriques R-S-R' :



Les thioéthers peuvent être oxydés facilement en sulfoxydes et en sulfones:



Chapitre II – Généralités sur les THIOLES

Finalement, il est à noter que de nombreux médicaments salutaires contiennent du soufre dans leur squelette moléculaire. Citons entre autres les classes d'agents bactériostatiques puissants connus sous les noms de sulfonamides ou sulfamides.

5. Applications

Ce sont en général des composés à l'odeur forte, évoquant l'ail ou l'œuf pourri. Les thiols sont de ce fait souvent utilisés comme composés odorisants, en étant par exemple ajoutés en faible quantité dans le gaz domestique, qui est inodore, afin de permettre d'identifier plus facilement les fuites grâce à l'odeur de ces thiols. Les mouffettes projettent un liquide riche en thiols volatils pour dissuader leurs prédateurs de les attaquer. Les « boules puantes » sont un usage récréatif (farces et attrapes) des thiols.

Chapitre III

L'odorisant t.h.t

(tétra Hydro Thiophène C₄H₈S)

1. INTRODUCTION

Le gaz naturel est incolore, inodore et inflammable dans l'air à l'origine, donc indétectable en cas de fuite. Pour des raisons de sécurité (risques d'explosions, d'incendie, d'asphyxie) le THT nécessite un traitement particulier pour le rendre identifiable à l'odeur.

Le Tétrahydrothiophène (THT) est en effet un odorisant, injecté dans le gaz distribué pour lui donner une odeur caractéristique permettant ainsi en cas de fuite de gaz dans les réseaux de distribution du gaz ou au niveau des installations intérieures des abonnés afin de déclarer le danger en temps utile et prendre les mesures et les dispositions de sécurité nécessaires.

Le maintien de la concentration du THT au niveau efficace le plus bas est important pour réduire les coûts. En Algérie, les limites du THT sont fixées à 20 mg/m³ (environ 5,6 ppm)

2. L'ODORISANT t.h.t (tétra Hydro Thiophène C₄H₈S)

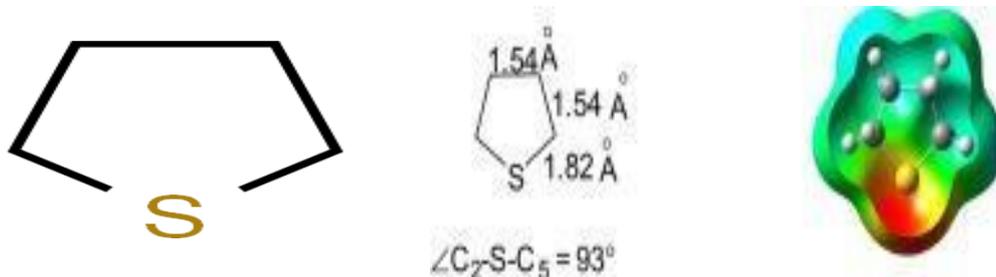
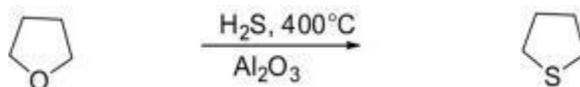


Figure III.1 -Molécule tétra Hydro Thiophène C₄H₈S

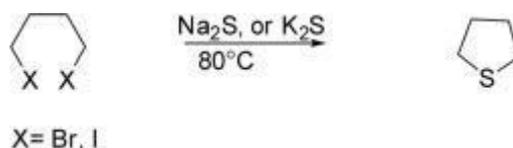
Le gaz distribué doit posséder une odeur du produit THT suffisamment caractéristique pour que les fuites soient perceptibles à l'odorat. L'odorisation doit être dosée de manière à ce qu'une concentration de gaz de 1/5 de la limite inférieure d'explosivité soit perçue par l'odorat. L'odorisant doit aussi être chimiquement stable, et doit être mal absorbé par le sol pour que l'odeur apparaisse à la surface. Du point de vue risque d'incendie et d'explosion le THT est comparable à l'essence. Le tétrahydrothiophène ou thiolane ou encore régulièrement désigné sous le sigle THT, est un composé organique hétérocyclique. C'est un thioéther cyclique à cinq atomes, un de soufre et quatre de carbone. C'est le composé le plus simple de la famille des thiolanes.

3. Synthèse

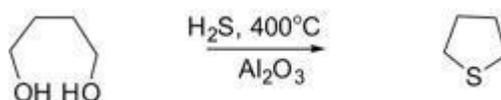
1. Le tétrahydrothiophène a été préparé par réaction de sulfure d'hydrogène et de furane en phase vapeur à 400°C en présence d'Al₂O₃ comme catalyseur.



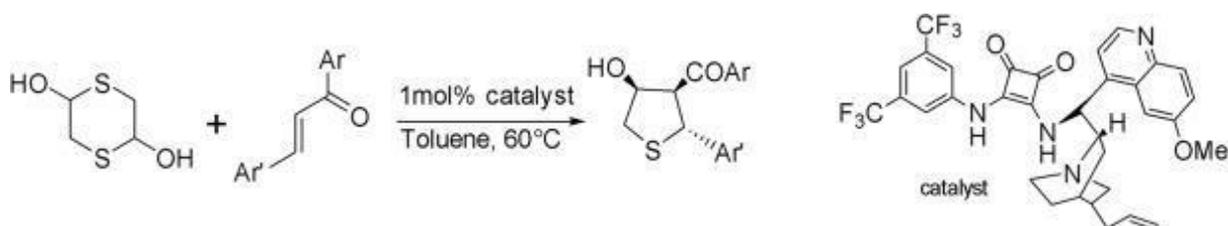
2. Il a également été préparé par la réaction du 1,4-dihalobutane avec du sulfure de sodium à 80°C dans du DMF en utilisant NaH comme base forte avec de bons rendements.



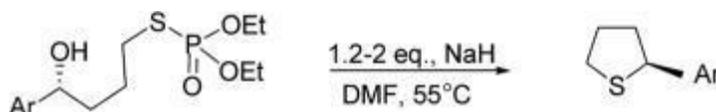
3. Une réaction de 1,4-dihydroxybutane avec H₂S en présence de Al₂O₃ comme catalyseur à 400°C a donné le tétrahydrothiophène parent.



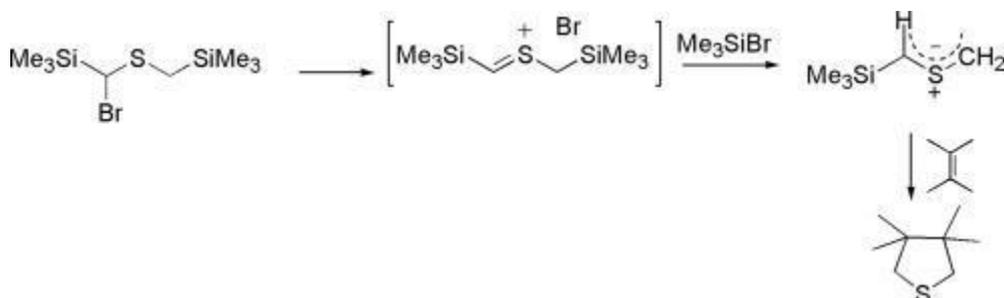
4. Une réaction entre le 1,4-dithiane-2,5-diol et les chalcones en présence de squaramidebifonctionnel comme catalyseur a donné du tétrahydrothiophène asymétrique trisubstitué.⁴²⁷



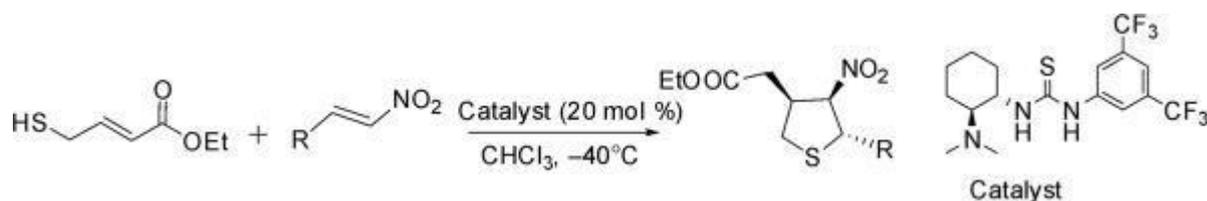
5. Une synthèse pratique de tétrahydrothiophènes chiraux à haute énantio pureté a été rapportée⁴²⁸ par cyclisation intramoléculaire favorisée par une base de l'ester O, O'-diéthylique d'acide thiophosphorique S-(4-hydroxy-4-phényl-butyl) ester par une double réaction de déplacement SN₂.



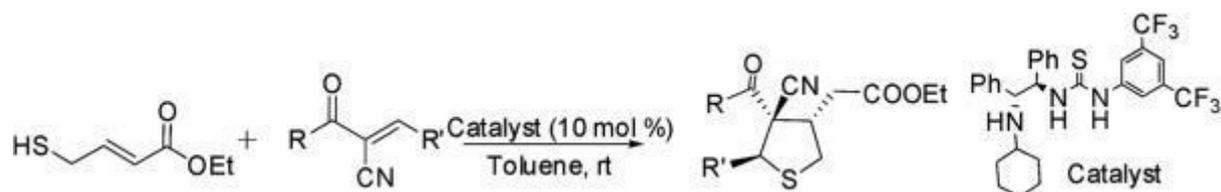
6. La thermolyse du sulfure de bromo(triméthylsilyl)méthyltriméthylsilylméthyl a donné des ylures de thiocarbonyle, qui ont subi une 1,3-cycloaddition avec des alcènes pour donner des tétrahydrothiophènes 3,4-disubstitués.⁴²⁹



Wang et ses collègues ont rapporté la synthèse chirale du tétrahydrothiophène par une réaction en cascade thio-Michael-Michael du trans-éthyl-4-mercapto-2-buténoate et du trans- β -nitrostyrène catalysée par un catalyseur amine-thiourée.⁴²⁹



Des tétrahydrothiophènes trisubstitués chiraux ont également été signalés par la réaction de la trans- α -cyano- α,β -cétone insaturée avec le trans-4-mercapto-2-buténoate en utilisant l'amine-thiourée comme catalyseur.⁴¹³



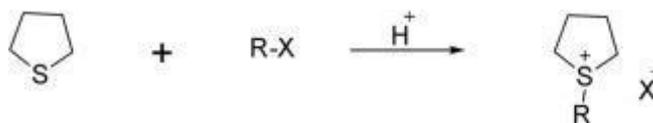
4. Propriété

4.1 Propriétés physiques

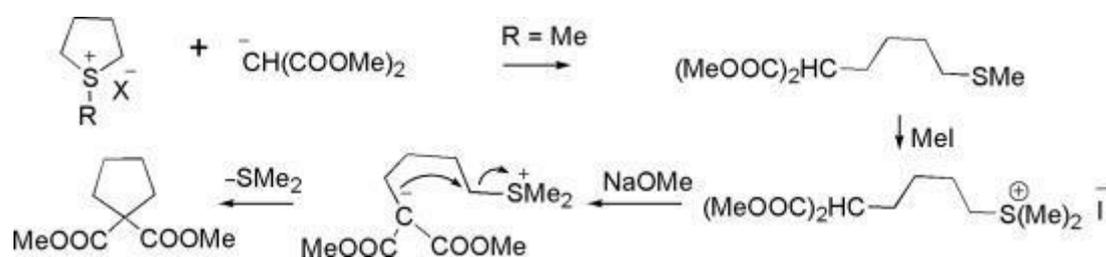
C'est un liquide incolore, volatil, à l'odeur désagréable, soluble dans la plupart des solvants organiques, avec un point d'ébullition de 119°C, un pf de -96°C et une densité de 0,997 g/mL à 20°C. L'anneau est de nature non plane et flexible.

4.2 Réactivité chimique

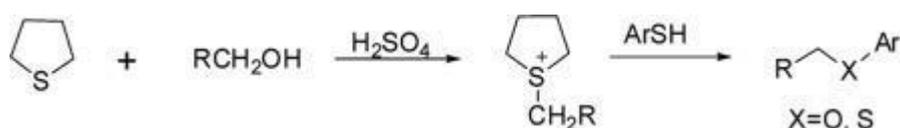
1. La réactivité du tétrahydrothiophène ressemble étroitement au sulfure de dialkyle et réagit facilement avec l'halogénure d'alkyle en présence d'acide de Brønsted donnant un sel de sulfonium. Il peut être utilisé comme agent alkylant.



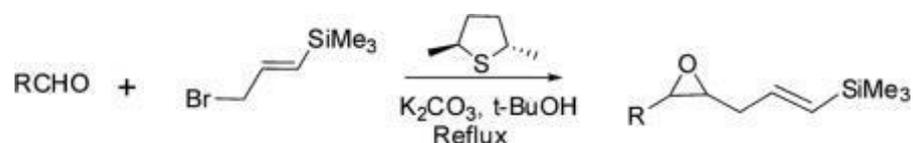
Les sels de sulfonium lors de la réaction avec le carbanion généré in situ à partir de composés méthylène réactifs tels que le malononitrile, le diméthylmalonate, etc. subissent une fission du cycle qui, après méthylation et traitement avec du méthylate de sodium, a donné du diméthylcyclopentane-1,1-dicarboxylate.



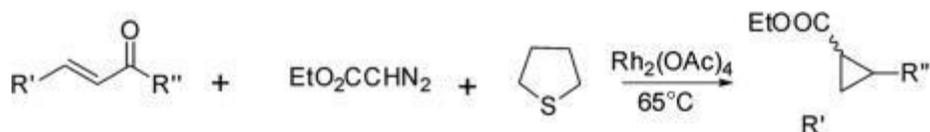
La réaction catalysée par un acide du tétrahydrothiophène avec de l'alcool en présence de H₂SO₄ forme des sels de sulfonium qui, lors de la réaction avec le phénol et le thiophénol, donnent respectivement de l'éther et des thioéthers.⁴³⁰



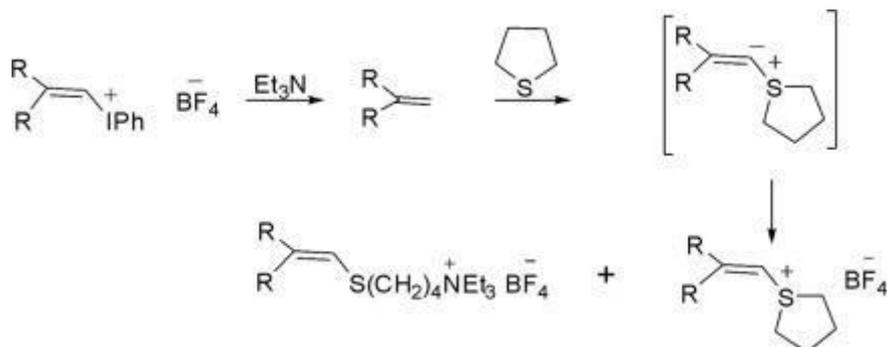
2. Le bromure d'allyle en réaction avec un aldéhyde en présence d'une quantité catalytique de tétrahydrothiophène a donné des dérivés de vinyloxirane.⁴³¹



3. Les alcènes déficients en électrons lors de la réaction avec le diazoacétate d'éthyle en présence d'une quantité catalytique de Rh₂(OAc)₄ et de tétrahydrothiophène offraient du cyclopropane trisubstitué.⁴³²

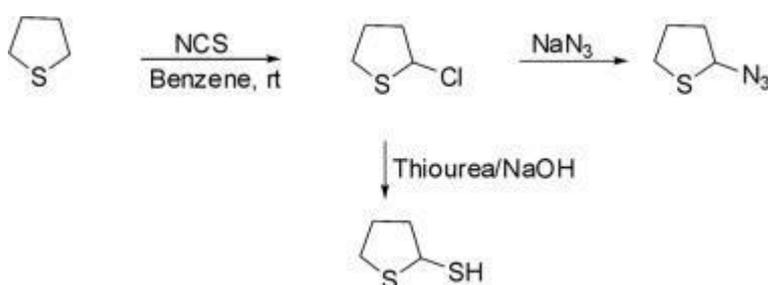


4. Le tétrahydrothiophène est ajouté aux carbones dérivés du tétrafluoroborate d'alcényle (phényle) idonium par base, forme l'ylure de sulfonium et est transformé en sel de sulfonium avec une petite quantité de thioéther.⁴³³



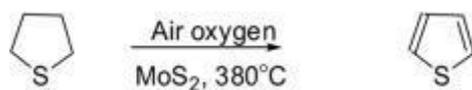
5. Chloration

Le tétrahydrothiophène est doucement chloré en agitant avec du N-chlorosuccinimide dans du benzène à température ambiante pendant 30 min pour donner du 2-chlorotétrahydrothiophène et est transformé en 2-azidotétrahydrothiophène par réaction avec de l'azoture de sodium. Le 2-chlorotétrahydrothiophène lors de la réaction avec la thiourée dans l'acétone au reflux suivi d'une hydrolyse basique a donné le 2-mercaptotétrahydrothiophène.



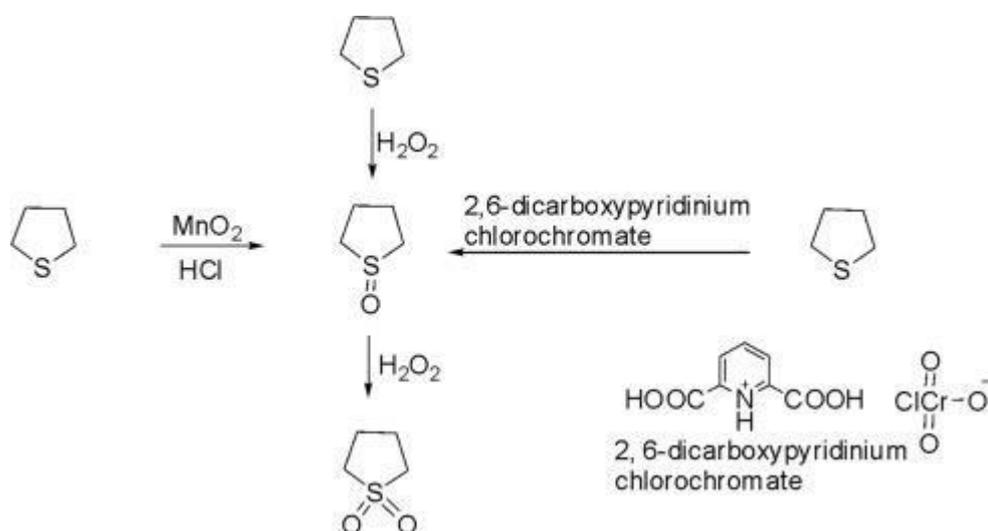
6. Déshydrogénation

Le tétrahydrothiophène a été déshydrogéné par MoS₂ à 365–380°C en présence d'air.



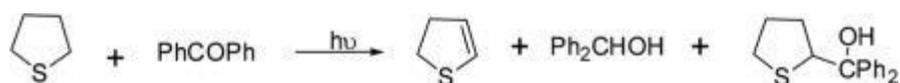
7. Oxydation

Le tétrahydrothiophène oxydé par différents agents oxydants tels que MnO₂/HCl, H₂O₂, **436** et le chlorochromate de 2,6-dicarboxypyridinium dans différentes conditions de réaction a fourni du tétrahydrothiophène-1-oxyde (sulfolane), qui, lors d'une oxydation supplémentaire avec du peroxyde d'hydrogène aqueux, a fourni du tétrahydrothiophène-1,1 -dioxyde (sulfone) comme décrit dans le schéma réactionnel suivant.



8. Photolyse

L'irradiation UV d'un mélange de tétrahydrothiophène et de benzophénone dans du benzène deutéré a donné un mélange de 2,3-dihydrothiophène et d'alcools secondaires et tertiaires. **405**



9. Applications

Chapitre III - L'odorisant t.h.t (tétra Hydro Thiophène C₄H₈S)

Le tétrahydrothiophène est utilisé comme agent odorant pour le gaz naturel, comme solvant, électrolyte pour batterie au lithium, intermédiaire, réactif et matière première pour la préparation de formulations d'amorces dentaires et médicales. Inoxydable à l'air, il est non corrosif. Son faible dosage sent longtemps et ne laisse aucun résidu après allumage. Il est utilisé comme intermédiaire dans la préparation de produits pharmaceutiques et de pesticides.

Conclusion

Le Tétrahydrothiophène est un composé organique de formule chimique C₄H₈S. Il appartient à la famille des thioéthers, également connus sous le nom de sulfures. La structure du Tétrahydrothiophène comprend un cycle à cinq atomes, dont quatre atomes de carbone (C) et un atome de soufre (S). Le préfixe "tétrahydro" indique que le cycle contient quatre atomes de carbone liés ensemble de manière cyclique.

Le Tétrahydrothiophène est un liquide incolore avec une odeur caractéristique. Il peut être trouvé naturellement dans certaines matières organiques, mais il est également synthétisé en laboratoire pour diverses applications, notamment en chimie organique et en parfumerie.

En résumé, le tétrahydrothiophène est un thioéther (sulfure) à cinq atomes, utilisé dans divers domaines et possédant des propriétés chimiques spécifiques en raison de la présence de l'atome de soufre dans sa structure.

Conclusion Générale

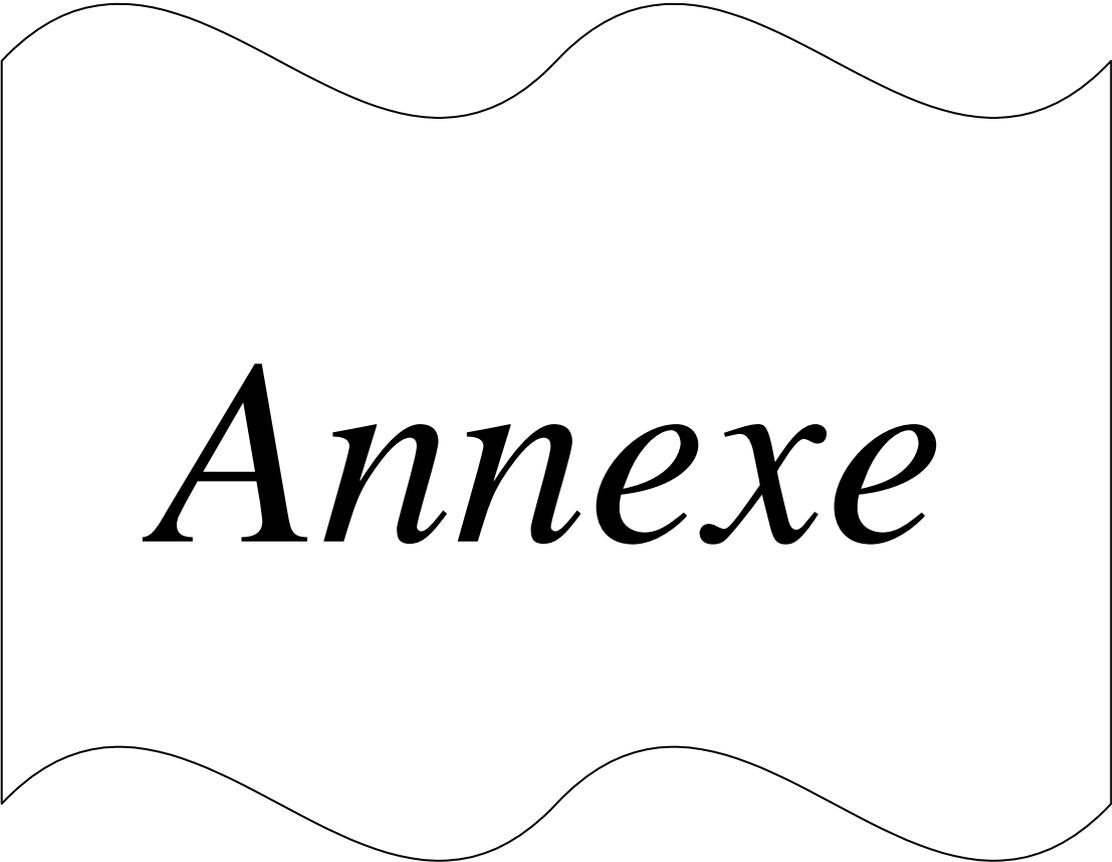
Conclusion :

Cette étude a exploré l'adsorption du tétrahydrothiophène (THT) par la zéolite, en mettant l'accent sur l'optimisation des conditions d'adsorption pour la décontamination des effluents chimiques. Les résultats obtenus ont permis de tirer plusieurs conclusions importantes :

L'adsorption du THT par la zéolite est un processus efficace : Les expériences ont démontré que la zéolite présente une capacité significative d'adsorption du THT, ce qui en fait un matériau prometteur pour la décontamination des effluents chimiques contenant cette substance.

Les paramètres d'adsorption influent sur l'efficacité de l'adsorption : Les études ont montré que des facteurs tels que la concentration initiale de THT, le temps de contact, la température et la taille des particules de zéolite ont un impact sur l'efficacité de l'adsorption. L'optimisation de ces paramètres peut améliorer les performances d'adsorption de la zéolite.

La zéolite peut être régénérée pour une réutilisation : Une autre conclusion importante est que la zéolite peut être régénérée après l'adsorption du THT, permettant ainsi une réutilisation du matériau. Des études supplémentaires sur les méthodes de régénération de la zéolite peuvent contribuer à son application économique et durable dans la décontamination des effluents chimiques.



Annexe

Des réglementations et des normes de sécurité

III. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES (VOIR ANNEXE n°1)

✓ Tension de vapeur du THT

La tension de vapeur du THT augmente avec la température pour éviter le risque de condensation

✓ Densité

La densité du THT augmente lorsque la température diminue, ce qui nous permettra de choisir des dosages nécessaires selon les saisons.

✓ Viscosité

La viscosité du THT augmente lorsque la température diminue

IV .INTENSITE D'ODEUR ET DEGRES OLFACTIFS

L'intensité d'odeur ou le degré olfactif est la puissance de la sensation olfactive engendrée par un produit odorant .ou évaluation quantitative d'une odeur.les valeurs de l'odeur s'expriment en degrés olfactifs répartis de la façon suivant par degré et par limite dans le tableau ci-après :

Degré d'odeur	définitions	remarques
0	Pas de perception d'odeur	=====
0.5	Très faible perception	Limite de perceptibilité, seuil d'odeur
1	Odeur faible	=====
2	Odeur moyenne	Alarme de sécurité
3	Odeur forte	=====
4	Odeur très forte	=====
5	Odeur maximum	Limite supérieure de perceptibilité des augmentations de degré d'odeur

Pour des raisons de sécurité, le gaz doit être odorisé de manière à ce que l'intensité d'odeur de degré 2 dans l'air correspond à une concentration de gaz encore non dangereuse (non explosif). Ce degré d'odeur doit être assuré en tous points du réseau de distribution gaz et même aux endroits les plus éloignés .pour les abonnés domestiques, la concentration est comprise entre 15/25 mg/Nm³ correspondant à un degré olfactif de 2 définissant l'alarme de sécurité.

V .COMPORTEMENT DU T.H.T DANS LES Réseaux ET DANS LE SOL

Le tétrahydrothiophène (THT) en phase gazeuse peut être plus ou moins absorbé par les parois des conduites .cette absorption tient compte de la pression du gaz ,de la température et de la nature du métal.par expérience il a été constaté que tous les odorisants sont plus ou moins absorbé par les sols .le gaz odorisé s'échappant d'une conduite enterrée peut abandonner son

Des réglementations et des normes de sécurité

principe odorant au cours du cheminement qui dépend des différents types de sol que traverse l'odorisant .en effet ,le sol sec absorbe le T.H.T , par contre le sol humide réduit considérablement l'effet absorbant .

RISQUES DU T.H.T

Le tétrahydrothiophène (T.H.T) présente des risques pour l'homme et l'environnement :

1/ pour l'homme

Le tétrahydrothiophène (t.h.t) est nocif par inhalation et par ingestion.il est aussi irritant (rougeur et douleur) et congestive pour les yeux et les poumons ou il peut causer des œdèmes par réception orale .l'exposition prolongée à forte concentration de t.h.t risque de provoquer des maux de tête somnolence, des nausées, des troubles de l'équilibre et des palpitations.

Le tétrahydrothiophène (t.h.t) peut irriter la peau et les muqueuses et ses vapeurs à forte concentration peuvent entraîner des troubles (bourdonnements d'oreille, insensibilité de l'odorat, mal de gorges toux) qui peuvent conduire à une réduction de l'odorant donc du risque.

2/pour l'environnement

Le tétrahydrothiophène (t.h.t) est liquide inflammable de première catégorie (température d'ébullition supérieur à 35°C et point éclair à 55).il se décompose sous l'effet thermique en produits inflammables et toxiques d'hydrogène sulfuré et à des températures supérieures à 640°C il se décompose en oxyde de soufre et oxyde de carbone.

Le tétrahydrothiophène (t.h.t) est importé dans des fûts de 50 l. le taux de remplissage est calculé de façon à laisser un espace libre de 3% à la température de 50°C correspondant en général à un taux de 5% à la température ambiante.

Les matériaux constituant l'emballage sont en acier spécial, éviter les chocs des fûts et interdire leur utilisation comme accessoires pour des opérations de calage, de levage ou autre.

Interdire l'utilisation des fûts pour le stockage de tout produit autre que **t.h.t**.

Le stockage des fûts de t.h.t

Des réglementations et des normes de sécurité

Le **tétrahydrothiophène (t.h.t)** est susceptible d'engendrer des nuisances dans les locaux situés à proximité des stations d'odorisation, il est recommandé d'éviter la mise à l'atmosphère de l'odorisant .il doit être stocké dans des récipients résistants et dans des abris.

Les futs contenant de **t.h.t** doivent être stockés dans un endroit frais, sec et de préférence aéré conformément à la réglementation en vigueur .leur fermeture doit être parfaitement hermétique.

Ils doivent être protégés du rayonnement solaire direct, la tension, la vapeur du **t.h.t** augmentant rapidement avec la température (voir diagramme tension de vapeur du **t.h.t** en annexe 2)

Dans le cas ou les futs ont été exposés à la chaleur, il convient de les refroidir avant de les ouvrir de façon à prévenir une projection extérieure de l'odorisant

1/lieu de stockage

Par stockage à l'air libre, on entend la disposition des installations et des stocks à l'extérieur des bâtiments et au-dessus de sol .aussi on insistera pour la protection contre les détériorations mécaniques, sur les panneaux d'avertissement et les installations d'extinction avec la mention portée en rouge sur une plaque de couleur jaune **t.h.t** produit dangereux et inflammable.

Si l'on estime que le risque lié à une installation est inadmissible, il est possible, en fonction des cas de prendre à titre supplémentaire une ou plusieurs des mesures suivantes :

- Mesures architecturales concernant le hangar avec la possibilité de construction d'un mur protecteur
- Limitation de la capacité des futs à un volume maximal
- Stockage régulier et séparé par des allées pour le déplacement.
- Dispositif d'arrosage fixe par le biais d'un pressostat, d'un sprinkler, d'un détecteur incendie ou encore manuellement à partir du réseau incendié.
- Le débit d'eau doit être suffisant, est doit être au moins égal à 3 litres/min/m² de la surface totale du réservoir .ce débit peut être augmenté à 7 litres par minute et m² de la surface totale du réservoir avec déclenchement automatique et imprégnation de la partie supérieure des futs .le dispositif d'arrosage doit chaque durant les périodes de chaleur intenses chaque année et faire l'objet d'une maintenance et être soumis à un essai de fonctionnement.

Des réglementations et des normes de sécurité

- Détecteurs d'odeur déclenchant l'alarme et des mesures d'urgence appropriées à prendre .les endroits pouvant être retenus pour la mise en phase d'installations de stockage de produit **t.h.t** exigent des précautions spéciales, propres à garantir une sécurité égale, à savoir aération .on veillera,
- Les futs pleins ne doivent pas être entreposés avec d'autres matières solides facilement combustibles ou inflammables grâce à des moyens de mesures constructives ou techniques appropriées à ce que des écoulements occasionnels de **t.h.t** ne puissent avoir lieu et s'accumuler sous les réservoirs.
- Les futs vides doivent également être entreposés à l'écart des futs peins, fermés et leur stockage doit respecter les mêmes mesures préventives que pour les réservoirs pleins .ils seront par la suite écrasés avant leur enlèvement par l'entreprise de récupération.
- Les futs non étanches doivent être vidés d'urgence et traités par de l'eau de javel concentrée afin d'éviter les émanations du produit odorisant.

2/distance de sécurité

Les hangars de stockage et installations de **t.h.t** doivent être implantées à une distance suffisante de tout objet avoisinant pouvant créer des étincelles.les distances de sécurité sont appréciées en fonction du degré de risque dû à la proximité des objets avoisinants, ainsi que type et de la grandeur du hangar de stockage et de l'installation de **t.h.t** entre tous les objets avoisinants et la paroi du réservoir doit être d'au moins 5m.

1. Pour les quantités inférieures ou égales à 400 l le dépôt est non classé et ne nécessite pas de déclaration.
2. Pour les quantités allant jusqu'à 3000 l en aérien et 60 000 l en souterrain le dépôt doit être déclaré par ailleurs en aérien, la paroi extérieure soit au moins incombustible et ne présente pas d'ouvertures dans la zone de stockage ,la distances de sécurité séparant les installations de t.h.t de la voie piépique (jusqu'au bord de la route) est de 5 m et 10 m des lignes à haute tension,15m des voies ferrées jusqu'à l'axe de la voie principale ,10 m des voies secondaires et raccordement ,5 m des voies particulières,10m des colonnes de distribution d'autres carburants liquides .
3. Comme points de mesure, on prend les limites extérieures de l'installation comportant des futs de t.h.t

Des réglementations et des normes de sécurité

4. Si un dépôt comprend plusieurs futs, les distances entre chaque réservoir sont déterminées en fonction des exigences d'accessibilité.
5. Lorsque les quantités stockées sont particulièrement importantes, on interprétera par analogie les valeurs indicatives pour déterminer les distances de sécurité.

3/possibilités d'accès

Les stockages de futs de **t.h.t** les installations et appareillages ,doivent être disposés et équipés de façon à être bien accessibles, non seulement pour l'exploitation ,la surveillance et les travaux de révision, mais aussi pour la lutte contre l'incendie.

4/murs pare feu

Les distances de sécurité entre les hangars de stockage, les installations d'odorisation et des objets voisins peuvent être réduites par des murs pare-feu. La construction de murs pare-feu permet, à condition que la fonction protectrice demeure assurée, de diminuer les distances de sécurité (surface tangentielle) .les murs pare-feu doivent satisfaire aux exigences de sécurité en les érigeant de façon à ne pas entraver l'aération naturelle.

5/panneaux d'extinction

Les risques d'incendie et d'explosion, de même que l'interdiction de fumer, doivent être signalés par des panneaux bien visibles.

6/installation d'extinction

Lors du stockage, ainsi que lors des opérations de transvasement et de remplissage, on installera en nombre suffisant et aux endroits adéquats des moyens d'extinction, tels que : extincteurs manuels ou mobiles de capacités importantes.

7/accès interdit

Par des mesures judicieuses, hangar et clôture autour du stockage et des installations d'odorisation et du réservoir, la robinetterie du réservoir et le réservoir lui-même doivent être protégés contre toute intervention non autorisée .Afin de permettre une intervention rapide et sûre des services de sécurité en cas d'accident, il est conseillé à l-exploitant de s'organiser au préalable avec ces derniers, par exemple en déposant une clé de l'installation chez les sapeurs-pompier.

8/refroidissement des futs

Des réglementations et des normes de sécurité

Les futs pleins placés dans des aires de stockage à l'air libre doivent pouvoir être refroidis efficacement en cas de risque de surchauffe dû à la chaleur ou à un incendie, par une installation équipée d'un arrosage fixe ou à partir d'un réseau d'incendie .L'arrosage doit être suffisant et doit pouvoir être actionnée automatiquement par un dispositif fixe par le biais d'un pressostat, d'un sprinkler, d'un détecteur incendie ou encore manuellement à partir du réseau incendie.

Le débit d'eau doit être suffisant, est doit être au moins égal à 3 litres/min/m² de la surface totale du réservoir. Ce débit peut être augmenté à 7 litres par minute et m² de la surface totale du réservoir avec déclenchement automatique et imprégnation de la partie supérieurs des futs .Le dispositif d'arrosage doit chaque durant les périodes de chaleur intenses chaque année et faire l'objet d'une maintenance et être soumis à un essai de fonctionnement.

9/protection contre les explosions

Dans les installations de stockage ou **t.h.t**, ou d'odorisation, on doit prendre les mesures de protection nécessaire contre les explosions .Pour l'appréciation des zones exposées au danger d'explosion, on se basera sur le feuillet d'information « Prévention des explosions – Prescriptions minimales, Zones ».Dans les secteurs exposés au danger d'explosion, il faut éviter toute source d'ignition, ou prendre des mesures propres à exclure tout risque d'inflammation. Les appareils et les systèmes de sécurité (équipement de travail, moyens d'exploitation électrique, etc.)Doivent respecter au minimum la catégorie d'appareils, sur la base de la répartition en zones, selon l'Ordonnance sur les Appareils et les Systèmes de Protection Destinés à Etre Utilisés en Atmosphère Explosible (OSPEX).

Lors des opérations de transvasement et de remplissage, toutes les parties de l'installation en contact avec le t.h.t et conductrices de l'électricité, seront reliées les unes aux autres et mises à la terre.

10/Protection contre la foudre

Les décharges électriques doivent pouvoir être dérivées avec précision afin que ne se produise aucune décharge de courant dans les zones-explosives et aucune surtension créée par réseau électrique ou la foudre dans les locaux .L'objectif de protection est atteint lorsque dans le cas de futs à l'air libre ,les conduites d'alimentation en eau du dispositif d'arrosage sont conductrices de façon ininterrompue en tenant compte de la protection contre la corrosion

Des réglementations et des normes de sécurité

pour le réseau réalisé tout autour de l'installation ,et qu'il y ait une liaison électrique équipotentielle du hangar avec les conduites.

1/Instructions de service et d'entretien

Quiconque exploite ou entretient des installations de **t.h.t** doit veiller à ce que la sécurité soit garantie. Les instructions de service nécessaire à cet effet doivent être disponibles dans les deux langues en arabe et français.

Transport DES FUTS DE T.H.T

1/AUTORISATION RELATIVE AU TRANSPORT

Les futs destinés au transport doivent satisfaire aux Autorisations et Directives de Produits Dangereux et sont soumis aux Règles Définies par le Décret N°90-79 du 27 Février 1990 portant Réglementation du Transport de Matières Dangereuses à Autorisation ou à Déclaration suivant la Gravité des Dangers ou des inconvénients que l'autorisation de transport de marchandises dangereuses par route délivrée par la Direction des Transport de la wilaya.

2/Identification du produit

Le transport des futs de T.H.T par route en raison du danger qu'il présente, doit être identifié et une signalisation spécifique est établie. L'étiquetage du T.H.T contient les informations suivantes :

- Produit inflammable : classe 3
- Produit dangereux (F, Xn, R : 20/21/22-36/38, S : 2-16-23-36/37)
- Numéro d'identification de la matière : Code matière (N°ONU : 2412)
- Numéro d'identification du danger : Code danger N°33
- N°ICSC :0677(International Chemical Safety cards)

Pour l'interprétation du code de danger sur panneau de signalisation voir **Annexe n°3**.

3/transport des futs de la région vers les districts

Les futs de **T.H.T** seront transportés de la Région vers les Districts sous escorte par les Services de Sécurité ou la SPAS dans un conteneur bien fermé .Toutes les règles de sécurité doivent être respectées à la lettre. Les futs seront protégés par des anneaux ou des collerettes par paquet de quatre ou six futs **Le Technicien de Sécurité** accompagnera le convoi et

Des réglementations et des normes de sécurité

veillera à ce que les futs ne se détachent, ni basculent .Aussi il sera muni de son équipement individuel

de sécurité et d'une quantité d'eau de javel en cas d'incident pouvant survenir au cours de transport et en cas de déversement du produit. En cas d'incident il devra informer les Services de la wilaya (**Délégation à la sécurité et la Protection Civile**) .Le camion qui transportera le conteneur doit porter à l'arrière le triangle signalisation de danger du produit explosif et inflammable .Le Chef de District réceptionnera les futs de **T.H.T** et visera sur un document qui lui sera remis par le Technicien en Sécurité concernant l'état des futs .Une copie du document lui sera remise.

4/transport des futs des District vers les postes détente

Les futs de **T.H.T** pour le remplissage des réservoirs seront transportés des districts vers les postes de Distribution Publique de Gaz avec le respect des mêmes règles que ces de la région vers les District. Après remplissage des réservoirs de **T.H.T**, les futs seront ramenés vers les District vides avec toute la quantité du produit odorisant utilisée .Aucun fut ne doit contenir la moindre quantité du produit et aucune goûte ne doit être déversée sur le sol .Les chefs de district doivent transmettre à la Région les postes DP concernés par le remplissage des réservoirs, les quantités ainsi que la date.

2/transport des futs vides des districts vers la région

Les futs vides ramenés des districts vers la Région doivent obligatoirement avoir leurs bouchons bien fermés et être attachés par paquet de quatre a six afin d'éviter leur chute ou leur basculement .un agent des districts accompagnera le chauffeur.

3/traitement des futs vides au niveau de la région

Arrivé sur les lieux le Technicien en Sécurité s'assurera avant la deuxième opération de traitement des futs, de l'absence d'odeur .il procédera ensuite avec des manœuvres à la deuxième opération de traitement en ôtant les bouchons en les plongeant une deuxième fois dans une citerne pleine d'eau de javel concentrée à 48° pour permettre aux futs de se remplir d'une quantité de cinq litres au minimum .le manœuvre procédera ensuite à la fermeture du fut et agitera le fut durant cinq à dix minutes environ pour que le fut soit lavée correctement .après il revidera la quantité d'eau de javel dans la citerne ,et s'assurera par l'odorat l'absence d'odeur de T.H.T. l'opération terminée, remettre les bouchons et poser les futs dans un lieu à

Des réglementations et des normes de sécurité

l'écart pour leurs écrasements et la préparation de leurs enlèvements par l'entreprise de récupération.

4/périodicité de traitement des futs vides

L'opération de traitement des futs devra être réalisée trimestriellement pour éviter leurs amoncellements .après traitement des futs au niveau des districts et en attendant leurs transferts vers la région, ils seront conservés au niveau du district ou au niveau d'un poste gaz gardienné par la spas afin d'éviter leurs vols et leurs utilisations.

MANIPULATION DU T.H.T

1/PROTECTION DU PERSONNEL

Le personnel chargé de la manipulation du **T.H.T** doit être informé et sensibilisé aux mesures spécifiques et aux risques liés au **T.H.T** ,à savoir l'interdiction formelle de contact avec la peau ,les yeux et l'inhalation de vapeur du produit ,et doit avoir un équipement de protection individuelle constitué de :

- Protection respiratoire : elle est assurée par un masque respiratoire à cartouche filtrante ou des appareils indépendants de l'atmosphère lorsque le personnel doit pénétrer dans un local ou la concentration des vapeurs risque d'être trop élevée et dans les opérations d'enlèvement ou de neutralisation de quantités importants de **T.H.T** répandues sur le sol .

- Protection des mains : elle est assurée par des gants en PVC ou en néoprène .le caoutchouc est à proscrire car il est détruit par le **T.H.T**.

- Protection des yeux elle est assurée par des lunettes protectrices de type antiacide.

- Protection de la peau et corps : elle est assurée par des vêtements de protection complètement fermés.une blouse en cuir est à ajouter sur les vêtements.

2/Précautions a prendre

❖ Mise en exploitation de l'installation

Avant la mise en exploitation, ou avant la mise en service suite à des transformations ou à des réparations, l'étanchéité de l'ensemble des installations doit toujours être vérifiée .les flexibles servant au transvasement et au remplissage seront soumis à des contrôles périodiques .on instruira le personnel nouveau et, périodiquement aussi le personnel ancien sur les dangers inhérents à la manipulation du T.H.T et sur les précautions qui s'imposent. On s'assurera

Des réglementations et des normes de sécurité

ensuite que ces précautions sont respectées .on mettra à disposition du personnel appelé à manipuler les futs des vêtements adéquats, des gants protecteurs et des lunettes de protection .l'emploi de ces moyens de protection personnel est à prescrire ainsi qu'à surveiller.

❖ Choix de flexibles

On ne se servira de flexible que pour les raccordements mobiles et découplables. Les flexibles doivent résister au T.H.T qu'au froid ou à la chaleur .on veillera en outre à ce qu'ils supportent la surpression de service admissible .les flexibles doivent satisfaire aux exigences de pression s'ils ont une pression d'éclatement de 20 bars au minimum

Contrôles d'étanchéité

Un contrôle d'étanchéité sera réalisé afin que l'on puisse vérifier, après remplissage l'étanchéité des robinets et des circuits.

Dispositifs de sécurité en cas de rupture de tubulure

Pour empêcher les fuites de T.H.T lors de l'éclatement ou de la rupture d'une tubulure souple, des dispositifs de sécurité appropriés doivent être installés.

Embouts

Les embouts des tubulures de transvasement doivent être fermés à l'aide de bouchons de fermeture, de brides ou de dispositifs équivalents.

Règles de sécurité à observer pour les agents en cas d'accident

Si des projections accidentelles sur la peau ou dans les yeux se produisent les premières mesures de secours à prendre sont :

- En cas d'inhalation : faire sortir la victime à l'air libre, lui fournir de l'oxygène ou lui assurer une respiration artificielle si nécessaire .consulter également un médecin.
- En cas de contact avec la peau : laver immédiatement en abondance avec de l'eau et du savon .on tout vêtement contaminé.
- En cas de contact avec les yeux : laver immédiatement à l'eau pendant une quinzaine de minutes au minimum .retirer les lentilles de contact .consulter un ophtalmologue.
- En cas d'ingestion du produit : éviter de faire vomir la victime .consulter en urgence un médecin.

Des réglementations et des normes de sécurité

- Les interdictions durant les opérations de manutention, de transvasement et traitement : pendant le travail ,il est formellement interdit de fumer ,de boire ou de manger

Annexe 6 réglementation

ANNEXE 1 : CARACTERISTIQUES PHYSIQUE

LE THT est un hydrocarbure aromatique saturé .il s'agit d'un liquide incolore.

Caractéristiques physiques de Tétra Hydro Thiophène.

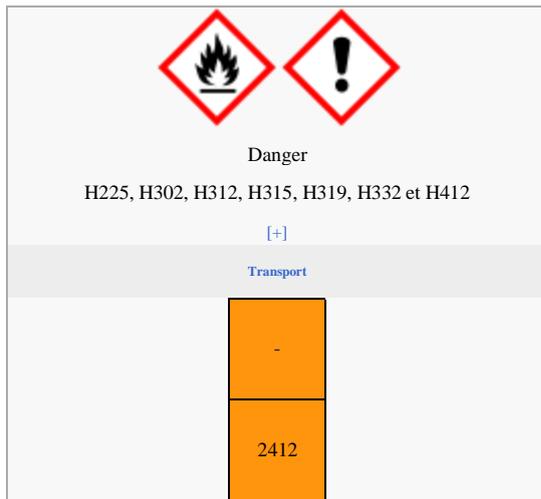
Masse moléculaire	88.2
densité	1,00
Viscosité à 20°C	1,042 cp
Poids moléculaire	88,17
Teneur en soufre	36,21%masse
Résistance à la température	ca. 530°C
Limite inférieure d'explosivité (LIE) dans l'air à20 ° et 760 mm Hg	1,1
Limite supérieure d'explosivité (LIS) dans l'air à20 ° et 760 mm Hg	12,1
Température d'auto inflammation Température de congélation	200°C -96.1°C
Teneur sature dans le gaz en g /m ³ pour une pression de 20 mbar	30 g 5°C et 104 g à 27°C 7g à5°C et 25g27°C
Solubilité dans l'eau : insoluble dans l'alcool : soluble : dans l'essence : soluble	
Tension de vapeur (et teneur dans le gaz)	Voir figure 1

Tétrahydrothiophène

Des réglementations et des normes de sécurité

	
Tétrahydrothiophène	
Identification	
Synonymes	THT Sulfure de tétraméthylène Thiolane Thiophane
No CAS	110-01-0
No ECHA	100.003.391
No CE	203-728-9
SMILES	[Afficher]
InChI	[Afficher]
Apparence	liquide incolore, d'odeur caractéristique ¹ .
Propriétés chimiques	
Formule	C ₄ H ₈ S [Isomères]
Masse molaire₃	88,171 ± 0,009 g/mol C 54,49 %, H 9,15 %, S 36,37 %,
Moment dipolaire	1,90 D ²
Diamètre moléculaire	0,539 nm ²
Propriétés physiques	
T° fusion	-96,2 °C ¹
T° ébullition	119 à 121 °C ¹
Solubilité	dans l'eau : nulle
Paramètre de solubilité δ	20,5 J ^{1/2} ·cm ^{-3/2} (25 °C) ²
Masse volumique	1,0 g·cm ⁻³
T° d'auto-inflammation	200 °C ¹
Point d'éclair	12 °C ¹
Limites d'explosivité dans l'air	1,1–12,3 % vol ¹
Point critique	358,85 °C ⁴
Thermochimie	
C p	[+]
Propriétés optiques	
Indice de réfraction	1,502 ²
Précautions	
SGH ₆	

Des réglementations et des normes de sécurité



Annexe 6 : réglementation

Annexe 1 réglementation algérienne

Arrêt du 27 mars 1977 portant sur le stockage des liquides inflammables

La loi N°83-03 du février 1983 relative à la protection de l'environnement elle a pour objet la mise en œuvre d'une politique nationale de protection de l'environnement tendant à la protection ,la restructuration et la valorisation des ressources naturelles ,la prévention et la lutte contre toute forme de pollution et nuisance ,et l'amélioration du cadre et la qualité de vie.

Article 35- les prescriptions des cas et conditions dans lesquels doit être interdite ou réglementée l'émission dans l'atmosphère de fumées, suies, poussières ou gaz toxiques, corrosifs, odorants ou radioactifs. Le transport des produits dangereux par voie terrestre, comporte des risques pour les agents, les tiers et l'environnement, il est aussi soumis aux règles défini au décret N°90-79 du 27 février 1990 portant réglementation du transport de matière dangereuses.

Le Décret exécutif N°90-79 du 27 février 1990 portant réglementation du transport de matières dangereuses .La législation algérienne encourage la protection de l'environnement et le transport des matières dangereuses, mais il n'y a pas une réglementation spécifique au THT du fait que c'est un produit dangereux.

La loi N°03-10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement, dans la cadre du développement durable.

Des réglementations et des normes de sécurité

Le Décret exécutif N°03-452 du 1^{er} décembre 2003 fixant les conditions particulières relatives au transport routier de matière dangereuses.

Annexe 4-2 Réglementation française

Le THT est produit inflammable et d'odeur nauséabonde, une installation d'odorisation doit répondre à une législation précise.

La loi N° 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement .cette loi précise que installations qui peuvent présenter des danger ou des inconvénients : soit pour la commodité du voisinage ,soit pour la santé ,la sécurité ,la salubrité publique ,soit pour l'agriculture ,soit pour la protection de la nature et de l'environnement , soit pour la conservation des sites ou des monuments,soit soumises par Décret à Autorisation ou à Déclaration suivant la gravité des dangers ou des inconvénients que peut présenter leur exploitation.

Le Décret N° 77-1133 du septembre 1977 pris pour l'application de loi du 19 juillet 1976 précisant dans ses articles 2 et 3 les modalités de demande d'autorisation et dans son article 25 celles correspondant à une déclaration.

❖ Fiche de sécurité

Elle doit comporter les éléments suivants :

DESIGNATION	PREVENTION
IDENTIFICATION DES DANGERS	Effet sur la santé et sur l'environnement
Premiers secours	Inhalation, contacts avec la peau et les yeux.
Mesures de lutte contre l'incendie	Moyens d'extinction et méthodes d'intervention
Mesure à prendre en cas de dispersion	Protection individuelle et méthodes de nettoyage
Manipulation et stockage	Mesures technique et précautions
Contrôle de l'exposition /protection	Mesures techniques et équipements sécurité
Stabilité et réactivité	Conditions et matières à éviter
Informations toxicologiques	Toxicité et effets locaux
Information écologiques	Persistance/dégradabilité et écotoxicité
Informations réglementaires	Méthodes d'élimination

Des réglementations et des normes de sécurité

Considération relatives	Directives, classement et étiquetage
-------------------------	--------------------------------------

❖ Emballage et étiquetage

L'odorisation sera expédié dans un emballage conforme à la réglementation sur le transport et le stockage des matières dangereuses. Il sera muni de l'inscription réglementaire suivante :

- Nom du produit
- Nom du fabricant
- Poids brut
- Poids net

L'odorisant sera transporté dans des tonnelets métalliques de caractéristiques suivant :

- Capacité 50 kg
- Tôle d'acier laminé à froid 10/10 mm
- Embout 11/16
- Poids 7,8 kg environ
- Tôle traitée avant revêtement
- Soudure par écrasement
- Deux joints de roulement et ondulations
- Bandes de fermeture tri-sure-filetage pas de gaz avec bouchons vissés en acier vernis et joints polyéthylène.
- Peinture extérieur bleu soutenu avec centrale entre joncs jaune moyen
- Revêtement intérieur formophénophile 2 couches Fi 12-2 CT
- Sérigraphie du dessus en blanc et jaune.

MANUEL DES EXIGENCES LEGAL APPLICABLE EN MATIERE D'ENVIRENNEMENT, SANTE ET SECURITE AU TRAVAIL

I-Sécurité des installations

1. Ordonnance n°76-4 du 20 février 1976, relative aux règles applicables en matière de sécurité contre les risques D'incendie et de panique et à la création de commissions de prévention et de protection civil ;
2. Décret exécutif n° 90-245 du 18 août 1990 portant réglementation des appareils à pression de gaz ;
3. Décret exécutif n° 90-246 du 18 août 1990 portant réglementation des appareils à pression de vapeur.

Des réglementations et des normes de sécurité

4. Décret exécutif n°10-331 du 23 Moharram 1432 correspondant au 29 décembre 2010 fixant les limites du périmètre de protection autour des installations et infrastructures de transport et de distribution d'hydrocarbures, d'électricité et de gaz.

II-Sécurité routière :

1. Loi n°01-14 du 19 août 2001, relative l'organisation, la sécurité et la police de la circulation routière ;

2. Décret exécutif n° 03-223 du 9 Rabie Ethani 1424 correspondant au 10 juin 2003 relatif à l'organisation du contrôle technique des véhicules automobiles et les modalités de son exercice ;

3. Loi 04-16 du 11/2004 Modifiant et complétant la loi n°01-14 du 19 Août 2001 relative à l'organisation, la sécurité et police de la circulation routière ;

4. Décret exécutif n° 04-381 du 15 Chaoual 1425 correspondant au 28 novembre 2004 fixant les règles de la

III- Circulation routière :

5. Ordonnance n° 09-03 du 29 Rajab 1430 correspondant au 22 juillet 2009 modifiant et complétant la loi n° 01-14 du 29 Joumada El Oula 1422 correspondant au 19 août 2001 relative à l'organisation, la sécurité et la police de la circulation routière.

IV- Substances dangereuses et explosives :

1. Décret exécutif N° 03-451 du 1er décembre 2003 portant définissant les règles de sécurité applicables aux activités portant sur les matières et produits chimiques dangereux ainsi que les récipients de gaz sous pression ;

V- Transport matière dangereuse :

1. Décret exécutif n° 03-452 du 1er décembre 2003 fixant les conditions particulières relatives au transport routier de matières dangereuses ;

2. Décret exécutif N° 05-08 du 8 janvier 2005 relatif aux prescriptions particulières applicables aux substances, produits ou préparations dangereuses en milieu de travail.

VI- Sécurité des travaux :

1. Arrêté interministériel du 09 juin 1997, fixant la liste des travaux où les travailleurs sont fortement exposés aux risques professionnels ;

2. Décret présidentiel n° 06-59 du 12 Moharram 1427 correspondant au 11 février 2006 portant ratification de la convention 155 concernant la sécurité, la santé des travailleurs et le milieu de travail, adoptée à Genève le 22 juin 1981 ;

VII-Installations classées :

Des réglementations et des normes de sécurité

1. Décret exécutif n° 06 – 198 du 31 mai 2006 définissant la réglementation applicable aux établissements classés pour la protection de l'environnement ;
2. Décret exécutif n° 07-144 du 19 mai 2007 fixant la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement ;
3. Décret exécutif n°07-145 du 2 Jomada El Oula 1428 correspondant au 19 mai 2007 déterminant le champ d'application, le contenu et les modalités d'approbation des études et des notices d'impact sur l'environnement.
4. Décret exécutif n°18-255 du 29 Moharram 1440 correspondant au 9 octobre 2018 modifiant et complétant le décret exécutif n°07-145 du 2Jomada El Oula 1428 correspondant au 19 mai 2007 ;
5. Décret exécutif n°19-241 du 8 Moharram 1441 correspondant au 8 septembre 2019 modifiant et complétant le décret exécutif n° 07-145 du 2 Jomada El Oula 1428 correspondant au 19 mai 2007 ;
6. Décret exécutif n° 22-167 du 18 Ramadhan 1443 correspondant au 19 avril 2022 modifiant et complétant le décret exécutif n° 06-198 du 4 Jomada El Oula 1427 correspondant au 31 mai 2006 définissant la réglementation applicable aux établissements classés pour la protection de l'environnement.

VIII- Environnement :

- Loi n° 03-10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable : Les modalités d'application de cette présente loi sont définies à travers les décrets suivants :
- Décret exécutif n° 06-02 du 7 janvier 2006 définissant les valeurs limites, les seuils d'alerte et les objectifs de qualité de l'air en cas de pollution atmosphérique ;
- Décret exécutif n°06-138 du 15 avril 2006 : réglementant l'émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides, ainsi que les conditions dans lesquelles s'exerce leur contrôle.
- Décret exécutif n° 06-104 du 28 février 2006 fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets spéciaux dangereux.
- Décret exécutif n° 05-495 du 26 décembre 2005 relatif à l'audit énergétique des établissements grands consommateurs d'énergie
- Arrêté du 4 avril 1972 relatif à la mesure du bruit produit par les véhicules automobiles et aux conditions imposées aux dispositifs dits « silencieux » transmettre

Des réglementations et des normes de sécurité

- Décret exécutif n°03-410 du 10 Ramadhan 1424 correspondant au 5 novembre 2003 fixant les seuils limites des émissions des fumées, des gaz toxiques et des bruits par les véhicules automobiles
- Loi n° 05-12 du 4 août 2005 relative à l'eau, les modalités d'application de cette présente loi sont définies à travers le décret suivant :
 - Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
 - Arrêté interministériel du 13 Safar 1437 correspondant au 25 novembre 2015 fixant la liste et la classification des matières et produits chimiques dangereux.
 - Décret exécutif n° 10-19 du 26 Moharram 1431 correspondant au 12 janvier 2010 modifiant et complétant le décret exécutif n° 03-451 du 7 Chaoual 1424 correspondant au 1er décembre 2003 définissant les règles de sécurité applicables aux activités portant sur les matières et produits chimiques dangereux ainsi qu'aux récipients de gaz sous pression.

IX-Effluent liquides :

1. Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

Des réglementations et des normes de sécurité

TETRAHYDROTHIOPHENE		ICSC: 0677 (mars 1998)	
Sulfure de tétraméthylène Thiolane Thiophane			
N° CAS: 110-01-0			
N° ONU: 2412			
N° CE : 203-728-9			
	DANGERS AIGUS	PREVENTION	LUTTE CONTRE L'INCENDIE
INCENDIE ET EXPLOSION	Très inflammable. Augmentation de la pression avec risque d'éclatement sous l'effet de la chaleur. Emission de fumées (ou de gaz) irritantes ou toxiques en cas d'incendie. Les mélanges air/vapeurs sont explosifs.	PAS de flammes nues, PAS d'étincelles et INTERDICTION de fumer. Système clos, ventilation, équipements électriques et éclairage protégés contre les explosions.	Utiliser de l'eau pulvérisée, de la mousse résistant aux alcools, de la poudre, du dioxyde de carbone. En cas d'incendie: maintenir les fûts, etc., à basse température en les arrosant d'eau.
	SYMPTOMES	PREVENTION	PREMIERS SECOURS
Inhalation	Maux de tête. Nausées. Vertiges. Palpitations.	Utiliser un système clos ou une ventilation.	Air frais, repos.
Peau		Gants de protection.	Rincer puis laver la peau à l'eau et au savon.
Yeux		Porter des lunettes de sécurité.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
Ingestion		Ne pas manger, boire ou fumer pendant le travail.	Rincer la bouche. Repos.
MESURES EN CAS DE DEVERSEMENT OU DE FUITE		Classification et étiquetage	
Protection individuelle: appareil filtrant de protection respiratoire contre les gaz et vapeurs		Selon les critères du SGH ONU	

Des réglementations et des normes de sécurité

<p>organiques, adapté à la concentration atmosphérique de la substance. Recueillir le liquide en cas de fuite dans des récipients hermétiques. Absorber le liquide restant avec du sable ou un absorbant inerte. Puis stocker et éliminer conformément à la réglementation locale. NE PAS rejeter à l'égout.</p>	<p>Transport Classification ONU Classe de danger ONU: 3; Groupe d'emballage ONU: II</p>		
<p style="text-align: center;">STOCKAGE</p>			
<p>A l'épreuve du feu. Tenir à l'écart des agents oxydants forts. Conserver au froid. Stocker dans une zone sans drain ou accès d'égout.</p>			
<p style="text-align: center;">EMBALLAGE</p>			
 Organisation internationale du Travail	 Organisation mondiale de la Santé	<p>Les informations originales en anglais ont été préparées par un groupe d'experts internationaux pour le compte de l'OIT et de l'OMS, avec le soutien financier de la Commission européenne. © OIT et OMS 2018</p>	 European Commission
TETRAHYDROTHIOPHENE		ICSC: 0677	
INFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES			
<p>Etat physique; apparence LIQUIDE INCOLORE, D'ODEUR CARACTERISTIQUE.</p> <p>Dangers physiques La vapeur est plus lourde que l'air et peut se propager au niveau du sol; inflammation à distance possible.</p> <p>Dangers chimiques Lors de sa combustion, il se forme des oxydes de soufre. Réagit avec les oxydants puissants tels que</p>	<p>Formule: C₄H₈S Masse moléculaire: 88.2 Point d'ébullition: 119-121°C Point de fusion: -96.2°C Densité relative (eau = 1): 1.0 Solubilité dans l'eau: insoluble Pression de vapeur, kPa à 25°C: 2.4 Densité de vapeur relative (air = 1): 3.05 Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1): 1.05</p>		

Des réglementations et des normes de sécurité

l'acide nitrique.	Point d'éclair: 12°C Température d'auto-inflammation: 200°C Limites d'explosivité, %vol dans l'air: 1.1-12.3 Coefficient de partage octanol/eau (log Pow): 1.8
EXPOSITION, EFFETS SUR LA SANTE	
Voies d'exposition La substance peut être absorbée dans l'organisme par inhalation de ses vapeurs et par ingestion.	Risque inhalatoire
Effets liés à une exposition de courte durée La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central.	Effets liés à une exposition prolongée ou répétée
Valeurs limites d'exposition professionnelle	
MAK: 180 mg/m ³ , 50 ppm; catégorie de limite de pic d'exposition: I(1); risque pendant la grossesse, groupe: C	
ENVIRONNEMENT	
NOTES	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES	
Classification européenne Symbole : F, Xn; R : 11-20/21/22-36/38-52/53; S : (2)-16-23-36/37-61	



Ni l'OIT, ni l'OMS, ni la Commission européenne ne peuvent être tenus responsables de la qualité ou de l'exactitude de la traduction, ou de l'usage qui pourrait être fait de ces informations.

© Version en français, INRS, 2018

Fiches internationales de sécurité chimique

TETRAHYDROTHIOPHENE

ICSC: 0677

D
O
N
N
E
E
S

I
M
P
O
R
T
A
N
T
E
S

ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE:
LIQUIDE INCOLORE, D'ODEUR CARACTERISTIQUE.

DANGERS PHYSIQUES:
La vapeur est plus lourde que l'air et peut se propager au niveau du sol; inflammation à distance possible.

DANGERS CHIMIQUES:
Lors de sa combustion, il se forme des fumées toxiques.
Réagit violemment avec les oxydants forts et l'acide nitrique.
Attaque le caoutchouc.

LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP):
Pas de TLV établie.

VOIES D'EXPOSITION:
La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation de ses vapeurs, à travers la peau et par ingestion.

RISQUE D'INHALATION:

EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE:
La vapeur est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central. L'observation médicale est conseillée.

EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES:
Un contact répété ou prolongé avec la peau peut causer une dermatite. Le liquide dégraisse la peau.

PROPRIETES PHYSIQUES

Point d'ébullition : 119°C
Point de fusion : -96°C
Densité relative (eau = 1) : 0.998

Densité de vapeur relative (air = 1) : 3.05
Point d'éclair : 13°C
Température d'auto-inflammation : 200°C

Des réglementations et des normes de sécurité

DONNEES ENVIRONNEMENTALES

Solubilité dans l'eau : Non miscible
Tension de vapeur à 25°C : 2.4 kPa

Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 1.1-12.1

La substance peut être dangereuse pour l'environnement; une attention particulière doit être accordée à l'eau.

NOTES

NE PAS utiliser à proximité d'un feu, d'une surface chaude ou pendant les opérations de soudage.

Code NFPA: H 3; F 3; R 0.

AUTRES INFORMATIONS

ICSC: 0677

TETRAHYDROTHIOPHENE

© PISSC, CEC, 1993

NOTICE LEGALE IMPORTANTE:

La CE de même que le PISSC ou toute personne agissant au nom de la CE ou du PISSC ne sauraient être tenues pour responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de ces informations. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.

Traduction autorisée de l'International Chemical Safety Card (ICSC), publié par l'UNEP/ILO/WHO dans le cadre de la coopération entre le PISSC et la CE. Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques - Commission Européenne, 1993.

Fiches internationales de sécurité chimique

TETRAHYDROTHIOPHENE

ICSC: 0677



TETRAHYDROTHIOPHENE
Sulfure de tétraméthylène
Thiolane
Thiophane

C₄H₈S
Masse moléculaire : 88.2
N° CAS : 110-01-0
N° RTECS : XN0370000
N° ICSC : 0677
N° ONU : 2412
N° CE : 613-087-00-0

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Très inflammable. L'échauffement cause une élévation de pression avec des risques d'explosion.	PAS de flammes nues, PAS d'étincelles et interdiction de fumer. PAS de contact avec les substances inflammables.	Mousse résistant aux alcools, poudre, dioxyde de carbone. Ne PAS utiliser à proximité d'un incendie ou d'une surface chaude, ou lors des opérations de soudage. Les pompiers devraient porter une tenue de

Des réglementations et des normes de sécurité

EXPLOSION	Les mélanges air/vapeur sont explosifs. Risques d'incendie et d'explosion au contact des agents oxydants et de l'acide nitrique.	Système en vase clos, ventilation, équipement électrique et éclairage protégés contre les explosions.	protection complète comprenant un appareil de respiration autonome. En cas d'incendie: maintenir les fûts, etc., à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE		EVITER LA FORMATION DE BROUILLARDS! OBSERVER UNE HYGIENE STRICTE!	
<input type="checkbox"/> INHALATION	Sensation de brûlure. Toux. Maux de tête. Nausées. Mal de gorge.	Système en vase clos et ventilation.	Air frais, repos. Respiration artificielle si nécessaire. Consulter un médecin.
<input type="checkbox"/> PEAU	PEUT ETRE ABSORBEE ! Peau sèche. Rougeur. Sensation de brûlure. (Suite, voir Inhalation).	Gants de protection. Vêtements de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer la peau abondamment à l'eau ou prendre une douche. Consulter un médecin.
<input type="checkbox"/> YEUX	Rougeur. Douleur.	Lunettes à coques, ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
<input type="checkbox"/> INGESTION	Douleurs abdominales. (Suite, voir Inhalation).	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.	Rincer la bouche. NE PAS faire vomir. Repos. Consulter un médecin.

DEVERSEMENTS & FUTES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Evacuer la zone dangereuse! Consulter un expert! Ventilation. Recueillir autant que possible dans des récipients hermétiques le liquide répandu. Absorber le liquide restant avec du sable ou avec un absorbant inerte et emporter en lieu sûr. NE PAS rejeter à l'égout. NE JAMAIS arroser le liquide au jet. (protection individuelle spéciale: tenue de protection complète comprenant un appareil de protection respiratoire autonome).	A l'épreuve du feu. Prévoir un dispositif pour contenir l'écoulement des résidus lors de l'extinction. Séparer des substances combustibles et des réducteurs, des oxydants forts, de l'acide nitrique. Conserver au froid.	Hermétique. Récipient incassable. Symbole F Symbole Xn R: 11-20/21/22-36/38 S: (2-)16-23-36/37 Classe de danger ONU: 3 Classe d'emballage ONU: II

VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS

ICSC: 0677

Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1993

CERTIFICAT DE CONTRÔLE - AJUSTAGE - CALIBRATION

MARQUE: SEWERIN
MODELE: EX-TEC OD4
NUMERO DE SERIE : 062 03 000301
DATE DE FABRICATION : 07/08
VERSION LOGICIEL : V.1.002

Procédure de référence : PS05PA0203

Bouteille de référence : 12.8mg/m THT FA 426774

- Valeur injectée : 12.8 mg Valeur lue 12.8 mg

Résultat : APPAREIL CONFORME

Client exploitant : STG ORAN

Etablie à Alger le : 04/10/2022

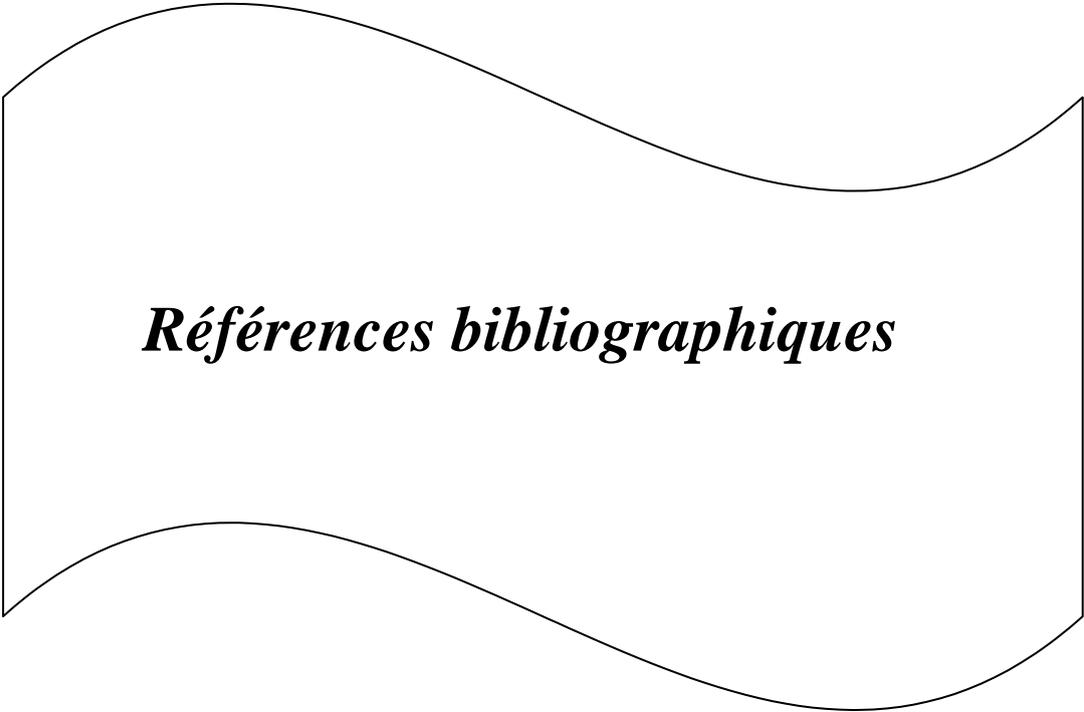
Technicien : Sbahi

Signature :



Certificat certifié conforme aux données du constructeur

Certificat d'ajustage N° 062 03 000301-04/10/2022



Références bibliographiques

Liste des références bibliographiques

- [1] Khemaissia, S., Benturki, A., Bendjeriou, F., Benyounes, H., & Berrached, A. Traitement des effluents uranifères par procédé d'adsorption sur le matériau zéolithe KLTL.
- [2] Park, E. D.; Lee, D.; Lee, H. C., Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream. Catal. Today FIELD Full Journal Title: Catalysis Today 2009, 139, (4), 280-290.
- [3] Echigo, M.; Shinke, N.; Takami, S.; Tabata, T., Performance of a natural gas fuel processor for residential PEFC system using a novel CO preferential oxidation catalyst. J. Power Sources FIELD Full Journal Title: Journal of Power Sources 2004, 132, (1-), 29-35.
- [4] NOUR, Zalfa. Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des matériaux nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques. 2011. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure de chimie.
- [5] Kim, Y. H.; Park, E.D.; Lee, H.C.; Lee, D.; Lee, K. H., Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. Catal. Today FIELD Full Journal Title: Catalysis Today 2009, 146, (1-2), 253-259.
- [6] Li, Z.; Mi, W.; Gong, J.; Lu, Z.; Xu, L.; Su, Q., CO removal by two-stage methanation for polymer electrolyte fuel cell. J. Nat. Gas Chem. FIELD Full Journal Title: Journal of Natural Gas Chemistry 2008, 17, (4), 359-364.
- [7] Majlan, E. H.; Daud, W. R. W.; Iyuke, S. E.; Mohamad, A.B.; Kadhum, A.A. H.; Mohammad, A.W.; Takriff, M.S.; Bahaman, N., Hydrogen purification using compact pressure swing adsorption system for fuel cell. Int. J. Hydrogen Energy FIELD Full Journal Title: International Journal of Hydrogen Energy 2009, 34, (6), 2771-2777.
- [8] Ghoufi, A.; Maurin, G., Hybrid Monte Carlo Simulations Combined with a Phase Mixture Model to Predict the Structural Transitions of a Porous Metal-Organic Framework Material upon Adsorption of Guest Molecules. J. Phys. Chem. C FIELD Full Journal Title: Journal of Physical Chemistry C 114, (14), 6496-6502.
- [9] Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Bell, R. G., Adsorption Mechanism of Carbon Dioxide in Faujasites: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Microcalorimetry Measurements. J. Phys. Chem. B 2005, 109, (33), 16084-16091.

- [10] Plant, D. F.; Maurin, G.; Deroche, I.; Llewellyn, P. L., Investigation of CO₂ adsorption in Faujasite systems: Grand Canonical Monte Carlo and molecular dynamics simulations based on a new derived Na⁺-CO₂ force field. *MicroporousMesoporous Mater.* 2007, 99, (1-2), 70-78.
- [11] Wells, B. A.; Chaffee, A. L., Modeling gas separation in metal-organic frameworks. *Adsorption FIELD Full Journal Title: Adsorption* 17, (1), 255-264.
- [12] Huang, Y.-f.; Ma, Z.-f.; Liu, X.-q.; Yao, H.-q., Monte Carlo simulation of CO₂ adsorption in FAU zeolites. *TianranqiHuagong FIELD Full Journal Title: TianranqiHuagong* 35, (5), 34-38.
- [13] Wang, H.; Qi, Y.; Liu, Y., Molecule simulation of CO₂/CH₄ adsorption and separation in activated carbons. *YingyongHuagong FIELD Full Journal Title:YingyongHuagong* 39, (9), 1366-1369.
- [14] Zhou, J.-p.; Xian, X.-f.; Li, X.-h.; Jiang, D.-y.; Jiang, Y.-d., Molecular simulations of the competitive adsorption of carbon dioxide/methane in slit-shape pores. *MeitanXuebao FIELD Full Journal Title: MeitanXuebao* 35, (9), 1512-1517.
- [15] Zhang, X.; Shao, X.; Wang, W.; Cao, D., Molecular modeling of selectivity of single-walled carbon nanotube and MCM-41 for separation of methane and carbon dioxide. *Sep.Purif.Technol.FIELD Full Journal Title: Separation and Purification Technology* 74, (3), 280-287.
- [16] Breck et Donald W. (1974). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*. John Wiley& Sons, New-York.
- [17] YAHIAOUI, N. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister, Université de TiziOuzou, 2012.
- [18] GENERAL SOURCES OF INFORMATION, U.S. Geological Survey Publication; *Zeolites in sedimentary rocks*. Ch. in *United States Mineral Resources*, Professional Paper 820, 1973.
- [19] BENSADDEK, SM. Conception d'électrode modifiée à base de zéolithe/nickel Application en hydrogénation électrocatalytique. Mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf-Oran, 2010.

- [20] Jha, Bhagwanjee, and DevendraNarain Singh. Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions. Vol. 78. Springer, 2016.
- [21] Scott, M.A., Kathleen, A.C., Dutta, P.K.: Handbook of zeolite science and technology. CRC Press, New York (2003). ISBN 0-8247-4020-3
- [22] Mineralogy Database. <http://www.webmineral.com>. Accessed 04 Sept 2015
- [23] Jha, B., Singh, D.N.: A review on synthesis, characterization and industrial application of fly ash zeolites. *J. Mater. Edu.* 33(1–2), 65–132 (2011)
- [24] Wang, J.: Thermodynamic dehydration and hydration in Natrolite and Analcyme. A thesis presented to the graduate school of the University of Florida in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science, University of Florida (2006)
- [25] Kumar, P., Mal, N., Oumi, Y., Yamanaa, K., Sanoc, T.: Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. *J. Mater. Chem.* 11, 3285–3290 (2001)
- [26] Inada, M., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J.: Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition. *Fuel* 84, 299–304 (2005)
- [27] Molina, A., Poole, C.: A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Miner. Eng.* 17, 167–173 (2004)
- [28] Berkgaut, V., Singer, A.: High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. *App. Clay. Sci.* 10, 369–378 (1996)
- [29] Chung, S.H., Kim, S.S., Nam, Y.M., Kim, S.M., Lee, B.J.: Synthesis and application of fly ash derived zeolites for pyrolysis of polyolefins. *J. Indus. Eng. Chem.* 9(2), 181–187 (2003)
- [30] Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez, A.E., Garcí'a-Sa´nchez, A., Cam, J., Ayora, C., Simon, M.: Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62, 171–180 (2006)
- [31] Zeng, R., Umana, J.C., Querol, X., Lopez, S.A., Plana, F., Zhuang, X.: Zeolite synthesis from a high Si-Al fly ash from east China. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 267–273 (2002)

- [32] Scott, J., Guang, D., Naeramitmarnsuk, K., Thabuot, M., Amal, R.: Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 63–69 (2001)
- [33] Elliot, A.D., Zhang, D.K.: Controlled release fertilizers, a value added product produced from fly ash. Cooperative research Centre for coal in sustainable development, Centre for fuels and energy, Curtin University of Technology, Australia. (2005). Accessed 04 Sept 2015
- [34] Gattardi, G.: Crystal chemistry of natural zeolites. *Pure Appl. Chem.* 58, 343–349 (1986)
- [35] Rayalu, S.S., Bansiwala, A.K., Meshram, S.U., Labhsetwar, N., Devotta, S.: Fly ash based zeolite analogues: versatile materials for energy and environment conservation. *Catalysis.Surveys. Asia.* 10(2), 74–88 (2006)
- [36] Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska, Z.J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., Ryczkowski, J.: Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micropor.Mesopor.Mater.* 87, 243–254 (2006)
- [37] Chung, S.H., Kim, S.S., Nam, Y.M., Kim, S.M., Lee, B.J.: Synthesis and application of fly ash derived zeolites for pyrolysis of polyolefins. *J. Indus. Eng. Chem.* 9(2), 181– 187 (2003)
- [38] Inada, M., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J.: Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition. *Fuel* 84, 299–304 (2005)
- [39] Tanaka, H., Fujii, A., Fujimoto, S., Tanaka, Y.: Microwave-assisted two-step process for the synthesis of a single-phase Na-A zeolite from coal fly ash. *Adv. Powder Technol.* 19, 83–94 (2008æ)
- [40] Jakubinek, M.B., Zhan, B.Z., White, M.A.: Temperature dependent thermal conductivity of powdered zeolite NaX. *Micropor.Mesopor.Mater.*103, 108 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.040>
- [41] Mishra, T., Tiwari, S.K.: Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash. *J. Hazard. Mater.* B137, 299–303 (2006)

- [42] Kim, W., Seung, H., Ahn, B.J.: Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash. *J. Indus. Eng. Chem.* 3(3), 185–190 (1997)
- [43] Zeolites. <http://www.encyclopedia.com>. Accessed 20 June 2012.
- [44] Kolay, P.K., Singh, D.N.: Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from a ash lagoon. *Cem. Conc. Res.* 31(4), 539–542 (2001)
- [45] Nugteren, H.W., Moreno, N., Sebastia, E., Querol, X.: Determination of the available Si and Al from coal fly ashes under alkaline conditions with the aim of synthesizing zeolites products. *International Ash Utilization Symposium*. Centre for Applied Energy Research, University of Kentucky. Paper No. 71 (2001)
- [46] Ph. Rocher (1995). *Mémento roches et minéraux industriels., Zéolithe naturelles* Rapport BRGM R38759.
- [47] HAY R.L. (1978) - Geologic occurrence of zeolites. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*; L.B. Sand and F.A. Mumpton eds., Pergamon Press, Oxford, pp. 135- 143.
- [48] Holmes D.A. 1994. Zeolites. In: Carr D.D. ed. *Industrial minerals and rocks*. 6th edition, pp.1129–1158. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado.
- [49] HAY R.L. (1995) - New developments in the geology of natural zeolites. *Natural Zeolites '93*, D.W. Ming and F.A. Mumpton eds., Brockport, pp. 3-13.
- [50] Querol, X., Moreno, N., Alastuey, A., Juan, R., Andres, J.M., Lopez-Soler, A., Ayora, C., Medinaceli, A., Valero, A.: Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. *Geologica.Acta.* 5(1), 49–57 (2007)
- [51] Wang, H., Pinnavaia, J.: MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. *Angewandte.Chemie. Inter. (Ed)* 45, 7603–7606 (2006)
- [52] Park, M., Choi, C.L., Lim, W.T., Kim, M.C., Choi, J., Heo, N.H.: Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials I; Zeolite formation in alkaline molten-salt system. *MicroporMesopor Mater* 37, 81–89 (2000)
- [53] Tanaka, H., Fujii, A.: Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process. *Adv. Powder Technol.* 20, 473–479 (2009)

- [54] Querol, X., Moreno, N., Uman, J.C., Juan, R., Hernandez, S., Fernandez, P.C., Ayora, C., Janssen, M., Garcia, J.M.J., Linares, S.A., Cazorla, A.D.: Application of zeolitic material synthesized from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 292–298 (2002)
- [55] Majchrzak, K.I., Nowak, W.: Application of model-free kinetics to the study of dehydration of fly ash-based zeolites. *Thermochim.Acta* 413, 23–29 (2004)
- [56] Kolay, P.K., Singh, D.N.: Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from a ash lagoon. *Cem. Conc. Res.* 31(4), 539–542 (2001)
- [57] Hollman, G.G., Steenbruggen, G., Janssen, J.M.: A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. *Fuel* 78, 1225–1230 (1999)
- [58] Wang, H., Pinnavaia, J.: MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. *Angewandte.Chemie. Inter. (Ed)* 45, 7603–7606 (2006)
- [59] Ueda, S., Murata, H., Koizumi, M., Nishimura, H.: Crystallization of mordenite from aqueous solutions. *Am. Miner.* 65, 1012–1019 (1980)
- [60] Zeng, R., Umana, J.C., Querol, X., Lopez, S.A., Plana, F., Zhuang, X.: Zeolite synthesis from a high Si-Al fly ash from east China. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 267–273 (2002)
- [61] Querol, X., Moreno, N., Uman, J.C., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Soler, A., Plana, F.: Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Inter. J. Coal. Geol.* 50, 413–423 (2002)
- [62] Rayalu, S., Meshram, S.U., Hasan, M.Z.: Highly crystalline faujasitic zeolites from fly ash. *J. Hazard. Mater.* B77, 123–131 (2000)
- [63] Sulaiman, S.K.: Preparation of synthetic zeolites from coal fly ash. *Solid.State. Sci. Technol.* 16(1), 107–113 (2008)
- [64] Davis, M.E., Lobo, R.F.: Zeolite and molecular sieve synthesis. *J. Mater. Chem.* 4, 756–768 (1992)
- [65] Beving, D.E., O'Neill, C.R., Yan, Y.: Hydrophilic and anti-microbial low silica zeolite LTL and high silica zeolite MFI hybrid coatings on aluminium alloys. *Micropor.Mesopor.Mater.* 108, 77–85 (2008)

- [66] Lee, S.H., Sakai, Daimon, M., Wang, W.K.: Characterization of fly ash directly collected from electrostatic precipitator. *Cem. Conc. Res.* 29, 1791–1797 (1999)
- [67] Wang, D.J., Tang, Y., Dong, A.G., Zhang, Y.H., Wang, Y.J.: Hollow cancrinite zeolite spheres in situ transformed from fly ash cenosphere. *Chin. Chem. Lett.* 14(12), 1299–1302 (2003)
- [68] Sand, L.B.: Zeolite synthesis and crystallization. *Pure Appl. Chem.* 52, 2105–2113 (1980)
- [69] Ma, W., Brown, P.W., Komarneni, S.: Characterization and cation exchange Properties of zeolites synthesized from fly ashes. *J. Mater. Res.* 13(1), 3–7 (1998)
- [70] Wu, D., Zhang, B., Yan, L., Kong, H., Wang, X.: Effect of some additives on synthesis of zeolite from coal fly ash. *Inter. J. Miner. Process.* 80(2–4), 266–272 (2006)
- [71] Inada, M., Tsujimoto, H., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J.: Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal Process. *Fuel* 84, 1482–1486 (2005)
- [72] Rios, C.A.R., Williams, C.D., Roberts, C.L.: A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. *Fuel* 88, 1403–1416 (2009)
- [73] Fazio, A.D., Brotzu, P., Ghiara, M.R., Fercia, M.L., Lonis, R., Sau, A.: Hydrothermal treatment at low temperature of Sardinian clinoptilolite bearing ignimbrites for increasing cation exchange capacity. *Periodico Di Mineralogia.* 77, 79–91 (2008)
- [74] Mortier, W.J.: Zeolite electronegativity related to physicochemical properties. *J. Catalysis.* 55, 138–145 (1978)
- [75] Fukui, K., Nishimoto, T., Takiguchi, M., Yoshida, H.: Effects of NaOH concentration on zeolite synthesis from fly ash with a hydrothermal treatment method. *KONA* 24, 183–191 (2006)
- [76] Derkowski, A., Franus, W., Waniak-Nowicka, H., Czimerova, A.: Textural properties vs. CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at room temperature.

- Inter. J. Miner. Process. 82, 57–68 (2006)[77] Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Alastuey, A., Fernandez, P.C., Janssen, J.M.: Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash. J. Environ. Eng. 127(11), 994–1002(2001)
- [78] Ojha, K., Pradhan, N.C., Samanta, A.N.: Zeolite from fly ash synthesis and characterization. Bull. Mater. Sci. 27(6), 555–564 (2004)
- [79] Jovanovic, V., Dondur, V., Damjonovic, L., Zakrzewska, J., Tomasevic, C.M.: Improved materials for environmental application: surfactant-modified zeolites. Mater. Sci. Forum 518, 223–228 (2006)
- [80] Fukui, K., Nishimoto, T., Takiguchi, M., Yoshida, H.: Effects of NaOH concentration on zeolite synthesis from fly ash with a hydrothermal treatment method. KONA 24, 183–191 (2006)
- [81] Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Alastuey, A., Fernandez, P.C., Janssen, J.M.: Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash. J. Environ. Eng. 127(11), 994–1002 (2001)
- [82] Houda, T. (2017). Elaboration et étude des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de PbS incorporées dans la zéolithe Y.
- [83] International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology Gold Book. 2014.
- [84] H. Marsh and F. Rodriguez-reinoso, Activated Carbon. 2006.
- [85] E. Alvarez, “Traitement de l’air par des matériaux hybrides de type MetalOrganicFrameworks,” Université Paris-Saclay et Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2016.
- [86] C. Sanchez, “Polymères de coordination organo-minéraux poreux Chimie des matériaux hybrides,” 2019. [Online]. Available: <https://www.college-de-france.fr/site/clement-sanchez/course-2019-02-13-16h30.htm>. [Accessed: 11-May-2019].
- [87] S. Kaskel, The Chemistry of Metal-Organic Frameworks Synthesis, Characterization, and Applications. 2016.
- [88] Y.-R. Lee, M.-S.Jang, H.-Y.Cho, H.-J.Kwon, S. Kim, and W.-S.Ahn, “ZIF-8: A comparison of synthesis methods,” Chem. Eng. J., vol. 271, pp. 276–280, Jul. 2015.

- [89] K. Y. Cho et al., "Synthesis of amine-functionalized ZIF-8 with 3-amino-1,2,4-triazole by postsynthetic modification for efficient CO₂-selective adsorbents and beyond," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 39, pp. 18912–18919, 2018.
- [90] S. Bhattacharjee, M. S. Jang, H. J. Kwon, and W. S. Ahn, "Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 18, no. 4, pp. 101–127, 2014.
- [91] M. Sánchez-Serratos, P. A. Bayliss, R. A. Peralta, E. González-Zamora, E. Lima, and I. A. Ibarra, "CO₂ capture in the presence of water vapour in MIL-53(Al)," *New J. Chem.*, vol. 40, no. 1, pp. 68–72, 2016.
- [92] L. Hamon et al., "Co-adsorption and separation of CO₂-CH₄ mixtures in the highly flexible MIL-53(Cr) MOF," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 47, pp. 17490–17499, 2009.
- [93] F. Salles et al., "Diffusion of binary CO₂/CH₄ mixtures in the MIL-47(V) and MIL-53(Cr) metal-organic framework type solids: A combination of neutron scattering measurements and molecular dynamics simulations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 21, pp. 11275–11284, 2013.
- [405] [413] : *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 2003
- * [427] Van Loon, R. *Analysis of Tetrahydrothiophene (THT) in Natural*
- [431] [432] *Gas Using Agilent 490 Micro GC*, Note d'application Agilent Technologies, numéro de publication 5990-8528EN, 2011.
- *[433] *the Literature of Heterocyclic Chemistry, Part VII: 1997–1999*
- L.I. Belen'kii, V.N. Gramenitskaya, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 2001
- [436] *CHEMICAL ABSTRACTS*, vol. 93, no. 13, 29 septembre 1980, page 600, abrégé no.131779d, Columbus, Ohio,
- [429] US; T.S. SUKHAREVA et al.: "Study of the mechanism of thiopene formation in the
- [450] presence of sulfide catalysts", E. Cohen de Lara, R. Kahn, et R. Seloudoux, "Effect of an electric field on a methane molecule. I. Infrared analysis of methane (CH₄–CD₄) adsorbed in NaA zeolite in the temperature range 150–20 K", *J. Chem. Phys*